

✓
✓
**WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA
W KOSZALINIE**

[Nr 9]

**ZESZYTY
NAUKOWE**

PRACE

INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

NR 3



3 IIM

KOSZALIN 1979

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA
W KOSZALINIE

PRACE
INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

KOSZALIN 1979

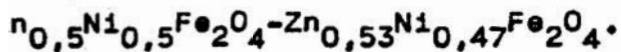
Zeszyt naukowy INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Wydano za zgodą Rektora WSInż. w Koszalinie

Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie
75-620 Koszalin, ul. Racławicka 15-17

.Kwiatkowski., A.Gilewicz
Wyższa Szkoła Inżynierska
Koszalinie

jawisko odparowania i kondensacji ferrytów cynkowo-niklowych:



Streszczenie

Wytworzono wypraski składające się z ferrytu cynkowo-niklowego składzie 95% $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /średnia wielkość ziarn około 0,5 μm , raz monokrystalicznych ziarn ferrytu $\text{Zn}_{0,53}\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_2\text{O}_4$ w ilości 5% /średnia wielkość ziarn około 30 μm / i prowadzone ich długotrwałe spiekanie w temperaturze 1573^oK. Stwierdzono w obszarach zamkniętych rozwarstwień występowanie sublimacji ferrytu. Po ochłodzeniu zaobserwowano kondensację par ferrytu na ścianach obszaru rozwarstwienia. Uprzywilejowanymi miejscami osadzania były krawędzie ziaren oraz płaszczyzny (111) monokryształów ferrytu. Zaobserwowano epitaksjalne oddziaływanie tych płaszczyzn na osadzający się z fazy gazowej ferryt.

Abstract.

The moulded pieces of zinc-nickel ferrites contained 95% of $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /average largeness of grains ~0,5 μm / and 5% monocrytaline of $\text{Zn}_{0,53}\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / average largeness of grains ~30 μm was produced. The durable sintering of each was carried over at temperature 1573^oK. The appearance of sublimation reaction of ferrite was confirmed. After cool down, the condensation of ferrite vapour on walls of ply separations was observed. Both the edges of grains and (111) planes of ferrite monocrytals are the privilege places of setting. The epitaxial interaction of mention planes on setting of ferrite vapour was observed too.

Содержание

Были изготовлены прессовки из цинково-никелевого феррита составом: 95% $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$ /средняя величина зерен около 0,5 $\mu\text{м}$ / и 5% монокристаллических зерен феррита $Zn_{0,53}Ni_{0,47}Fe_2O_4$ /средняя величина зерен около 30 $\mu\text{м}$ /, которые подвергались долговременному спеканию в темп. 1573°К.

Установлена сублимация феррита в поле закрытых расслоений. После охлаждения наблюдалась конденсация паров феррита на стенках поля расслоения. Привилегированными местами их осадков были грани зерен и плоскости (111) монокристаллов феррита. Замечено эпитаксиальное воздействие этих плоскостей на осаждающийся из газовой фазы феррит.

Wstęp.

Spiekaniu polikrystalicznych ziaren tworzyw ceramicznych oprócz mechanizmów dyfuzyjnych i płynięcia plastycznego może towarzyszyć proces przenoszenia masy poprzez fazę gazową.

Sublimacyjnym mechanizmem narastania warstw na podłożu krystalicznym zajmowali się Knudsen /1/ oraz Chariton i Semenov/2/ . Wg Knudsena /1/ kondensacja pary - strumienia molekularnego posiadającego gęstość ν zachodzi tylko przy temperaturze nie przekraczającej pewnej temperatury krytycznej T_{kryt} . Ta krytyczna temperatura w świetle wyników badań Charitona i Semenowa /2/ zależy od ν tak, że zawsze istnieje krytyczna gęstość strumienia

ν_{kryt} , przy której w określonej temperaturze T_{kryt} , zaczyna się kondensacja na danym podłożu. Temperatura krytyczna związana jest z gęstością krytyczną równaniem określonym na drodze eksperymentalnej:

$$\nu_{kryt.} = A \exp \frac{U_0 + \Delta U}{kT}$$

gdzie: A - stała zależna od okresu drgań adsorbowanego atomu i energii oddziaływania pojedynczego atomu z powierzchnią,

U_0 - energia adsorpcji,

ΔU - energia asocjacji podwójnych cząstek,

k - stała Boltzmana

T - temperatura bezwzględna

W myśl tej teorii do utworzenia pierwszych zarodków ferrytu konieczne są stosunkowo wysokie prężności par, natomiast dalszy wzrost nie wymaga już dużych ciśnień.

Struktura nowoutworzonej warstwy zależy od rodzaju podłoża na którym zachodzi kondensacja. Ustalono /3/, że dla podłoża amorficznych migracja adsorbowanych cząstek posiada własności izotropowe, to znaczy ruch cząstek w dowolnym kierunku jest równie prawdopodobny. W przypadku kondensacji par na podłożu krystalicznym w określonym przedziale temperatur ruch adsorbowanych cząstek jest ukierunkowany. Kierunki tego ruchu określone są polem powierzchniowym kryształu.

 ν^* - liczba atomów osiągająca jednostkę powierzchni w ciągu jednostki czasu.

Badania.

Do badań sporządzono tabletki o średnicy 15 mm i wysokości 6 mm składające się w swojej masie z 95% ferrytu cynkowo-niklowego o składzie $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$ /średnia wielkość ziaren tego ferrytu wynosiła około $0,5 \mu m$ /oraz z 5% monokrystalicznego ferrytu o składzie $Zn_{0,53}Ni_{0,47}Fe_2O_4$ /średnia wielkość monokryształów wynosiła około $30 \mu m$ /. Tabletki spiekano w temperaturze $1573^{\circ}K$ przez 70 godzin. Próbki do badań pobierano po 1 godz. wygrzewania a następnie do 70 godzin co 10 godzin /5/.

Podczas badań przełamów tabletek wykryto obszary rozwarstwione przedstawione schematycznie na rys. 1.



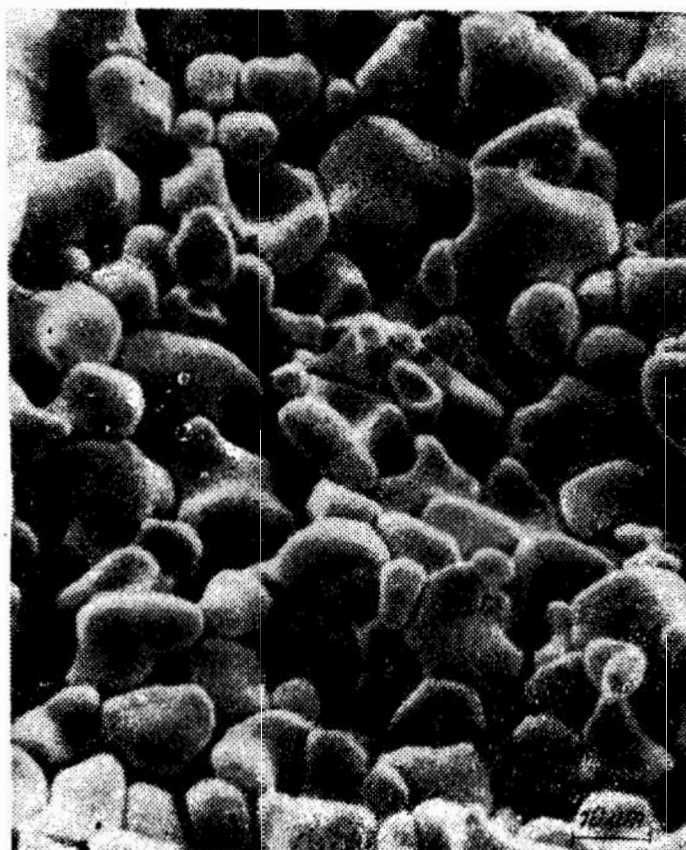
Rys.1. Puste przestrzenie /rozwarstwienia/ widoczne na przełomie badanych tabletek

a/ widok ogólny; b/ powiększony fragment przekroju rozwarstwienia:

b_1 - pusta przestrzeń, b_2 - monokryształ,

b_3 - ziarna ferrytu powstałe na skutek rozrostu drobnych ziaren w procesie spiekania.

Powierzchnia rozwarstwień próbek wygrzewanych do 10 godzin wykazuje teksturę i morfologię typową dla powierzchni spieku rys. 2. Obraz powierzchni rozwarstwień próbek wygrzewanych przez 10 godzin /rys.3/ wykazał, że cała powierzchnia obszaru rozwarstwienia a także widoczna płaszczyzna (111) monokryształu pokryta jest cienką, równomierną warstwą - rozerwaną w kilku miejscach prawdopodobnie przy sporządzaniu przełamów.

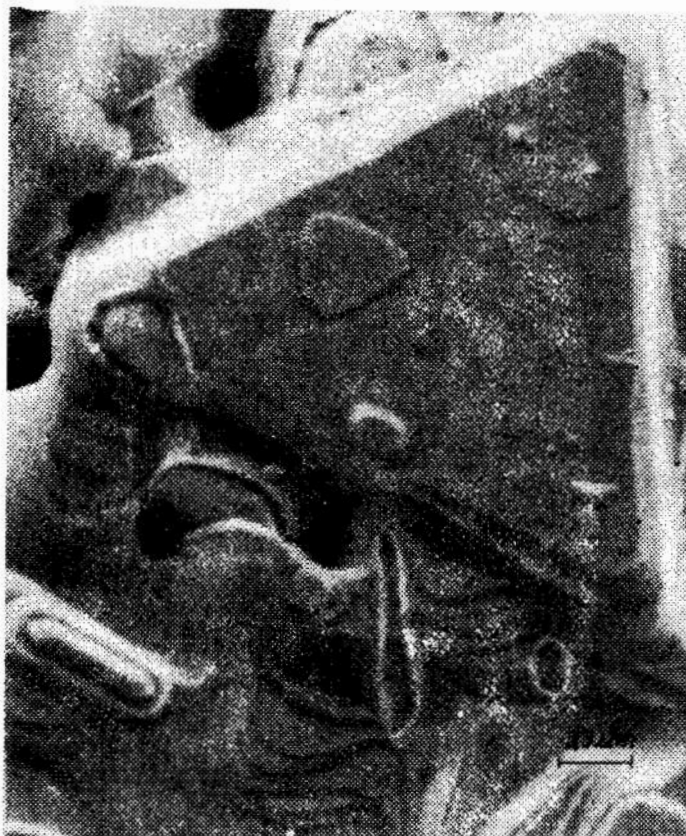


Rys. 2. Fragment powierzchni rozwarstwienia. Preparat wygrzewany przez 3 godziny w temperaturze 1573°K .
Pow. x 1000.

Na powierzchni monokryształu widoczne są płaskie narosty o orientacji krawędzi zgodnej z orientacją sieci krystalicznej płaszczyzny (111). Zarówno obraz powierzchni monokryształu jak i otaczających ziarn świadczy o ich sublimacyjnym pochodzeniu. Potwierdzają to również obrazy powierzchni z innych rozwarstwień pokazane na rys. 4 a i b.

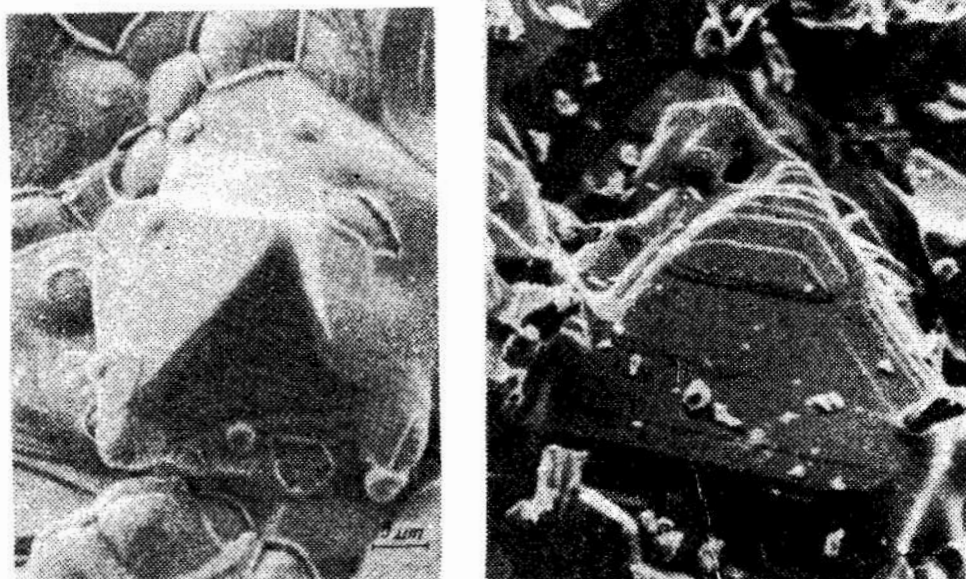
Obserwowany sublimacyjny mechanizm narastania warstw ferrytu z fazy gazowej na powierzchni monokryształu ferrytu o składzie $\text{Zn}_{0,53}\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_2\text{O}_4$ podporządkowany jest epitaksjalnemu oddziaływaniu płaszczyzny (111),

O sublimacyjnym mechanizmie przenoszenia masy ferrytu w zamkniętej pustej przestrzeni rozwarstwienia wewnątrz tabletki świadczą również zmiany pokroju niektórych monokryształów w obciążeniu rozwarstwienia. Jak wynika z badań Alijewa /4/ podczas trawienia oktaedrycznych kryształów magnetytu pojawiają się płaszczyzny (100)/rys. 5/.



Rys. 3. Fragment powierzchni w rozwarstwieniu tabletki.
Preparat wygrzewany przez 10 godzin w temperaturze
 1573°K . Pow. x 3000.

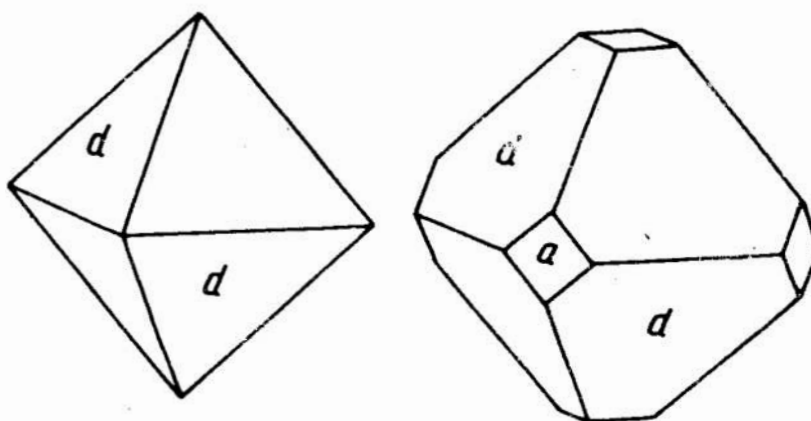
Na rys. 6 a i b pokazano fragmenty powierzchni wewnątrz rozwarstwienia z małymi monokryształami posiadającymi płaszczyzny (100). Obserwowane pojawienie się płaszczyzn (100) oraz znaczne zmniejszenie wymiarów ziarn monokryształów w stosunku do obserwowanych w preparacie wyjściowym świadczy o ich sublimacyjnej odbudowie.



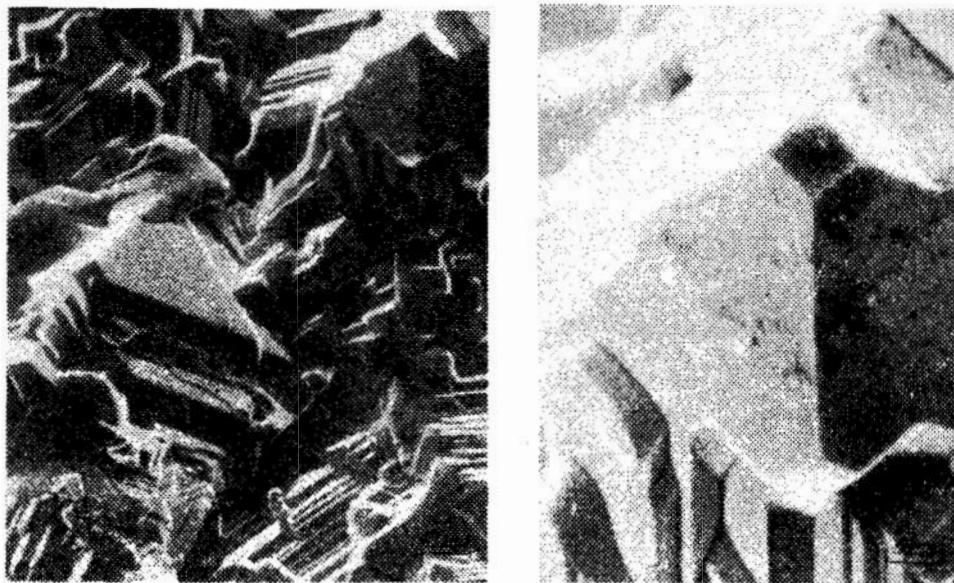
Rys. 4 a-b. Fragment powierzchni w obszarze rozwarstwień tabletek:

a/ po 10 godz. wygrzewania w temperaturze 1573°K .
Pow. x 2000

b/ po 70 godz. wygrzewania w temperaturze 1573°K .
Pow. x 2000.



Rys. 5. Ewolucyjne zmiany kryształów struktury regularnej o pokroju oktaedrycznym: płaszczyzny a (100) d (111).



Rys. 6a-b. Fragment powierzchni w obszarze rozwarstwienia tabletki po wygrzewaniu przez 70 godz. w temp. 1573°K .
a/ pow. x 1000; b/ pow. x 2000.

Wnioski.

Z przeprowadzonych badań wynika, że temperatura 1573°K w której spiekano badany ferryt cynkowo-nikłowy leży w pobliżu temperatury krytycznej sublimacji tego tworzywa. Nasycenie atmosfery parami ferrytu w zamkniętej przestrzeni rozwarstwienia wzrasta z czasem wygrzewania. Do 10 godz. wygrzewania w temperaturze 1573°K nie obserwowano kondensacji par ferrytu na ścianach badanych rozwarstwień natomiast po tym czasie widoczne jest wyraźne osadzenie się cienkiej warstwy ferrytu na całej powierzchni rozwarstwienia.

Wyniki badań pozwalają także wysnuć wniosek, że osiągnięcie wysokiej prężności par w obszarze zamkniętym rozwarstwienia zależy od czasu wygrzewania. Dla ferrytu cynkowo-nikłowego czas potrzebny dla osiągnięcia ciśnienia krytycznego aby mogła zajść kondensacja w temperaturze 1573°K wynosi około 10 godzin.

Obserwuje się szczególnie uprzywilejowane osadzanie na krawędziach ziarn i dobrze wykształconych płaszczyznach (111) monokryształów ferrytu rys. 3 i 4. Na płaszczyznach (111) narastanie sublimacyjnych warstw podporządkowane jest epitaksjalnemu oddziaływaniu podłoża. Jest to zgodne z opisywanym w literaturze /4/ zjawiskiem, o szczególnym uprzywilejowaniu dla wzrostu płaszczyzn krytolograficznych gęsto obsadzonych elementami struktury.

Dla układu regularnego w którym krystalizuje badany ferryt cynkowo-niklowy najgęściej upakowaną jest płaszczyzna (111) i na niej ujawnia się też najintensywniejszy wzrost epitaksjalny narastającej z fazy gazowej warstwy ferrytu.

Literatura:

1. Knudsen M. Ann. Phys. 1916, 50, 472.
2. Chariton U.B. Semenov N.N., Z. Phys. 1924, 25, 287.
3. Pałatnik L.S., Papirow I.I., Orientirowannaja krystallizacija, "Metallurgja" Moskwa 1964.
4. Alijew R.M., Rost Kristałow, Moskwa 1967.
5. Gilewicz A., Badanie wpływu oddziaływania monokrystalicznego homogenego zarodka na spiekanie polikrystalicznego ferrytu cynkowo-niklowego. Praca magisterska IIM Koszulin 1978.

Z.Cybulski, B.Goluch., W.Gulbiński,
W.Sienicki, E.Szypowska
Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

Współczynnik dyfuzyjności termicznej niektórych trój- i cztero-
składnikowych siarczków i selenków metali przejściowych.

Streszczenie.

Praca zawiera wyniki pomiarów współczynnika dyfuzyjności termicznej polikrystalicznych związków: $TlW_2S_4/Se_4/$, $TlW_2XS_5/Se_5/$ gdzie $X = La, Ce, Er$. Pomiary wykonano metodą impulsową w temperaturze $23^{\circ}C$.

Abstract.

The paper contains results of measurements of coefficient of thermal diffusivity in polycrystalline: $TlW_2S_4/Se_4/$, $TlW_2XS_5/Se_5/$, / $X = La, Ce, Er$ /. Measurements were carried out by flash method at temperature $23^{\circ}C$.

Содержание

В работе представлены результаты измерений коэффициента теплопроводности поликристаллических соединений: $TlW_2S_4/Se_4/$, $TlW_2XS_5/Se_5/$, / $X = La, Ce, Er$ /. Измерения проведены импульсным методом в температуре $+23^{\circ}C$.

Wstęp.

Przewodnictwo ciepłe jako jeden z głównych parametrów fizycznych, od dłuższego czasu znajduje się w centrum uwagi badaczy, co spowodowało opracowanie i przetestowanie wielu metod jego pomiaru.

Rozkład temperatury w dowolnym punkcie ciała przewodzącego ciepło opisuje równanie różniczkowe Fouriera:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c_w \cdot \gamma} \cdot \nabla^2 T \quad /1/$$

gdzie: k - współczynnik przewodnictwa cieplnego,

c_w - ciepło właściwe,

γ - gęstość

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

Czynnik $\frac{k}{c_w \cdot \gamma}$ nazywany jest współczynnikiem dyfuzyjności termicznej:

$$D = \frac{k}{c_w \cdot \gamma} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad /2/$$

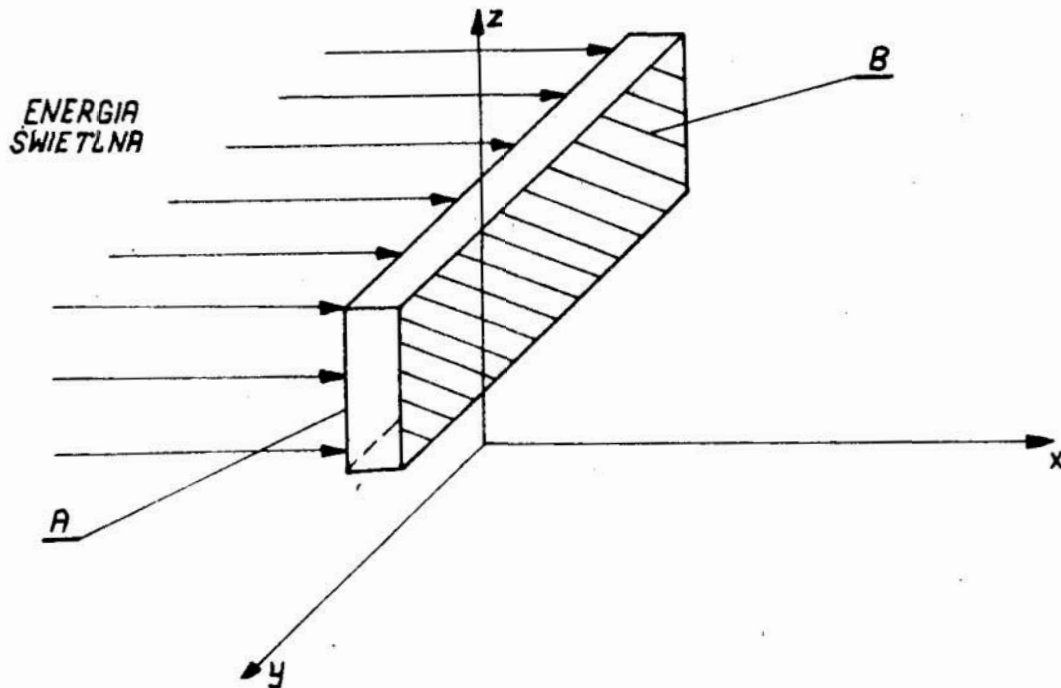
Jest on miarą szybkości rozprzestrzeniania się zaburzenia temperaturowego a więc stanowi informację o bezwładności cieplnej badanego ciała.

Pomiary współczynnika dyfuzyjności termicznej prowadzone są głównie metodami impulsowymi 1 + 7 . Metoda pomiaru polega na rejestracji czasu w jakim zaburzenie temperaturowe pokonuje jednostkowy odcinek drogi w objętości badanej próbki.

Model teoretyczny wyjaśniający zasadę metody impulsowej przedstawiono na rys. 1.

Jeżeli na powierzchnię A próbki /rys.1/ padnie impuls energii świetlnej to pewna jej część ulegnie zamianie na ciepło.

Powstanie więc na oświetlonej impulsie powierzchni, zaburzenie termiczne. Z uoływem czasu będzie się ono przemieszczać w kierunku x z prędkością zależną od własności fizycznych materiału próbki.



Rys. 1. Model teoretyczny wyjaśniający zasadę metody impulsowej.

Theoretical model for explain of flash method.

Charakter zmian temperatury powierzchni B ilustruje rys.2.

Rozkład temperatury w próbce wzdłuż osi x w funkcji czasu analizowano w szeregu prac [1] , [8] , [9] , [10] .

Do interpretacji wykresu z rys.2 wybrana została metoda opisana przez Parkera [1] i Tye [11] . Zgodnie z jej założeniami czas charakterystyczny t_x określa się jako punkt przecięcia osi x z prostą, do której interpolujemy wykres T/t .

Współczynnik dyfuzyjności termicznej obliczono z zależności [2] , [3] :

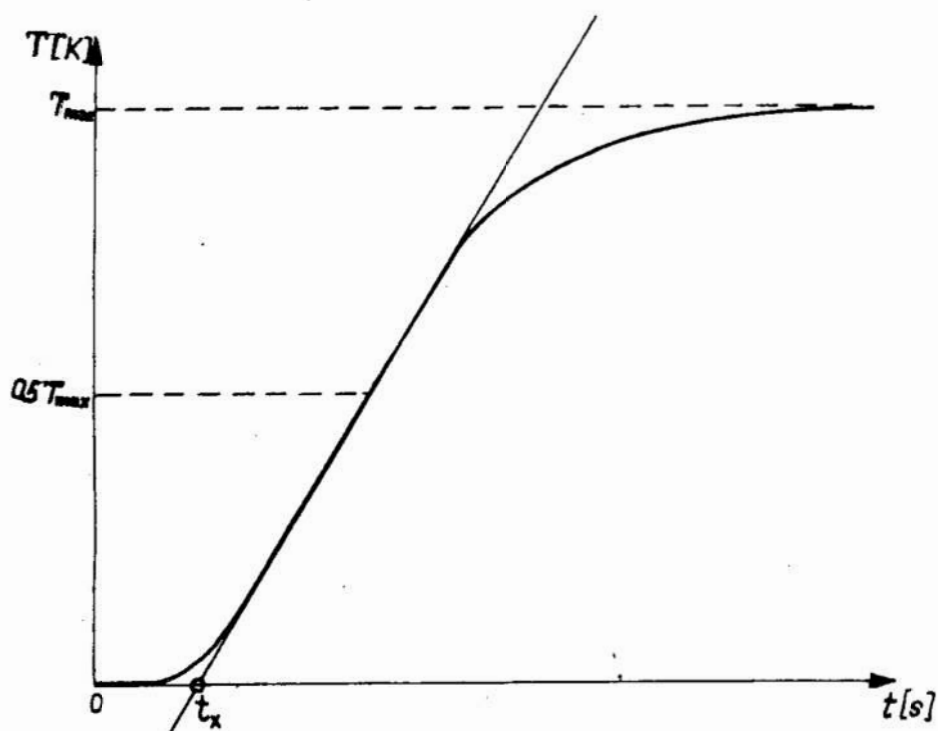
$$D = 0,48 \frac{l^2}{\pi^2 \cdot t_x}$$

/3/

gdzie l - długość próbki,

t_x - czas charakterystyczny.

Opis aparatury stosowanej do pomiaru metodą impulsową, oraz wyniki prób podali Cesnak [10] , Tye [11].



Rys.2. Bezwymiarowy wykres temperatury powierzchni B próbki.
Dimensionless graph of temperature of B surface of
sample.

stodyka i wyniki badań.

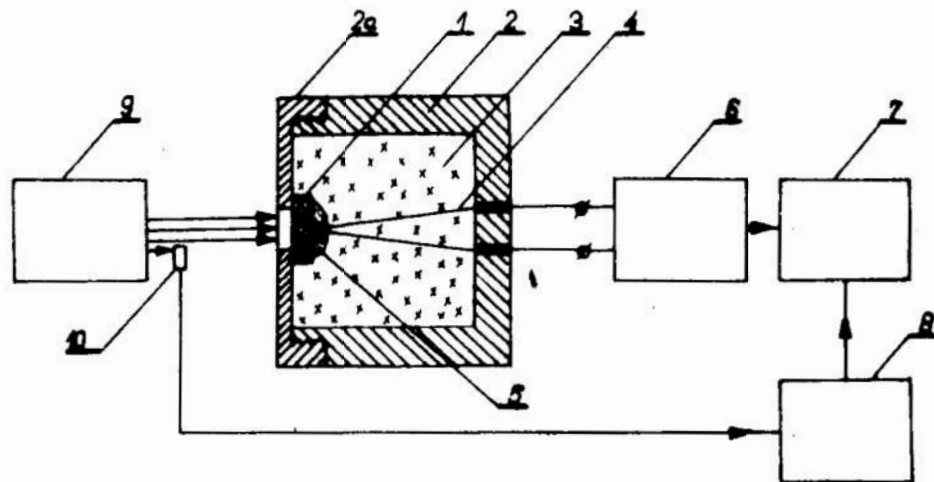
Związki stanowiące przedmiot badań syntetyzowane były w próżniowych ampułkach kwarcowych. Metoda ta jest szeroko stosowana przy syntezach związków wieloskładnikowych [13], [14], [15]. Materiałami wyjściowymi użytymi do syntezy były pierwiastki czyste [16], [17], [18]. Związki otrzymane w postaci drobnokrystalicznych proszków rozdrobniono, a następnie tabletkowano na prasie hydraulicznej, stosując nacisk 10^7 G/cm^2 . Otrzymane próbki miały kształt walców o średnicy 9,3 mm i grubości około 3 mm.

Przygotowanie próbek obejmowało:

- skorygowanie ewentualnych odchyłań od płaskorównoległości tabletek na drodze szlifowania i polerowania,
- usunięcie zanieczyszczeń po materiale ściernym i substancjach organicznych.

Do tak przygotowanych próbek dołączono termopary Cu - konstantan, używając do tego celu pasty srebrowej firmy Du Pont. Przed przymocowaniem termopar zmierzono grubość próbek z dokładnością 0,05 mm.

Pomiary współczynnika dyfuzyjności termicznej, przeprowadzono metodą impulsową, na aparaturze, której schemat blokowy przedstawiono na rys. 3. [12] .



Rys.3. Schemat blokowy aparatury do pomiaru współczynnika dyfuzyjności termicznej w temperaturze otoczenia.
Block diagram of apparatus for measuring coefficient of thermal diffusivity at room temperature.

- 1- próbka; 2 - komora teflonowa; 2a - przednia pokrywa komory;
- 3 - wypełniający materiał izolacyjny / polistyren piankowy/;
- 4 - termopara Cu - konstantan; 5 - pasta srebrowa;
- 6 - wzmacniacz typu V623 o wzmacnieniu $K = 10^6$;
- 7 - rejestrator Y /t/; 8 - układ znacznikujący/przerzutnik monostabilny/;
- 9 - lampa błyskowa typu FIL-11 o energii impulsu $P = 46J$ - czas trwania impulsu 2,5 ms.
- 10 - czujnik fotoelektryczny - fototranzystor krzemowy.

Pomiary współczynnika dyfuzyjności termicznej przeprowadzone zostały w temperaturze $23^{\circ}C$. Dla każdej z próbek wykonano po 5 pomiarów. W tabelicy 1 zestawione zostały wyniki poszczególnych pomiarów oraz średnie wartości współczynnika dla każdej z próbek badanych związków.

Współczynnik dyfuzyjności termicznej badanych związków.

Coefficient of thermal diffusivity of investigated compounds.

Tablica 1.

Związek	Pomiar					Wartość średnia $D = \frac{\sum_{i=1}^5 D_i}{5} \text{ cm}^2/\text{s}$
	1	2	3	4	5	
	$D_1 \cdot 10^{-3}$	$D_2 \cdot 10^{-3}$	$D_3 \cdot 10^{-3}$	$D_4 \cdot 10^{-3}$	$D_5 \cdot 10^{-3}$	
	[cm ² /s]					
TlW ₂ S ₄	8,82	9,16	8,91	8,84	9,01	8,94 · 10 ⁻³
TlW ₂ Se ₄	3,18	3,12	2,94	3,06	2,97	3,05 · 10 ⁻³
TlW ₂ LaS ₅	7,42	7,51	7,33	7,63	7,45	7,46 · 10 ⁻³
TlW ₂ LaSe ₅	4,50	4,60	4,60	4,50	4,50	4,55 · 10 ⁻³
TlW ₂ CeS ₅	6,64	6,58	6,49	6,55	6,61	6,57 · 10 ⁻³
TlW ₂ CeSe ₅	3,38	3,40	3,40	3,40	3,38	3,39 · 10 ⁻³
TlW ₂ ErS ₅	6,29	6,18	6,09	6,42	6,45	6,31 · 10 ⁻³
TlW ₂ ErSe ₅	5,04	5,18	5,15	5,33	5,13	5,16 · 10 ⁻³

Wartości współczynnika dyfuzyjności termicznej dla różnych materiałów w temperaturze otoczenia.

Coefficient of thermal diffusivity for different materials at room temperature.

Tablica 2.

Material	D [cm ² /s]	Material	D [cm ² /s]
1	2	3	4
Ge ^Δ	9 · 10 ⁻¹	TlW ₂ S ₄ [□]	8,9 · 10 ⁻³
Si ^Δ	3,7 · 10 ⁻¹	TlW ₂ Se ₄ [□]	3,0 · 10 ⁻³
Se ^Δ	1,5 · 10 ⁻²	TlW ₂ LaS ₅ [□]	7,4 · 10 ⁻³
PbS ^Δ	6,0 · 10 ⁻²	TlW ₂ LaSe ₅ [□]	4,5 · 10 ⁻³

1	2	3	4
Ceramika alundowa*	$3 \cdot 10^{-2}$	TlW_2CeS_5 □	$6,6 \cdot 10^{-3}$
		TlW_2CeSe_5 □	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Ceramika kordierytowa	$7 \cdot 10^{-3}$	TlW_2ErS_5 □	$6,3 \cdot 10^{-3}$
		TlW_2ErSe_5 □	$5,2 \cdot 10^{-3}$

△ - monokryształ

⊛ - spiek

□ - próbka proszkowa
prasowana na
zimno

Omówienie wyników i wniosków.

Wyniki uzyskane z pomiarów współczynnika dyfuzyjności termicznej porównano z jego wartościami dla innych, szeroko stosowanych materiałów półprzewodnikowych [19] i ceramicznych [12].

Dane zawarte w tabelicy 2 wskazują, że bezwładność termiczna badanych związków jest tego samego rzędu co ceramiki kordierytowej. Porównanie to ma charakter orientacyjny gdyż zestawione wartości współczynnika D zmierzone zostały na próbkach o różnej mikrostrukturze.

Ponadto z zestawienia w tabelicy 1 wynikają dwie prawidłowości:

- selenki charakteryzują się większą bezwładnością termiczną niż odpowiadające im siarczki,
- bezwładność termiczna w grupie siarczków rośnie ze wzrostem masy atomowej lantanowca.

W przypadku selenków nie da się ustalić takiej zależności.

Literatura:

1. Parker W.J., Jenkins R.J., J.Appl. Phys., 32, 1679/1961/
2. Cowan R.D., J.Appl. Phys., 34, 926 /1963/
3. Heckman R.C., J.Appl. Phys., 44, 1445 /1973/
4. Cape J.A., Lehman G.W., J.Appl. Phys., 34, 1909 /1963/
5. Taylor R.E., Cape J.A., Appl. Phys. Lett., 5, 212 /1964/
6. Larson K.B., Koyama K.J., J.Appl. Phys., 38, 465 /1967/
7. Krempasky J., Merenie terofizykałnych velicin, 175, Bratislava 1969.
8. Carslaw H.S., Jaeger J.C., Conduction of heat in solids, Moskwa 1964.
9. Cesnak L., Czech. J.Phys., 25A, 482 /1975/
10. Česnak L., Czech. J.Phys., 25A, 600 /1975/
11. Tye R.P., Thermal conductivity. 2 London 1969
12. Gilewicz A., Opracowanie stanowiska modelowego do pomiaru przewodnictwa cieplnego tworzyw ceramicznych, praca dyplomowa, WSInż. Koszalin 1976.
13. Vlasse M., Fournes L., Mat. Res. Bull., 11, 1527 /1976/
14. Shand W.A., J.Cryst. Growth, 5, 203/1969/
15. Suchow L., Stemple N.R. J. Elektrochem. Soc., 111, 191/1964/
16. Poltmann F.E., Versuche zur Darstellung und Strukturaufklärung ternärer Thalliumchalkogeinde, Hohenheim 1972.
17. Cybulski Z., Prace IIM WSInż. Koszalin 1, 12 /1976/
18. Cybulski Z., Siemicki W., Polish J. Chem., 3 /1978/
19. Ochotin A.U., Puzkarskij A.C., Tieplofiziczeskije swojstwa poluprowodnikov, Moskwa 1972.

J.Żmijan, J.Ignaciuk
Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

TEORIA MAGNONOWYCH STANÓW ZLOKALIZOWANYCH NA DYSŁOKACJACH
W FERROMAGNETYKU.

Streszczenie

W pracy rozważa się problem oddziaływania magnonów z dyslokacją jako defektem liniowym w sensie możliwości powstania lokalnych i kwazilokalnych stanów własnych fal spinowych w ferromagnetyku. Energie magnonów zlokalizowanych i kwazilokalnych liczone analitycznie z równania Dysona dla macierzy Greena kryształu ferromagnetycznego zaburzonego dyslokacją stosując diagonalizującą transformację unitarną.

Abstract

The possibility of local and quasilocal magnon states created on dislocation as a linear defect in ferromagnets is considered. It is a problem of magnetoelastic interactions of dislocations with spin waves spectrum. The analytical calculations of localized magnons arises from Dyson equation for Green function of ferromagnetic crystal which contains dislocation. It is convenient to use an unitary transformation for matrix representation of Dyson equation, left to the quasideagonal eigenvalue problem.

Содержание

В работе рассматривается вопрос о взаимодействии магнонов с дислокацией как линейным дефектом в плане возможности возникновения локальных и квази-локальных собственных состояний спиновых волн в ферромагнетике. Энергии локализованных и квази-локальных магнонов вычисляются аналитическим методом из уравнения Дайсона для матрицы Грина ферромагнитного кристалла, возмущенного дислокацией, с применением диагоналирующей унитарной трансформации.

1. Wstęp.

Dyslokacje jako defekty liniowe zawsze obecne w kryształach istotnie wpływają na ich własności termodynamiczne czy kinetyczne. W szeregu prac [1,2,3] przeprowadzono analizę wpływu atomów domieszkowych na możliwość pojawienia się lokalnych i kwazilokalnych stanów magnonowych w kryształach ferromagnetycznych. Interesująca jest też możliwość powstania lokalnych i kwazilokalnych stanów magnonowych w ferromagnetyku z defektem liniowym - dyslokacją. Problem ten rozważał Puskharov i inni [4]. Uwzględnili oni tylko tzw. zaburzenie od rdzenia dyslokacji rozważając atomy linii dyslokacyjnej i atomy 1-wszej strefy koordynacyjnej względem linii dyslokacyjnej. Drugi istotny składnik zaburzenia dyslokacyjnego to tzw. zaburzenie polowodalekozasięgowe pole naprężeń opisywane równaniami teorii sprężystości. W pracy tej podjęto próbę uwzględnienia wpływu na stany magnonowe zaburzenia od atomów następnej strefy koordynacyjnej stosując dla nich opis polowy charakteryzowany tensorem deformacji sieci krystalicznej. Deformacja dyslokacyjna istotnie zmienia całkę wymiany J ferromagnetyka. Przy konstruowaniu hamiltonianu \mathcal{H} ferromagnetyka z dyslokacją wydzielono składnik \mathcal{H}_s będący energią spinów idealnego kryształu ferromagnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym H , oraz składnik V , będący energią wymiany atomów dyslokacji z najbliższymi sąsiadami, tak że:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \quad (1)$$

Ograniczono się też do modelu heisenbergowskiego dielektryka o strukturze s.c., zaniedbując oddziaływanie s-d elektronów zlokalizowanych z elektronami przewodniczącymi. Stany własne fal spinowych, zlokalizowane na dyslokacji, znalezione z równania Dysona dla funkcji Greena G kryształu zaburzonego dyslokacją:

$$G = G^0 + G^0 V (1 - G^0 V)^{-1} G^0 \quad (2)$$

Oprócz biegunów funkcji Greena G^0 idealnego kryształu, określających widmo elementarnych wzbudzeń fal spinowych, pojawiają się nowe bieguny określające magnonowe stany zlokalizowane na dyslokacji. Są to miejsca zerowe wyznacznika z mianownika $1 - G^0 V$ równania Dysona (2):

$$\det \| I - G^0 V \| = 0 \quad (3)$$

Założono, że zaburzenie V posiada symetrię punktową idealnego kryształu s.c. Pozwoliło to zastosować do analizy równania Dysona teorię reprezentacji grup [5]. Najprościej uwzględnić symetrię zaburzenia V za pomocą macierzy unitarnej U upraszczającej analizę równania (3), które można teraz zapisać jako [1,6]:

$$\det \| U^+ U - (U^+ G^0 U)(U^+ V U) \| = 0 \quad (4)$$

Transformacja unitarna (4) sprowadza macierze G^0 oraz V do postaci klatkowo-diagonalnej.

2. Hamiltonian dla ferromagnetyka z dyslokacją.

Deformacja wywołana obecnością dyslokacji zmienia całkę wymiany J ferromagnetyka w obszarze wokół linii dyslokacyjnej, tutaj w kierunku osi z . W liniowym przybliżeniu ta-ylorowskiego rozwinięcia w szereg względem przemieszczenia $da = (u_x, u_y)$ otrzymuje się modulację J składowymi diagonalnymi e_{xx}, e_{yy} tensora deformacji dyslokacji [7], czyli dylatacją będącą inwariantem przy obrotach układu współrzędnych.:

$$\begin{aligned} J(a+da) &= J(a) + \lambda \left[\frac{\partial}{\partial x} u_x + \frac{\partial}{\partial y} u_y \right] \\ &= J(a) + \lambda [e_{xx} + e_{yy}] \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie a jest stałą sieci, natomiast $\lambda = a \left[\frac{d}{da} J(a) \right]_a$

Celem porównania wyników pracy z [4] wprowadzono następujące oznaczenia:

S - spiny atomów idealnej sieci krystalicznej,

S' - spiny atomów na linii dyslokacyjnej,

J - całka wymiany idealnego ferromagnetyka,

J' - całka wymiany między atomami linii dyslokacyjnej i najbliższymi sąsiadami w płaszczyźnie $z = \text{const}$.

J'' - całka wymiany między atomami na linii dyslokacyjnej,

g, g' - odpowiednio spektroskopowe czynniki Landego dla atomów sieci idealnej i atomów linii dyslokacyjnej,

l - składowa wektora położenia wzdłuż osi z ,

n - składowa wektora położenia prostopadła do osi z ,

Δ, δ - przebiegają odpowiednio po węzłach najbliższych sąsiadów na osi z oraz w płaszczyźnie prostopadłej do osi z .

Zastosowano transformację Holsteina-Primakoffa [8] z operatorów spinów do operatorów spinowych odchyłań, spełniających bozonowe związki komutacyjne:

$$\begin{aligned} S_{ln}^+ &= \sqrt{2S} a_{ln} & S_{l_0}^+ &= \sqrt{2S'} a_{l_0} \\ S_{ln}^- &= \sqrt{2S} a_{ln}^+ & S_{l_0}^- &= \sqrt{2S'} a_{l_0}^+ \\ S_{ln}^z &= S - a_{ln}^+ a_{ln} & S_{l_0}^z &= S' - a_{l_0}^+ a_{l_0} \end{aligned} \quad (6)$$

oraz wykonano częściową transformację Fouriera, celem sprowadzenia rozważań z trzech do dwóch wymiarów w przestrzeni rzeczywistej:

$$\begin{aligned} a_{ln} &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_k a_{kn} e^{ikl} \\ a_{ln}^+ &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_k a_{kn}^+ e^{-ikl} \end{aligned} \quad (7)$$

N jest tutaj liczbą atomów w kryształach, a k jest z -ową składową wektora falowego. Otrzymano następujące wyrażenia na składniki

χ_0 i V hamiltonianu:

$$\chi_0 = 2\gamma S \sum_k \left\{ \sum_n \left(\frac{g\mu_B H}{2\gamma S} + 3 - \cos ak \right) a_{kn}^+ a_{kn} - \frac{1}{2} \sum_{n\delta} a_{kn}^+ a_{k+n\delta} \right\} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} V = \gamma S \left\{ \sum_k^{0sk} \left[4\alpha a_{k_0}^+ a_{k_0} + \sum_{\delta}^{0sk} \left[\rho a_{k\delta}^+ a_{k\delta} - \gamma (a_{k_0}^+ a_{k\delta} + a_{k\delta}^+ a_{k_0}) \right] \right] + 3\lambda' [e_{xx}(r_1) + \dots] \sum_k^{1sk} a_{k_1}^+ a_{k_1} + \right. \\ \left. + \lambda' [e_{xx}(r_1) + \dots] \sum_{k\delta}^{1sk} a_{k_1+\delta}^+ a_{k_1+\delta} - \lambda' [e_{xx}(\frac{r_1+r_2}{2}) + \dots] \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{k\delta}^{1sk} (a_{k+1\delta}^+ a_{k1} + a_{k1}^+ a_{k+1\delta}) + 2\lambda' [e_{x_1}(r_2) + \dots] \sum_k^{2sk} a_{k2}^+ a_{k2} + \\
 & + \lambda' [e_{x_1}(r_2) + \dots] \sum_{k\delta}^{2sk} a_{k2+\delta}^+ a_{k2+\delta} - \lambda' [e_{x_1}(\frac{r_2+r_3}{2}) + \dots] \times \\
 & \times \sum_{k\delta}^{2sk} (a_{k2+\delta}^+ a_{k2} + a_{k2}^+ a_{k2+\delta}) \} \quad (9)
 \end{aligned}$$

Zastosowano tu oznaczenia:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{\mu_0 H (g-g')}{4\gamma S} + \frac{1}{2} (\gamma''_{\gamma} - 1) + \gamma'_{\gamma} - 1 \\
 \beta &= \gamma' S'_{\gamma S} - 1 \quad ; \quad \gamma = \gamma'_{\gamma} (S'_{\gamma S})^{\frac{1}{2}} - 1 \\
 \lambda' &= \frac{\lambda}{\gamma S}
 \end{aligned} \quad (10)$$

Osk, 1 sk, ... itd przy znakach sumy oznaczają sumowanie po atomach zerowej strefy koordynacyjnej /linia dyslokacyjna/, czy odpowiednio po atomach następnych stref koordynacyjnych.

3. Funkcja Greena i widmo magnonowych wzdżeń ferromagnetyka z dyslokacją.

Funkcja Greena jest określona elementami macierzowymi operatora rezołwenty równania Schrödingera między stanami $\langle n, \mathbf{k} |$ oraz $| m, \mathbf{k} \rangle$, bowiem dla rozważanego przypadku hamiltonianu - $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$ - dyslokacja niszczy translacyjność w dwóch kierunkach płaszczyzny $z = \text{const.}$ - prostopadłej do linii dyslokacyjnej. Zatem dla dwóch kierunków prostopadłych do osi dyslokacji stosowano przedstawienie węzłowe:

$$\begin{aligned}
 \langle n, \mathbf{k} | &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{x}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{m}} \langle \kappa, \mathbf{k} | \\
 | m, \mathbf{k} \rangle &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{x}} e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{m}} | \kappa, \mathbf{k} \rangle
 \end{aligned} \quad (11)$$

gdzie $\vec{\kappa} = (\kappa_x, \kappa_y, k)$

$$\kappa = (\kappa_x^2 + \kappa_y^2)^{\frac{1}{2}}$$

Funkcja Greena jest macierzą symetryczną, której elementy znajduje się w postaci szeregu Fouriera:

$$G^0 \equiv G_{nm}^0(k, E) = N^{-\frac{2}{3}} \sum_{\kappa} \frac{e^{i\vec{\kappa} \cdot (\vec{n} - \vec{m})}}{E - \hbar\omega_{\kappa} - g\mu_B H} \quad (12)$$

jako rozwiązanie równania ruchu dla jednocząstkowej opóźnionej funkcji Greena. Tutaj $\hbar\omega_{\kappa}$ jest energią fali spinowej w idealnym kryształach. Elementy macierzy $G_{n,m}^0(\epsilon)$, gdzie $\epsilon = (E - g\mu_B H) / 2JS - 3 + \cos(\mathbf{ak})$, wyliczono metodą Wolframa i Callaway'a [1]

Macierz V charakteryzująca zaburzenie od dyslokacji ma w bazie funkcji (11) postać:

$$V = (JS) \begin{bmatrix} 4a & -\gamma & -\gamma & -\gamma & -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & \beta+3a & 0 & 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & \beta+3a & 0 & 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 & \beta+3a & 0 & 0 & 0 & -a_1 & -a_1 \\ -\gamma & 0 & 0 & 0 & \beta+3a & -a_1 & 0 & 0 & -a_1 \\ 0 & -a_1 & 0 & 0 & -a_1 & 2(a+b) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & 0 & 2(a+b) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & 0 & 2(a+b) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & 0 & 2(a+b) \end{bmatrix} \quad (13)$$

Do znanych oznaczeń a, β, γ dochodzą nowe:

$$\begin{aligned} a &= 3\lambda' [e_{xx}(r_1) + e_{yy}(r_1)] \\ b &= 2\lambda' [e_{xx}(r_2) + e_{yy}(r_2)] \\ a_1 &= 3\lambda' [e_{xx}(\frac{r_1+r_2}{2}) + e_{yy}(\frac{r_1+r_2}{2})] \end{aligned} \quad (14)$$

Tutaj r_1 są odległościami odpowiednich stref koordynacyjnych od linii dyslokacyjnej. Jak widać ograniczono się do dwóch stref koordynacyjnych wokół linii dyslokacyjnej.

Ponieważ w składniku V występuje suma diagonalnych składowych tensora deformacji, niezmiennicza względem obrotów, zatem dla znalezienia transformacji unitarnej U sprowadzającej G^0 oraz V do postaci klatkowo - diagonalnej zastosowano teorię reprezentacji odpowiadającej tu grupy punktowej C_{2v} C_{2v} . Grupy punktowe C_{nv} zawierają $2n$ elementów /jednostkowy, obroty, odbicia/. Funkcja falowa atomów na linii dyslokacyjnej nie zmienia się przy operacjach obrotu. Oznacza to, że dla tych atomów w macierzy U mamy tylko jeden element diagonalny w jej lewym górnym rogu. Pozostałe elementy macierzy U znaleziono w oparciu o tablicę charakterów grupy abelowej C_{2v} , mając na uwadze warunek unormowania. Szukana macierz U jest postaci:

$$U = \frac{\sqrt{2}}{4} \begin{bmatrix} 2\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (15)$$

Iloczyn macierzy $(U^+ G^0 U)$ $(U^+ V U)$ $\equiv M$ daje:

W rozpatrywanym przypadku dwuwymiarowym, na strefie koordynacyjnej występuje przedstawienie "d". Na atomie centralnym realizuje się zawsze przedstawienie "s". Dla rozważanego przypadku dwóch stref koordynacyjnych, klatka -podmacierz o rzędzie 3 odpowiada umownemu przedstawieniu "s" / po jednym atomie z każdej strefy + atom centralny /, klatka o rzędzie 4 odpowiada przedstawieniu "p" / po dwa z każdej z dwóch stref/, a klatka o rzędzie 2 odpowiada dwóm przedstawieniom "d" - od pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej.

Celem znalezienia magnonowych stanów własnych zlokalizowanych na dyslokacji, a odpowiadających umownym przedstawieniom "s", "p" i "d", wyliczono $\det \| I - M \| = 0$. I tak dla stanów "s" otrzymano

$$\begin{aligned} M_{00} + M_{11} + M_{22} - M_{00}M_{11} - M_{00}M_{22} - M_{11}M_{22} + M_{02}M_{20} + \\ + M_{12}M_{21} + M_{01}M_{10} + M_{00}M_{11}M_{22} - M_{01}M_{12}M_{20} - \\ - M_{02}M_{21}M_{10} - M_{00}M_{12}M_{21} - M_{11}M_{02}M_{20} - \\ - M_{22}M_{01}M_{10} = 1 \end{aligned} \quad (18)$$

Dla stanów "d" wyliczenia są najprostsze, natomiast dla stanów "p" należy rozwinąć macierz względem wiersza lub kolumny. Tych ostatnich wyliczeń nie będziemy przytaczać.

4. Dyskusja wyników

W kryształach ferromagnetycznym zaburzonej dyslokacją, oprócz kwaziciągłego widma fal spinowych w przedziale energii $-2 < \xi < 2$ występują jeszcze stany magnonowe kwazilokalne / w obszarze fal spinowych/ oraz zlokalizowane / poza obszarem fal spinowych/. Puskharow [4] otrzymał następujące rozwiązania. Dla $J'/J > 1,5$ pojawiają się stany kwazilokalne o $\xi > 0$ przechodzące w zlokalizowane powyżej pasma fal spinowych, ze wzrostem J'/J . Dla $0 < J'/J < 0,5$ pojawiają się stany kwazilokalne w przedziale $-1 < \xi < 0$. Z obliczeń autora wynika, że w przypadku silnego zaburzenia od rdzenia $/J', S'/$ oraz obszaru polowego dyslokacji $/\lambda'/$, magnonowe stany zlokalizowane powyżej pasma fal spino-

wych pojawiają się dla $J'/J > 1$ i oddalają się od niego ze wzrostem J'/J , natomiast magnonowe stany zlokalizowane poniżej pasma fal spinowych pojawiają się przy $J'/J < 1$ przy jednoczesnym współistnieniu stanów kwazilokalnych /wirtualnych/ w obszarze pasma fal spinowych w przedziale energii $|0,9| < \epsilon < |2|$.

Stany zlokalizowane zdeterminowane obszarem połowym dyslokacji istnieją zawsze powyżej pasma fal spinowych i występują dla $\lambda' > 3$.

W rozważanym modelu dzięki częściowej transformacji Fouriera pojawia się parametr k będący rzutem kwazipędu magnonów na oś dyslokacji. Zatem zamiast pojedynczego stanu o dyskretnej częstości pojawia się pasmo magnonów zlokalizowanych i wirtualnych, zdeterminowane przez zaburzenie od dyslokacji charakteryzowane przez J'/J , J''/J , S'/S , λ' oraz e_{ii} .

Stany zlokalizowane oddzielają się szczeliną energetyczną od obszaru fal spinowych, co prowadzi do pojawienia się stanów kwazilokalnych w tym obszarze. Jest to zrozumiałe z fizycznego punktu widzenia, gdyż gęstość stanów zmienia się pod wpływem dyslokacji, ale całkowita liczba stanów winna pozostać stałą, gdyż zachowuje się liczba atomów w kryształ.

Energia magnonowych stanów zlokalizowanych i kwazilokalnych słabo zależy od stosunku S'/S . Jest to zrozumiałe, gdyż element macierzy V oznaczony przez α a najbardziej wpływający na rozkład energetyczny tych stanów nie zależy od stosunku S'/S . Jest to w zgodności z wnioskami [3].

Z fizycznego punktu widzenia mało interesującym jest również składnik z J''/J powodujący nieznaczne zmiany w położeniu stanów lokalnych i kwazilokalnych. Położenia stanów lokalnych i kwazilokalnych zależą silnie jedynie od stosunku J'/J oraz od λ' . I tak Puskarow otrzymał magnonowe stany zlokalizowane o energii $\epsilon > 2$ dla $J'/J > 2,25$ uwzględniając tylko jedną strefę koordynacyjną atomów rdzenia dyslokacyjnego. Autor tej pracy uwzględnił drugą strefę koordynacyjną atomów rdzenia i otrzymał dla $\lambda' = 1$ warunek $J'/J > 2$ na występowanie magnonów zlokalizowanych powyżej pasma fal spinowych.. Autor przeprowadził też obliczenia numeryczne z uwzględnieniem trzeciej strefy koordynacyjnej jej wpływ na występowanie magnonów zlokalizowanych powyżej pasma fal spinowych. Przypadek ten jest rozważany w następnej pracy obecnego zeszytu.

5. Literatura

- [1] T.Wolfram, J.Callaway, Phys. Rev. 130, 2207 /1963/
- [2] V.G.Baryakhtar, G.J. Urushadze, ZETF 39,355 /1960/
- [3] I.A. Iziumov, M.V.Medvedev, ZETF 48, 574, 1723/1965;
49,1887 /1965/
- [4] H.I.Puskharov, M.A.Savchenko, V.V Tarasenko, ZETF 54,571/1968,
- [5] R.Knox, Symetry in the Solid State, New York 1964
- [6] J.Callaway, J.Math, Phys. 5,783 /1964/
- [7] H.J.Schlichting, Intern. J.Magnetism 3,129 /1973/
- [8] T. Holstein, H. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 /1940/
- [9] I.A. Iziumov, M.V. Medvedev, Teoria magnetycznie uporządkowanych kryształów z domieszkami, Nauka, Moskwa 1970.
- [10] H.I. Puskharov, ZETF 55,691 /1968/

J.Żmijan, J.Ignaciuk
Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

OBLICZENIA NUMERYCZNE WIDMA MAGNONÓW ZLOKALIZOWANYCH NA
DYSŁOKACJI W FERROMAGNETYKU.

Streszczenie

W pracy rozważono oddziaływanie magnonów z dyslokacją w ferromagnetyku w sensie możliwości powstania lokalnych i kwazilokalnych stanów fal spinowych. Widmo energetyczne magnonów zlokalizowanych i kwazilokalnych wyliczono numerycznie z równania Dysona dla macierzy Greena kryształu ferromagnetycznego z dyslokacją. Zastosowano algorytm Deana, wynikający z "twierdzenia o ujemnych wartościach własnych".

Abstract

The possibility of local and quasilocal magnon states creation due to magnetoelastic interactions of magnons with dislocation is considered. The Dyson equation for Green Function of ferromagnetic crystal with dislocation is solved by numerical calculations. Energy spectra was found by Dean's method arising from "negative eigenvalue theorem".

Содержание

В работе рассмотрено взаимодействие магнонов с дислокацией в плане возможности возникновения локальных и квази-локальных составных спиновых волн в ферромагнетике. Энергетический спектр магнонов локализованных и квази-локальных был вычислен с применением ЭВМ из уравнения Дайсона для матрицы Грина ферромагнетического кристалла с дислокацией. Применялся алгоритм Динк, опирающийся на "теорему об отрицательных собственных значениях".

Dyslokacje to defekty liniowe zawsze obecne w kryształach. W kryształach ferromagnetycznych wpływają one zauważalnie na zmniejszenie namagnesowania. W języku fal spinowych interpretuje się to powstaniem lokalnych i kwazilokalnych stanów falowo-spinowych na dyslokacji [1,2]. Dyslokacje wnoszą do struktur krystalicznych dalekozasięgowe pola naprężeń, opisywane tensorowymi równaniami teorii sprężystości. Wpływa to istotnie na zmianę całki wymiany J ferromagnetyka oraz, dzięki oddziaływaniom magnetosprężystym, na modyfikację widma fal spinowych.

W obecnej pracy ograniczono się do modelu Heisenbergowskiego dielektryka o strukturze s.c., z zaniedbaniem oddziaływania s-d elektronów zlokalizowanych z elektronami przewodnictwa. Zastosowano też transformację Holstejna - Primakoffa [3] zastępując operatory spinów operatorami spinowych odchyżeń $S^{\pm} \rightarrow a^{\pm}$. Dyslokacje jako defekty liniowe, zachowują translacyjność atomów wzdłuż kierunku linii dyslokacyjnej /tutaj kierunek osi z/. Wykorzystano ten fakt wykonując częściową transformację Fouriera, celem sprowadzenia rozważań z trzech do dwóch wymiarów w przestrzeni rzeczywistej:

$$\begin{aligned} a_{ln} &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_k a_{kn} e^{ik \cdot \vec{l}} \\ a_{ln}^{\dagger} &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_k a_{kn}^{\dagger} e^{-ik \cdot \vec{l}} \end{aligned} \quad (1)$$

Tutaj N jest liczbą atomów w kryształach, k jest z-ową składową wektora falowego magnonów, natomiast l oraz n oznaczają odpowiednio składowe wektora położenia w kierunku osi z oraz w płaszczyźnie prostopadłej do osi z.

Przy konstruowaniu hamiltonianu \mathcal{H} ferromagnetyka z dyslokacją wydzielono składnik \mathcal{H}_0 , będący energią spinów idealnego kryształu ferromagnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym H, oraz składnik V będący energią wymiany atomów dyslokacji z ich najbliższymi sąsiadami, tak że $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= 2\gamma S \sum_k \left\{ \left(\sum_n \left(\frac{g\mu_B H}{2\gamma S} + 3 - \cos ak \right) a_{kn}^{\dagger} a_{kn} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \sum_{n\delta} a_{kn}^{\dagger} a_{k n+\delta} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 V = \gamma S \left\{ \sum_k^{0sk} \left[4\alpha a_{k0}^+ a_{k0} + \sum_{\delta}^{0sk} \left[\beta a_{k\delta}^+ a_{k\delta} - \gamma (a_{k0}^+ a_{k\delta} + \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. + a_{k\delta}^+ a_{k0} \right) \right] \right\} + 3\lambda e_{ii}(r_1) \sum_k^{1sk} a_{k1}^+ a_{k1} + \\
 + \lambda e_{ii}(r_1) \sum_{k\delta}^{1sk} a_{k1+\delta}^+ a_{k1+\delta} - \lambda e_{ii}\left(\frac{r_1+r_2}{2}\right) \sum_{k\delta}^{1sk} (a_{k1+\delta}^+ a_{k1} + \\
 + a_{k1}^+ a_{k1+\delta}) + 2\lambda e_{ii}(r_2) \sum_k^{2sk} a_{k2}^+ a_{k2} + \lambda e_{ii}(r_2) \times \\
 \times \sum_{k\delta}^{2sk} a_{k2+\delta}^+ a_{k2+\delta} - \lambda e_{ii}\left(\frac{r_2+r_3}{2}\right) \sum_{k\delta}^{2sk} (a_{k2+\delta}^+ a_{k2} + \\
 + a_{k2}^+ a_{k2+\delta}) + 3\lambda e_{ii}(r_3) \sum_k^{3sk} a_{k3}^+ a_{k3} + \lambda e_{ii}(r_3) \times \\
 \times \sum_{k\delta}^{3sk} a_{k3+\delta}^+ a_{k3+\delta} - \lambda e_{ii}\left(\frac{r_3+r_4}{2}\right) \sum_{k\delta}^{3sk} (a_{k3+\delta}^+ a_{k3} + \\
 + a_{k3}^+ a_{k3+\delta}) \left. \right\} \quad (3)
 \end{aligned}$$

Zastosowano tu oznaczenia:

$$\alpha = \frac{(g-g')\mu_B H}{4\gamma S} + \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma''}{\gamma} - 1 \right) + \frac{\gamma'}{\gamma} - 1$$

$$\beta = \frac{\gamma' S'}{\gamma S} - 1 \quad ; \quad \gamma = \frac{\gamma'}{\gamma} \left(\frac{S'}{S} \right)^{\frac{1}{2}} - 1$$

$$\lambda = \frac{a}{\gamma S} \left[\frac{d}{da} \gamma(a) \right]_a \quad (4)$$

$$e_{ii}(\dots) = e_{xx}(\dots) + e_{yy}(\dots)$$

Osk, 1 sk, ... itd przy znakach sumy oznaczają sumowanie po atomach zerowej strefy koordynacyjnej /linia dyslokacyjna/, czy odpowiednio po atomach następnych stref koordynacyjnych.

Celem konfrontacji wyników pracy autora z pracami [1,2] wprowadzono następujące oznaczenia:

- S - spiny atomów idealnej sieci krystalicznej,
- S' - spiny atomów na linii dyslokacyjnej,
- J - całka wymiany idealnego ferromagnetyka,
- J' - całka wymiany między atomami linii dyslokacyjnej i najbliższymi sąsiadami w płaszczyźnie $z = \text{const}$,
- J'' - całka wymiany między atomami na linii dyslokacyjnej,
- g, g' - odpowiednio spektroskopowe czynniki Landego dla atomów sieci idealnej i atomów linii dyslokacyjnej,
- a, da - stała sieci i zmiana stałej sieci, odpowiednio,
- Δ, δ - przebiegają odpowiednio po węzłach najbliższych sąsiadów na osi z oraz w płaszczyźnie $z = \text{const}$.

Stany własne fal spinowych, zlokalizowane na dyslokacji, liczone z warunku $\det \| I - G^0 V \| = 0$ wynikającego z równania Dysona dla funkcji Greensa $G = G^0 + G^0 V / 1 - G^0 V / -1 G^0$ kryształu zaburzonego dyslokacją. Bieguny funkcji Greensa określają widmo wzbudzeń falowo-spinowych w ferromagnetyku.

Równanie Dysona jest równaniem macierzowym. Elementy macierzy G^0 znajduje się w postaci szeregu Fouriera:

$$G^0 \equiv G_{n,m}^0(k, E) = N^{-3} \sum_{\kappa} \frac{e^{i\kappa \cdot (n-m)}}{E - \hbar\omega_{\kappa} - g\mu_0 H}$$

$$\hbar\omega_{\kappa} = 2JS (3 - \cos a\kappa_x - \cos a\kappa_y - \cos ak) \quad (5)$$

jako równania ruchu dla jednocząstkowej, opóźnionej funkcji Greensa, określającej elementami macierzowymi operatora rewersywności równania Schrödingera między stanami $\langle n, k |$ oraz $| m, k \rangle$. Tutaj $\hbar\omega_{\kappa}$ jest energią fali spinowej w idealnym kryształach ferromagnetycznym. Jeżeli wprowadzimy oznaczenie $\varepsilon = (E - g\mu_0 H) / 2JS - 3 + \cos ak$, to elementy macierzowe $G_{n,m}^0 / \varepsilon$ można łatwo wyliczyć numerycznie metodą Wolframa i Callaway'a [4]:

$$G_{n,m}^0 = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 N^{-3} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\kappa_x \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\kappa_y \frac{\exp[i(\kappa_x r + \kappa_y p)]}{2JS (\varepsilon + \cos a\kappa_x + \cos a\kappa_y)} \quad (6)$$

Tego rodzaju całki wyrażają się poprzez funkcje Bessela całkowitego rzędu i rzeczywistego argumentu J/t :

$$2JSG_{n,m}^o(\varepsilon) = (i)^{r+p+1} \int_0^{\infty} dt e^{-i\varepsilon t} J_r(t) J_p(t) \quad (7)$$

gdzie $r = \frac{n_x - m_x}{a}$ oraz $p = \frac{n_y - m_y}{a}$

Formuła (7) słuszna jest dla $|\varepsilon| < 3$ / obszar fal spinowych zawarty jest w przedziale $-2 < \varepsilon < 2$ /. Do numerycznego wyczenia wartości funkcji Greena (7) użyto metody Simpsona. W poniższej tabeli przedstawiono wartości rzeczywistych części niektórych funkcji Greena w zależności od argumentu ε .

P. Greena \ ε	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	-0.5	-1.0	-1.5	-2.0	-2.5	-3.0
JSG_{00}	.1537	.2529	.4203	.3016	.2492	.2477	-.2477	-.2492	-.3016	-.4203	-.2529	-.1537
JSG_{01}	.1273	.0609	.3656	-.0229	-.1167	-.1873	-.1873	-.1167	-.0229	.3656	.0609	.1273
JSG_{11}	.0971	.0328	.2363	-.1138	-.1639	-.2319	.2319	.1639	.1138	.2363	.0328	.0971
JSG_{102}	-.0336	.0186	.0525	.1406	-.1224	.0292	-.0292	.1224	.1406	-.0525	-.0186	.0336
JSG_{12}	.0048	.0059	.2369	-.1469	-.0837	.0667	.0667	-.0837	-.1469	.2369	.0059	.0048
JSG_{22}	-.0437	.0118	.0654	-.1222	.0221	.1868	-.1868	-.0221	.1222	-.0654	-.0118	-.0437

Macierz V charakteryzująca zaburzenie od dyslokacji (3) jest postaci:

$$V = (JS) \begin{bmatrix} 4\alpha & -\gamma & -\gamma & -\gamma & -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & \beta+3\alpha & & & & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & 0 & -a_2 & 0 & 0 \\ -\gamma & & \cdot & & & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & 0 & -a_2 & 0 \\ -\gamma & & & \cdot & & 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & 0 & -a_2 \\ -\gamma & & & & \cdot & 0 & 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -a_1 & 0 & 0 & -a_1 & 2a+2b & & & & & & & \\ 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & 0 & & \cdot & & & & & & \\ 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & 0 & & & & & & & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & -a_1 & -a_1 & & & & & & & & \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & -a_2 & & & & & & & & \\ 0 & -a_2 & 0 & 0 & 0 & & & & & & & & \\ 0 & 0 & -a_2 & 0 & 0 & & & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & -a_2 & 0 & & & & & & & & \end{bmatrix} \quad (8)$$

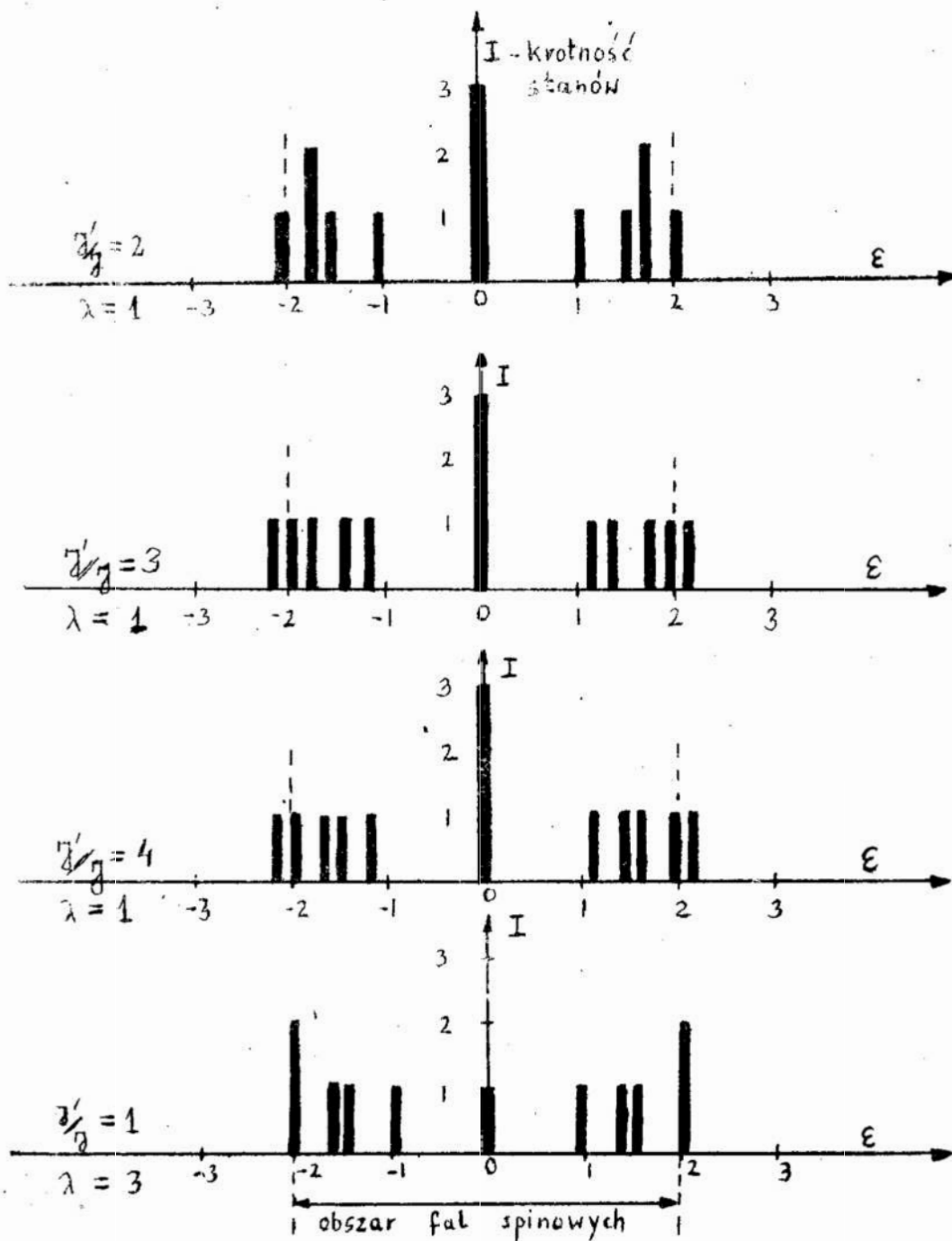
Tutaj:

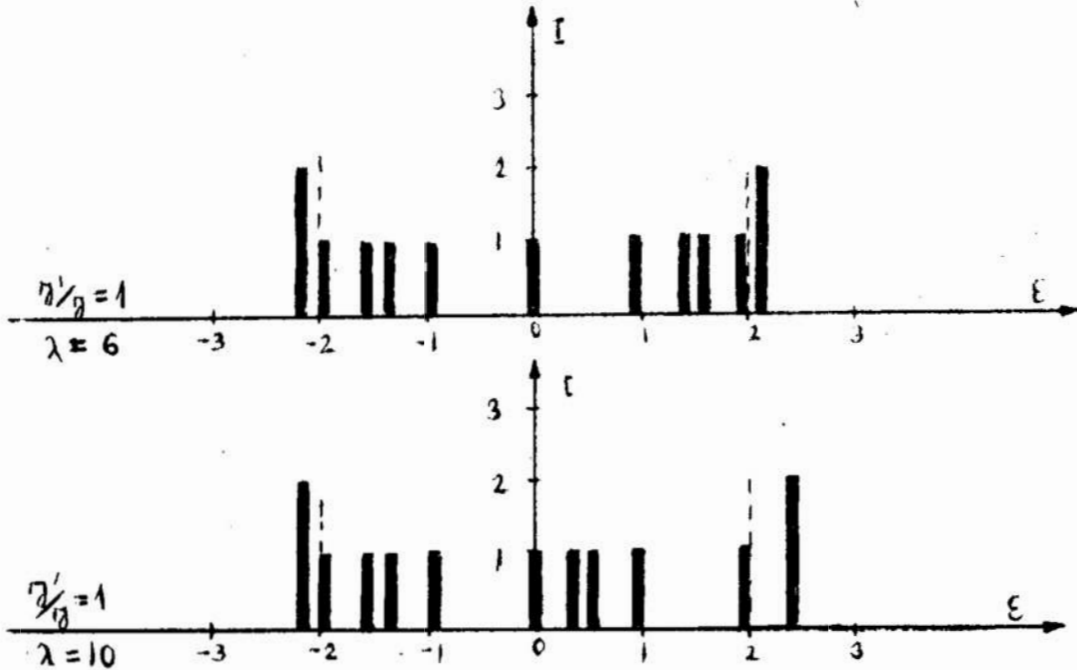
$$\begin{aligned} a &= 3\lambda e_{ii}(\tau_1) & a_1 &= 3\lambda e_{ii}\left(\frac{\tau_1+\tau_2}{2}\right) \\ b &= 2\lambda e_{ii}(\tau_2) & a_2 &= 3\lambda e_{ii}\left(\frac{\tau_2+\tau_3}{2}\right) \\ c &= 3\lambda e_{ii}(\tau_3) \end{aligned} \quad (9)$$

Natomiast $\alpha, \beta, \gamma, \lambda$ oraz $e_{ii} / \dots /$ dane są przez zależności (4).

Magnonowe stany zlokalizowane /modyfakowo-spinowe poza obszarem fal spinowych/ i kwazilokalne /wirtualne stany falowo-spinowe w obszarze fal spinowych/ znajdowano numerycznie z wykorzystaniem procedury opartej na algorytmie Dean'a [5, 6]. Algorytm ten to praktyczny, szybki sposób na znajdowanie wartości własnych macierzy symetrycznych w oparciu o związki

rekurencyjne wynikające z "twierdzenia o ujemnych wartościach własnych". Położenia magnonowych stanów zlokalizowanych poza obszarem fal spinowych oraz magnonów wirtualnych w obszarze fal spinowych w zależności od najistotniejszych parametrów charakteryzujących ferromagnetyk z dyslokacją przedstawiono na poniższych histogramach:





Jak widać z histogramów, magnonowe stany zlokalizowane i wirtualne są rozmieszczone symetrycznie na osi energii, gdyż zastosowana procedura numeryczna dotyczy zszytyzowanej macierzy G^0V . Zastosowano ją dla szybkiej, przybliżonej lokalizacji stanów magnonowych. Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla następujących zestawów parametrów:

- | | | |
|---------------|------|----------------|
| 1/ $J'/J = 2$ | oraz | $\lambda = 1$ |
| 2/ $J'/J = 3$ | | $\lambda = 1$ |
| 3/ $J'/J = 4$ | | $\lambda = 1$ |
| 4/ $J'/J = 1$ | | $\lambda = 3$ |
| 5/ $J'/J = 1$ | | $\lambda = 6$ |
| 6/ $J'/J = 1$ | | $\lambda = 10$ |

Rodzina pierwszych trzech zestawów parametrów uwzględnia przypadek silnego zaburzenia od rdzenia dyslokacji. Dla $J'/J > 1$ pojawia się stan zlokalizowany, oddalający się od paama fal spinowych ze wzrostem J'/J . Rodzina trzech następnych parametrów uwzględnia przypadek silnego zaburzenia od obszaru połowego dyslokacji. Dla $\lambda > 3$ pojawiają się stany zlokalizowane, oddalające się od paama fal spinowych przy wzroście λ . Dla wszystkich tych zestawów parametrów stany kwazilokalne zmieniają się nieznacznie w przedziale energii $0,9 < |\epsilon| < 2$.

W obliczeniach numerycznych nie rozpatrywano wpływu stosunków S'/S oraz J''/J na położenie stanów lokalnych i kwazilokalnych gdyż zgodnie z wnioskami [2,7] wnoszą one nieznaczny wpływ na energie tych stanów. Interesujący jest wpływ parametru λ . Z jego wzrostem, magnonowe stany kwazilokalne przemieszczają się w kierunku granic obszaru fal spinowych i dla $\lambda \approx 3$ przekraczają je stając się stanami zlokalizowanymi / nie rozpatrywane dotychczas w literaturze/. Zatem dobierając ferromagnetyk o dostatecznie dużym λ można uzyskać silnie zlokalizowane stany na dyslokacji. Parametr ten związany jest ze zmianą całki wymiany J ferromagnetyka, zdeterminowaną efektami naprężeniowymi w obszarze linii dyslokacyjnej. W ferromagnetykach spełniona jest relacja proporcjonalności między całką wymiany i temperaturą Curie. Obszerne badania wpływu naprężeń na T_c w ferromagnetykach przeprowadził Patrick [8,9]. Przykładowo dla niklu i ferrytu $/MnZn/Fe_2O_4$ otrzymał on odpowiednio wartości: $\Delta T_c / \Delta \sigma = (3,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ [deg.cm²/KG] oraz $(9,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ [deg.cm²/KG].

Stosunkowo duża zmiana ΔT_c z naprężeniem σ występuje dla stopów inwarowych. Dla inwaru $/ \sim 70\%Fe, \sim 30\%Ni /$ otrzymano [8,9] $\Delta T_c / \Delta \sigma = (-36 \pm 1) \times 10^{-4}$ [deg.cm²/KG]. Jeżeli G jest modułem Younga a ν jest współczynnikiem Poissona, wówczas:

$$\lambda = \frac{G (\Delta T_c / \Delta \sigma)}{3(1-2\nu) S T_c} \quad (10)$$

Daje to dla niklu $\lambda \approx 2,5$. Można zaproponować wspomniany już ferryt oraz stop żelazoniklowy do szukania zlokalizowanych na dyslokacji stanów magnonowych. Informację o strukturze widma fal spinowych w ferromagnetyku można otrzymać z różniczkowego przekroju czynnego na niesprężyste rozpraszanie neutronów. Przy obecności dyslokacji w ferromagnetyku winny pojawiać się dopełniające piki jako wynik niekoherentnego rozpraszania neutronów [10].

Dla przypadków jednej, dwóch oraz trzech stref koordynacyjnych atomów wokół linii dyslokacyjnej, stany kwazilokalne pojawiają się dla $J/J > 1$ i stają się zlokalizowanymi o energii $\xi > 2$ dla $J/J > 2,25$ u Puskarova /uwzględniającego jedną strefę koordynacyjną/, następnie dla $J/J > 2$ w poprzedzającej pracy /uwzględniającej dwie strefy koordynacyjne/, oraz dla $J/J \sim 2$ w obecnej pracy /uwzględniającej trzy strefy koordynacyjne/. Z tego porównania widać wpływ kolejnych stref koordynacyjnych na widmo stanów kwazilokalnych i zlokalizowanych. Zatem sensownym było uwzględnienie obszaru połowego dyslokacji, charakteryzowanego wspomnianym już parametrem λ .

Literatura:

- [1] H.I. Puskarov , M.A. Savchenko, ZETF 54,571 /1968/
- [2] H.I. Puskarov , ZEFT 55, 691/1968/
- [3] T. Holstein, H. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 /1940/
- [4] T. Wolfram, J. Callaway, Phys, Rev. 130, 2207 /1963/
- [5] P.Dean, Rev. Modern Physics 44, 127 /1972/
- [6] L.Skala, Aplikace Matematiky 20, 227 /1975/
- [7] I.A. Iziumov, M.V. Medvedev, ZEFF 49, 1887 /1965/
- [8] L.Patrick, Phys. Rev. 93, 384 /1954/
- [9] S.V. Vonsovski, Magnetism, Nauka, Moskwa 1971
- [10] H.B. Möller, J.C.G. Houmann , J. Appl. Phys. 39, 807/1968/

W. Precht, J. Ratajski, R. Olik
Wyższa Szkoła Inżynierska

WPLYW GĘSTOŚCI DYSŁOKACJI ORAZ KONCENTRACJI AZOTU NA PROCESY
WYDZIELANIA AZOTKÓW ŻELAZA $Fe_{16}N_2$ Z PRZESYCONEGO ROZTWORU STAŁEGO
ŻELAZA ALFA.

Streszczenie

Badano wpływ deformacji plastycznej w zakresie 0 do 5% na proces wydzielania azotków żelaza w przesyconych roztworach stałych Fe/N/. Procesy wydzielania śledzono poprzez pomiary zmian natężenia pola koercji magnetycznej w zależności od czasu dla różnych zawartości azotu i różnych temperatur starzenia.

Stwierdzono silne przyspieszenie procesów wydzielania w próbkach odkształconych plastycznie o ok. 2%.

Abstract.

The effect of plastic deformation, within the range from 0-5% the nitrated iron specimens on the ageing kinetics of the Fe/N/ alloys was investigated.

The strong effect of enhancing the process of precipitations of specimens deformed by approx 2% was noted.

Содержание

Исследовалось влияние пластической деформации в пределах 0 - 5% азотированных образцов из железа α на кинетику старения сплавов Fe-N. Исследование процессов старения проводилось путем измерений силы магнитной коерции в зависимости от времени при различных температурах и разных содержаниях азота. Был обнаружен сильный эффект ускорения процесса выделения для образцов, подверженных 2% деформации путем растяжения.

1. Wprowadzenie.

Starzenie po odkształceniu plastycznym przesyconego azotem i węglem żelaza alfa powoduje wzrost jego własności mechanicznych. Ogólnie stwierdza się, że genezą tych zmian są wzajemne oddziaływania pomiędzy międzywęzłowo rozpuszczonymi atomami azotu i węgla oraz wydzieleniami i dyslokacjami, jakkolwiek dokładny mechanizm tego procesu jest jeszcze mało poznany.

Międzywęzłowe atomy w kryształach bcc zajmują oktaedryczne położenia, powodując tetragonalne odkształcenie sieci i poprzez wywołane w ten sposób pole naprężeń mogą oddziaływać z polem naprężeń dyslokacji. Z uwagi na symetrię pola naprężeń, ogólna energia wzajemnego oddziaływania, liczona na jednostkę długości linii dyslokacyjnej, będzie zerowa. Istnieje jednak skończone prawdopodobieństwo, że atom międzywęzłowy zajmujący jedno z położenia oktaedrycznych - będzie miał mniejszą energię wzajemnego oddziaływania niż w pozostałych. W związku z tym, jeśli dyslokacja jest stacjonarna przez odpowiednio długi czas, wytwarza się tendencja do międzywęzłowych, termicznie aktywowanych przeskoków do korzystniejszych położenia, co stwarza w międzywęzłowych roztworach stałych uporządkowanie wokół linii dyslokacyjnej / uporządkowanie Snoeka/1/. Nabarro/2/ pierwszy sugerował, że takie uporządkowanie atomów międzywęzłowych może wywołać dodatkowe tarcie w czasie ruchu dyslokacji. Schoeck i Seeger /3/ rozwinęli tę myśl ilościowo i porównując swoje obliczenia wartości tarcia związanych z ruchem dyslokacji śrubowych w żelazie alfa z wynikami Heslopa i Petcha, którzy badali procesy utwardzania stali przez węgiel i azot, potwierdzili sugestie Nabarro. Również z badań Nakady i Keha /5/ kinetyki szybkiego utwardzania po odkształceniu plastycznym w stopach Fe/N/ otrzymano wyniki potwierdzające tę hipotezę. Rezultaty są zgodne z ideą, że podczas starzenia międzywęzłowe atomy przeskakują do położenia, w których występuje minimum energii oddziaływania z dyslokacjami. Obserwowane wówczas zmiany własności mechanicznych, a w szczególności wzrost granicy plastyczności, są powodowane odrywaniem się dyslokacji od uporządkowanej atmosfery Snoeka.

Niemniej wszystkie teoretyczne obliczenia zmian własności mechanicznych dają większe wartości niż obserwowane. Poza tym z danych eksperymentalnych wynika, że czas potrzebny do wydyfundowania wszystkich domieszkowych atomów międzywęzłowych z roztworu jest znacznie dłuższy niż dotychczas przyjmowany średni czas dyfuzji tych atomów, migrujących z punktów leżących

w połowie drogi pomiędzy dyslokacjami a obzarami rdzenia dyslokacji. W celu wyjaśnienia tych obserwacji konieczne jest założenie, że wydzielanie zachodzi dwuetapowo: w pierwszym etapie tworzenie się atmosfer, a w drugim - koherentnych wydzielen α'' /Fe₁₆N₂/.

Eksperymentalne potwierdzenie takiego procesu wydzielania jest dla pierwszego etapu bardzo trudne, natomiast drugi etap został zaobserwowany /6/. W pracy tej przedstawiono badania procesu wydzielania azotu w żelazie alfa o zawartości azotu poniżej 0,08 % wag. Zauważono, że początki wydzielania azotu występują po kilkunastu względnie kilkudziesięciu minutach starzenia / w zależności od temperatury/ wyłącznie na dyslokacjach.

Wpływ dyslokacji na kinetykę wydzielania jest przedstawiony w pracach Prechta /7/ i /9/. Badał on proces wydzielania w funkcji gęstości dyslokacji poprzez pomiary zmian natężenia pola koercji magnetycznej. Stwierdził, że szybkość przyrostów natężenia pola koercji magnetycznej a zatem i szybkość wydzielania azotków w próbkach o zawartości azotu poniżej 0,08% wag. jest proporcjonalna do wielkości odkształcenia plastycznego czyli do gęstości dyslokacji. Natomiast w stopach o zawartości azotu w pobliżu maksymalnej rozpuszczalności tj. około 0,1 % wag. zaobserwował hamujący wpływ gęstości dyslokacji na szybkość wydzielania.

Celem przedstawionej pracy było głębsze poznanie wpływu gęstości dyslokacji, generowanych podczas procesu walcowania i rozciągania próbek, oraz zawartości azotu i temperatury starzenia na kinetykę wydzielania azotu z przesyconego roztworu stałego

α' Fe/N/

2. Metodyka badań.

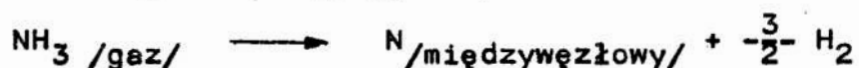
Badania przeprowadzono na próbkach żelaza Armco o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny badanego żelaza Armco.

Pierwiastek	% wag.
C	0,009
Mn	0,044
Si	0,041
P	0,006
S	0,018
Cr	0,015
Ni	0,018
Al	0,020
B	0,010
Cu	0,009

W celu usunięcia naprężeń powstałych w czasie obróbki mechanicznej oraz w celu odwęglenia próbki poddano wyżarzaniu w atmosferze wodoru w temperaturze 1200°C w czasie 30 godzin. Po wyżarzeniu średnia wielkość ziaren wynosiła 0,5 cm². W celu zmniejszenia powierzchni ziaren, co było konieczne z uwagi na żądaną równomierność odkształcenia, próbki poddano dodatkowemu, krótkotrwałemu wyżarzaniu w temperaturze 900°C i powolnemu chłodzeniu. Po tej obróbce wielkość ziaren wynosiła 0,1 cm².

Azotowanie przeprowadzono w piecu pionowym, w mieszaninie amoniaku i wodoru. Reakcja zachodząca przy kontakcie mieszaniny z powierzchnią żelaza jest następująca:



Na podstawie tego równania koncentracja azotu w żelazie alfa /zgodnie z prawem Henrysa/ jest dana przez zależność:

$$\% \text{ N} = K \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

gdzie p_{NH_3} i p_{H_2} są cząstkowymi ciśnieniami w mieszaninie azotującej, a K jest równowagową stałą dla temperatury reakcji.

Stosunek ciśnień $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}$ przyjęto nazywać potencjałem azotowym mieszaniny azotującej.

W prezentowanych badaniach azotowanie przeprowadzono w temperaturze 585°C przy trzech różnych potencjałach azotowych dających równowagową koncentrację azotu w żelazie 0,01, 0,03 i 0,1% wag.

Przesycanie wykonano przez nagłe oziębienie próbek z temperatury azotowania do temperatury 10°C. W celu zamrożenia istniejącego stanu przesycenia w próbkach, do momentu rozpoczęcia pomiarów próbki przechowywano w ciekłym azocie.

Próbki odkształcono przez rozciąganie w maszynie wytrzymałościowej firmy Monsanto. Szybkość odkształcania wynosiła 1,6 mm/min. Wielkość odkształcenia określano za pomocą mikroskopu warsztatowego.

Natężenie pola koercji magnetycznej próbek w czasie izotermicznego starzenia mierzono precyzyjnym koercjomierzem wg Foerstera. Próbki starzono w strumieniu termostatowego oleju przepływającego przez uchwyt, umieszczony w cewce koercjomierza.

Struktury cienkich folii stopów α Fe/N/ , po określonych czasach starzenia, obserwowano na mikroskopie transmisyjnym firmy Philips typ 301, przy napięciu przyspieszającym 100 kV. Preparatykę do obserwacji elektronomikroskopowych przeprowadzono przez wstępne ścienianie chemiczne w roztworze trawiącym: 10% HF, 40% HNO₃ i 50% H₂O. Uzyskanie w ten sposób próbki o grubości ok. 0,015 mm ścieniano dalej metodą "okna" Bollmana.

3. Wyniki badań.

3.1. Zmiany natężenia pola koercji magnetycznej.

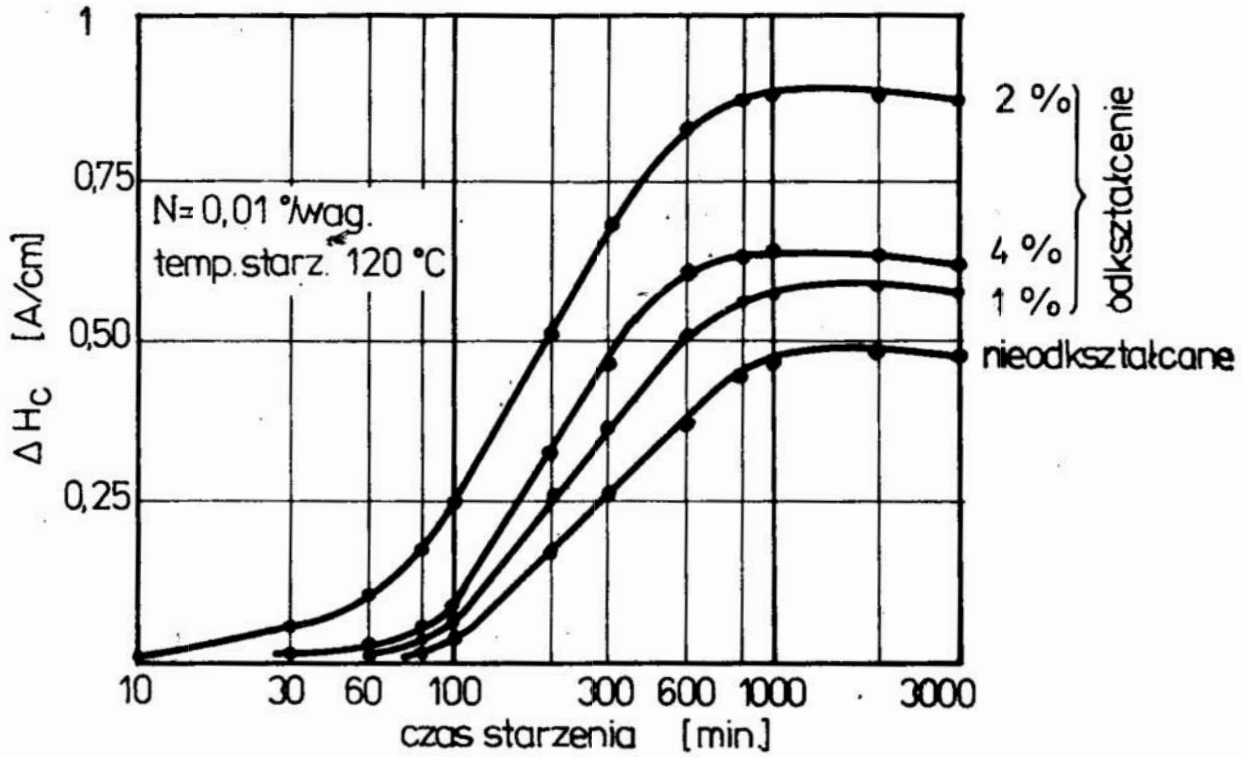
Natężenie pola koercji magnetycznej mierzono podczas izotermicznego starzenia przesyconych azotem oraz odkształconych w przedziale od 0 do 5% próbek o zawartościach azotu 0,01, 0,03 i 0,1% wag. Wszystkie próbki starzono w temperaturze 120°C.

Na wykresach 1,2 i 3 przedstawiono zmiany przyrostów natężenia pola koercji magnetycznej w funkcji czasu starzenia/punktem odniesienia jest wartość natężenia pola koercji magnetycznej w chwili $t = 0$, dla próbek o trzech, wyżej podanych zawartościach azotu. Zwiększenie gęstości dyslokacji w próbkach o zawartości azotu 0,01 i 0,03% wag. powoduje większe przyrosty natężenia pola koercji magnetycznej. Fakt ten ilustrują krzywe zmian koercji magnetycznej przedstawione na rysunkach 1 i 2. Silniejszy wpływ, odbiegający od powyższej prawidłowości, na szybkość zmian koercji magnetycznej wykazuje gęstość dyslokacji odpowiadająca odkształceniu o 2%. Odmienne wpływy zwiększania gęstości dyslokacji na wielkość przyrostów koercji magnetycznej obserwowano w próbkach zawierających azot w pobliżu maksymalnej rozpuszczalności tj. ok. 0,1% wag /rys.3/.

W tym wypadku wzrost gęstości dyslokacji prowadzi do zmniejszenia przyrostów koercji magnetycznej. W próbkach o tej zawartości azotu nie obserwowano odstępstw od tej prawidłowości.

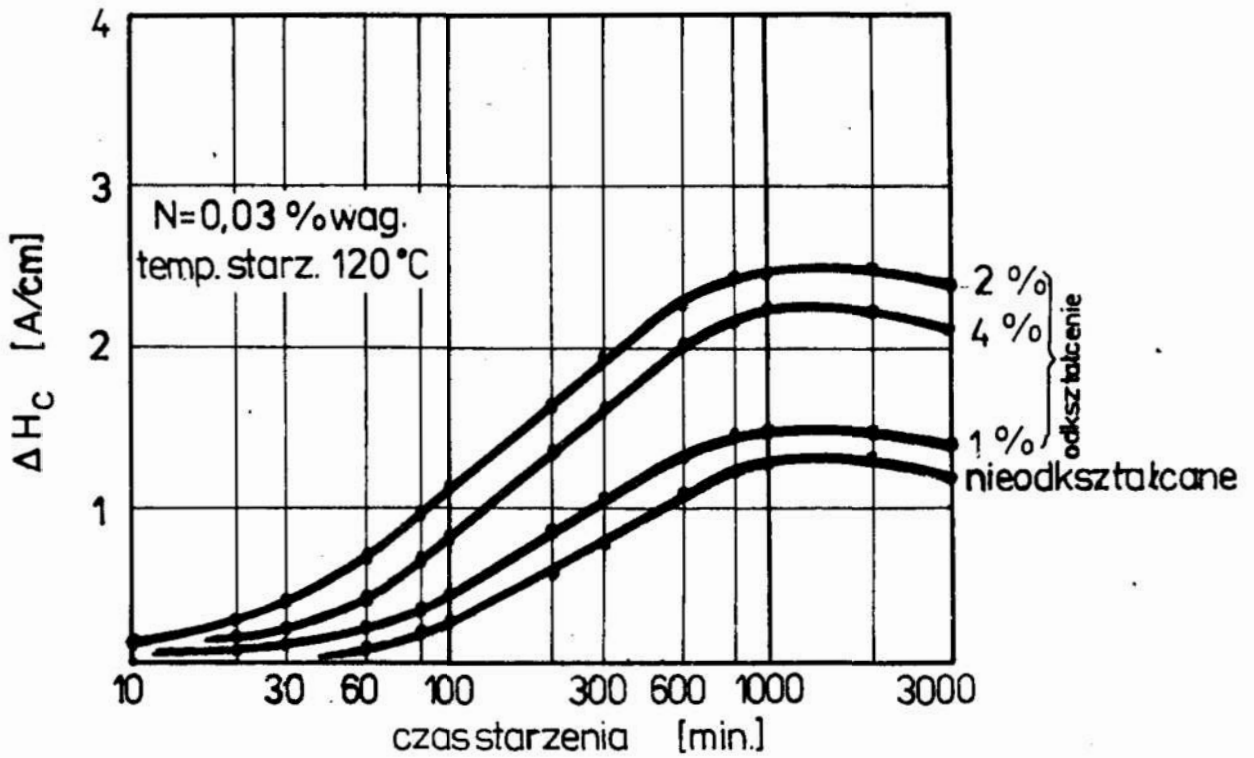
Na podstawie przeprowadzonych badań wykonano również wykresy przedstawiające zmiany natężenia pola koercji magnetycznej po 6-ciu godzinach starzenia w funkcji odkształcenia plastycznego/rys.4 i 5/ Dla próbek o zawartości azotu mniejszej od maksymalnej rozpuszczalności występuje maksimum przyrostów ΔH_c dla około 2% odkształcenia, natomiast dla próbek o zawartości azotu 0,1 % wag,

ΔH_c maleje ze wzrostem odkształcenia.



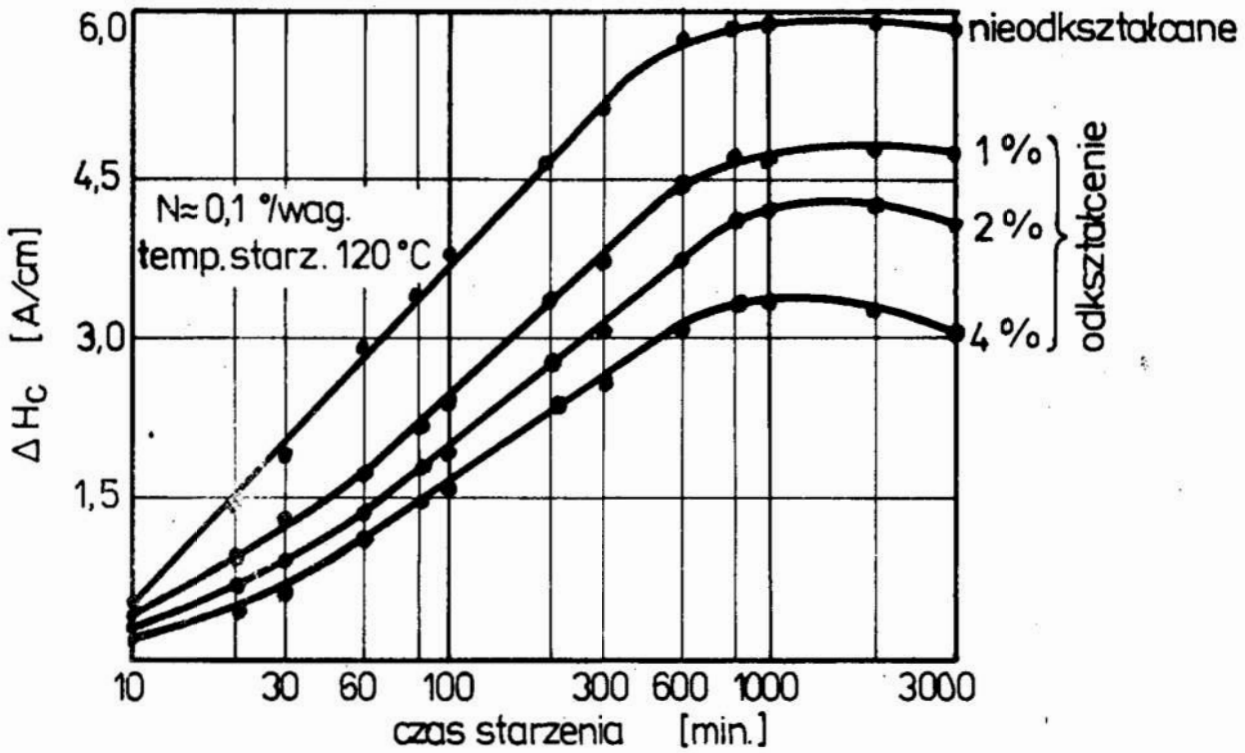
Rys.1. Zmiany koercji magnetycznej w czasie izotermicznego starzenia przesyconych stopów α Fe/N/ odkształconych plastycznie przez rozciąganie. Zawartość azotu N = 0,01 % wag.

Fig. 1. Variation of magnetic coercive during isothermal ageing of α Fe/N/ alloys plastically deformed by elongation. Nitrogen content N = 0,01 % wt_w.



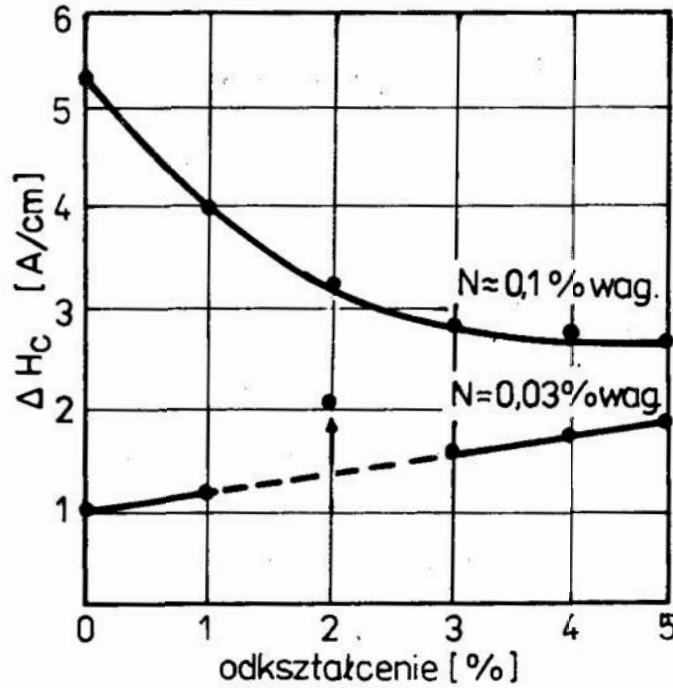
Rys. 2. Zmiany koercji magnetycznej w czasie izotermicznego starzenia przesyconych stopów α Fe/N/ odkształconych plastycznie przez rozciąganie. Zawartość azotu N = 0,03 % wag.

Fig. 2. Variation of magnetic coercive during isothermal ageing of α Fe/N/ alloye plastically deformed by elongation. Nitrogen content N = 0,03 % wt.



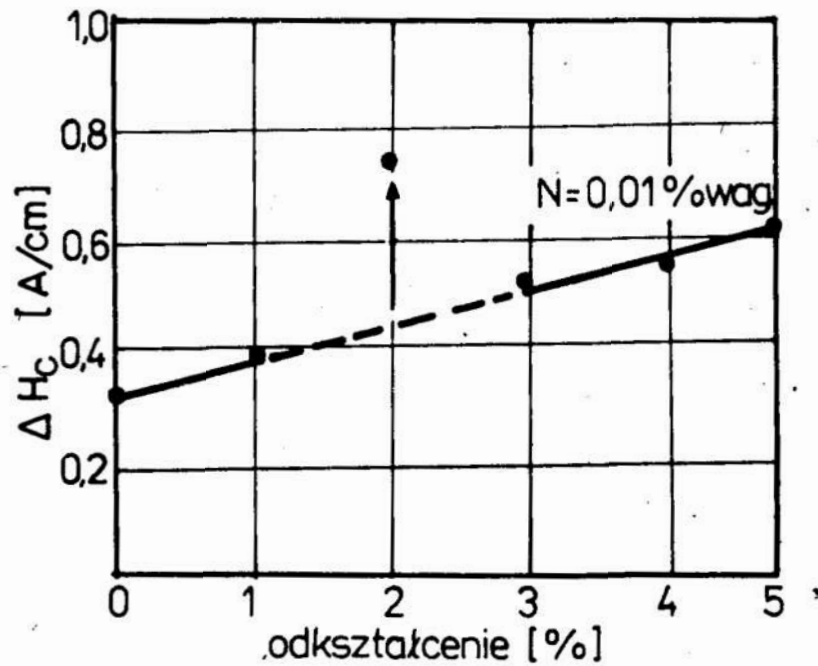
Rys.3. Zmiany koercji magnetycznej w czasie izotermicznego starzenia przesyconych stopów α Fe/N/ odkształconych plastycznie przez rozciąganie. Zawartość azotu N = 0,1 % wag.

Fig. 3. Variation of magnetic coercive during isothermal ageing of α Fe/N/ alloys plastically deformed by elongation. Nitrogen content N = 0.1% wt.



Rys.4. Przyrosty koercji magnetycznej po 6-ciu godzinach starzenia w temperaturze 120°C w funkcji odkształcenia plastycznego.

Fig.4. Increases of the magnetic coercive after 6 h. of ageing at 120°C versus grade of the plastic deformation.

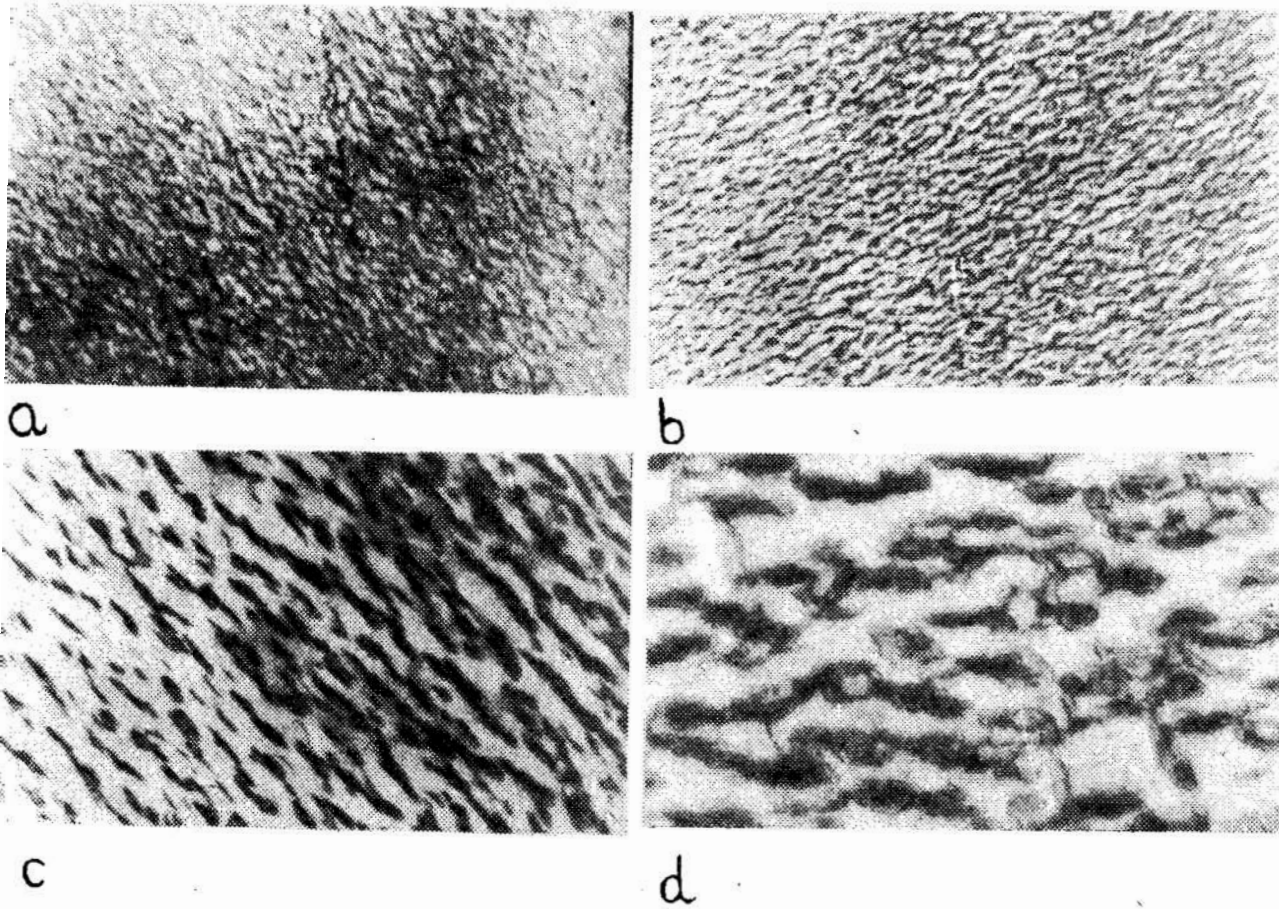


Rys.5. Przyrosty koercji magnetycznej po 6-ciu godzinach starzenia w temperaturze 120°C w funkcji odkształcenia plastycznego.

Fig. 5. Increases of the magnetic coercive after 6 h. ageing at 120°C versus grade of the plastic deformation.

2.2. Elektronomikroskopowe badania morfologii wydzielań.

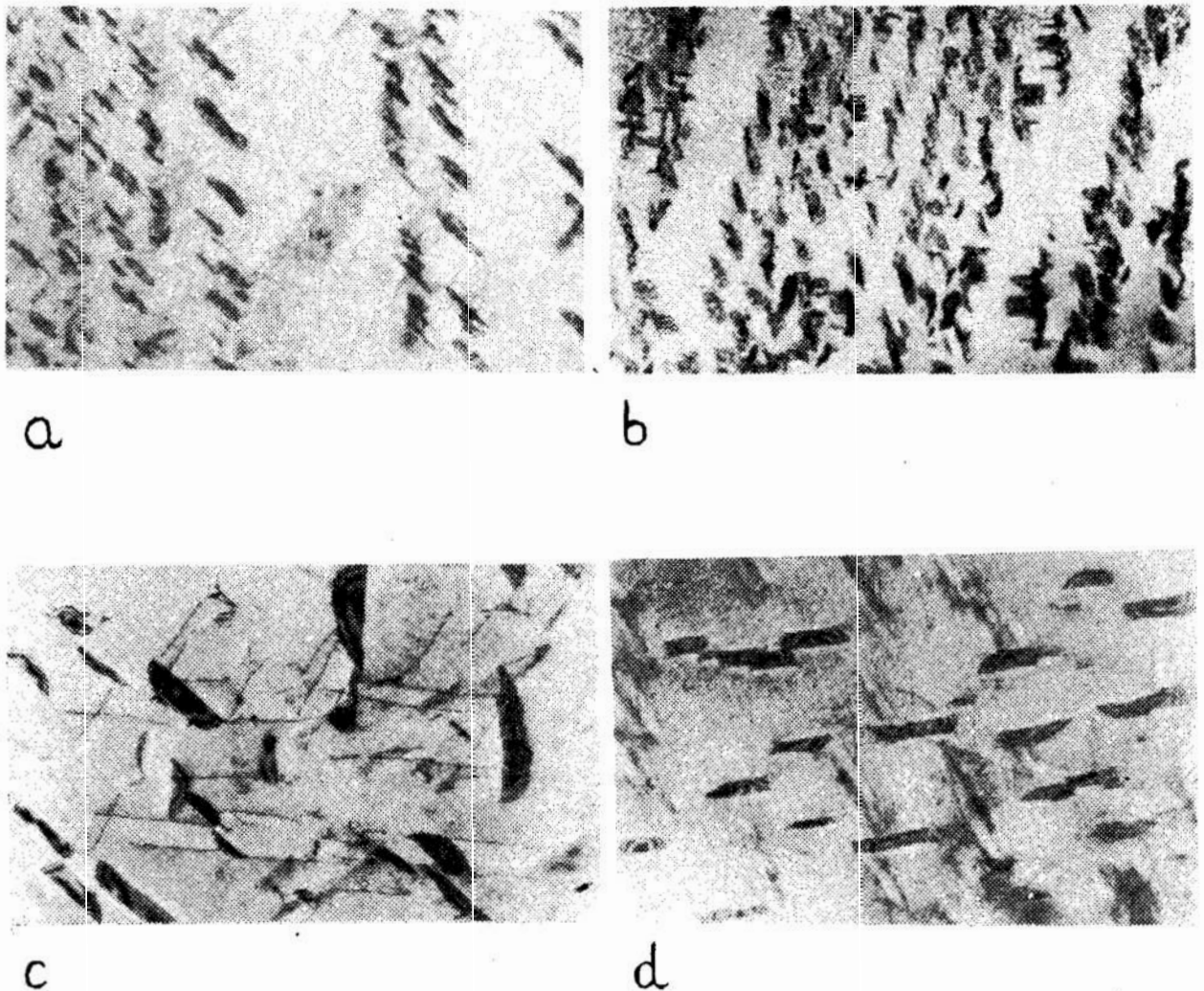
Badania elektronomikroskopowe przeprowadzono na próbkach o zawartości azotu 0,03 i 0,1 %wag. Morfologię wydzielań azotków w próbkach z maksymalną zawartością azotu w roztworze obserwowano w czasie o 1 do 72 godzin izotermicznego starzenia w temperaturze 90°C. Badania te wykonano na nieodkształconych próbkach. Typowe struktury dla tej serii badań przedstawiono na rys. 6.



Rys.6. Struktury cienkich folii stopów α Fe/N/ w czasie izotermicznego starzenia w temperaturze 90°C: a/ po 1 godz. pow.86.000, b/ po 4 godz., pow.56.000, c/ po 24 godz.,pow. 86.000, d/ po 72 godz. pow. 86.000. Próbki nieodkształcone. Zawartość azotu N = 0,1 %wag.

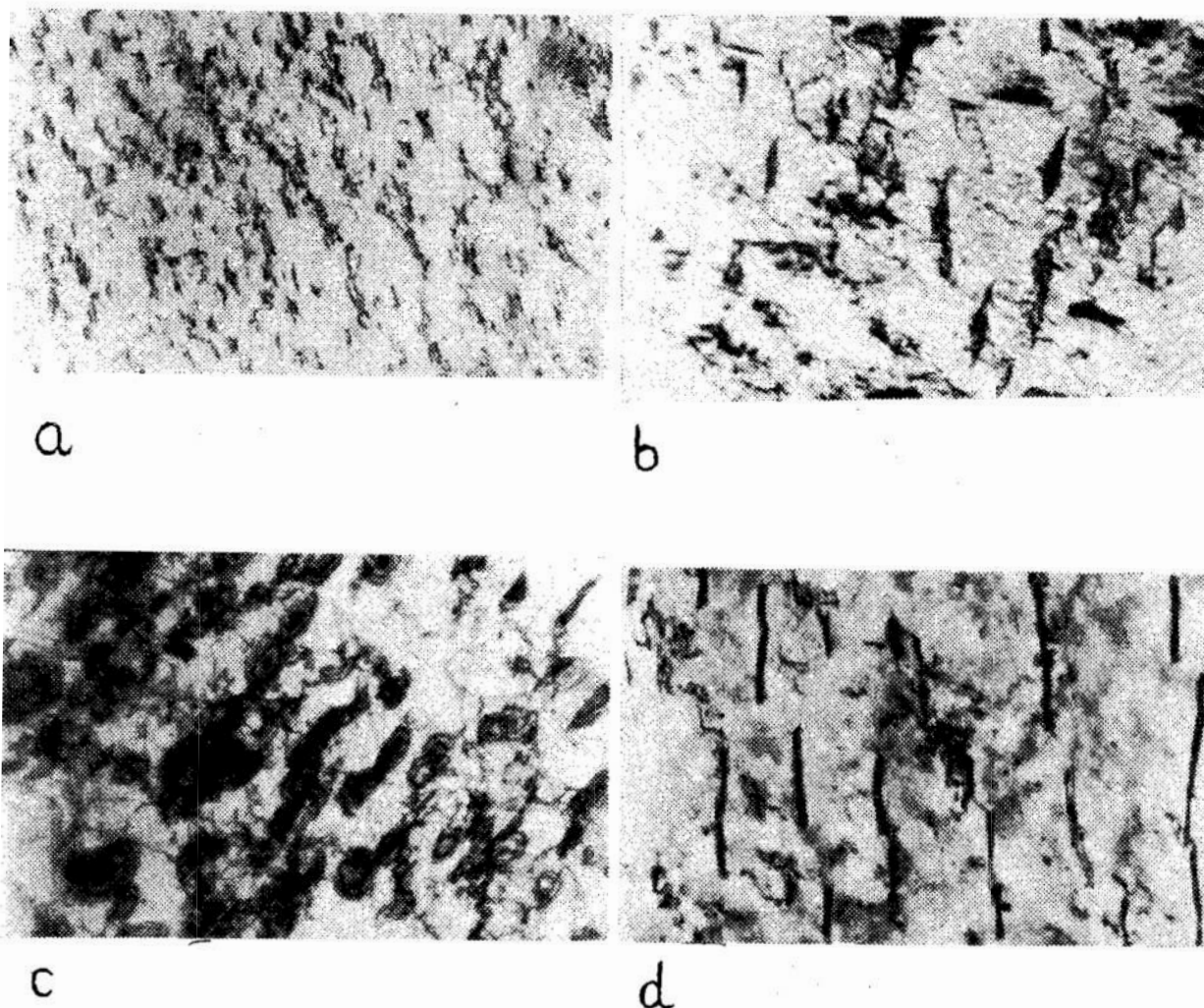
Fig.6. Structures of thin folies of α Fe/N/ alloys after isothermal ageing at 90°C: a/after 1 h., magnif. 86.000, b/ after 4 h., magnif. 56.000, c/ after 24 h., magnif. 86.000, d/after 72 h., magnif. 86.000. Undeformed specimens. Nitrogen content N = 0,1 %wtg.

Obserwacje elektronomikroskopowe próbek o zawartości azotu 0,03 %wag. przeprowadzono w temperaturze 120°C. Próbki do tych badań odkształcano plastycznie przez rozciąganie o 2 i 5%. Na rys. 7 i 8 przedstawiono charakterystyczne dla przeprowadzonych obserwacji elektronomikroskopowe zdjęcia struktury badanych próbek.



Rys.7. Struktury cienkich folii stopów α Fe/N/ w czasie izotermicznego starzenia w temperaturze 120°C: a/ po 15 min., pow. 26.000, b/ po 1 godz. pow. 44.000, c/ po 6 godz. pow. 56.000, d/ po 24 godz., pow. 26.000. Odkształcenie - 2%. Zawartość azotu N = 0,03 % wag.

Fig.7. Structures of thin folles of α Fe/N/ alloys after isothermal ageing at 120°C: a/ after 15 min., magnif. 26.000, b/after 1h, magnif. 44.000, c/ after 6 h., magnif. 56.000, d/after 24 h., magnif. 26 000. Deformation - 2%. Nitrogen content N = 0,03 %wt.



Rys.8. Struktury cienkich folii α Fe/N/ w czasie izotermicznego starzenia w temperaturze 120°C: a/ po 15 min., pow. 44.000, b/ po 1 godz., 44 000, c/ po 6 godz., pow. 44.000, d/ po 24 godz., pow. 36.000. Odształcenia - 5%. Zawartość azotu N = 0,03 %wag.

Fig.8. Structures of thin foiles of α Fe/N/ alloys after isothermal ageing at 120°C: a/ after 15 min., magnif. 44 000, b/ after 1 h., magnif. 44 000, c/ after 6 h., magnif. 44 000, d/ after 24 h., magnif. 36 000. Deformation - 5 %. Nitrogen content N = 0,03 %wt.

3. Omówienie wyników i wnioski.

Za główną przyczynę zmian natężenia pola koercji magnetycznej w badanym procesie izotermicznego starzenia próbek żelaza Armco przesyconego azotem uważa się różnicę pomiędzy anizotropią magnetyczną żelaza i wydzielenia /8/. Efekt różnicy anizotropii magnetycznej powoduje różnicę energii ściany Blocha w obszarze wydzielenia i w sieci żelaza. Prowadzi to do oddziaływania pomiędzy wydzieleniami a ścianami Blocha, co makroskopowo objawia się we wzroście natężenia pola koercji magnetycznej.

Na podstawie obserwacji elektronomikroskopowych i badań zmian natężenia pola koercji magnetycznej w czasie izotermicznego starzenia, stwierdzono różny wpływ gęstości dyslokacji na proces wydzielenia azotków żelaza $Fe_{16}N_2$ w zależności od zawartości szotu w próbkach.

Obserwacje struktur stopów z zawartością azotu 0,03 %wag. jednoznacznie prowadzą do stwierdzenia, że azotki w pierwszej fazie badanego procesu starzenia wydzielają się wyłącznie na dyslokacjach /rys. 7 i 8/. Po dostatecznie długim czasie starzenia azotki pierwotnie wydzielone na dyslokacjach rozpuszczają się, a ich kosztem wzrastają wydzielenia równomiernie rozmieszczone w ziarnach, nie związane z dyslokacjami /rys. 7d i 8d/. Taki proces wydzielenia jest zgodny z wcześniejszymi badaniami przedstawionymi w pracy /6/. Rozpuszczanie się wydzieleni na dyslokacjach może być związane z faktem, że gęsto ułożone wydzielenia na dyslokacjach są źródłem dużych naprężeń i tym samym taka konfiguracja wydzieleni jest termodynamicznie niestabilna. Przyczyną porządkowania się wydzieleni są wzajemne oddziaływania azotków poprzez pola naprężeń co stwarza minimum energii swobodnej.

Ze względu na własności mechaniczne, najważniejszym aspektem w procesie wydzielenia azotków jest oddziaływanie azotków/wydzieleni/ z dyslokacjami. Jak już wspomniano we wprowadzeniu, domieszko- we atomy międzywęzłowe zajmują w sieci bcc żelaza aktaedryczne położenia i oddziaływując z dyslokacjami poprzez pola naprężeń dążą do zajęcia takich położeń, w których występuje minimum energii swobodnej tj. silniejsze związanie z dyslokacjami.

Wytwarza się w ten sposób wokół dyslokacji uporządkowana atmosfera obcych atomów /atmosfera Snoeka/. Tworzenie się uporządkowanych atmosfer wokół dyslokacji można uważać za pierwsze stadium wydzielania, podczas gdy w następnym stadium wydzielanie występuje na dyslokacjach. W związku z przyjęciem takiego mechanizmu wydzielania, słuszne powinno być założenie, że wzrost gęstości dyslokacji powoduje przyspieszenie procesu wydzielania. Faktycznie taki mechanizm obserwowano w przedstawionych badaniach. Dla próbek o większym stopniu odkształcenia plastycznego obserwowano większe przyrosty pola koercji magnetycznej w czasie izotermicznego starzenia /rys. 4 i 5-krzywa dla $N=0,03$ %wag/. Inaczej przebiega ten proces dla próbek o gęstości dyslokacji odpowiadającej 2%-owemu odkształceniu /rys. 1 i 2-4 i 5/. Dla takiej gęstości dyslokacji występują największe przyrosty natężenia pola koercji magnetycznej, a zatem najszybciej przebiega proces wydzielania azotu. Potwierdzeniem tej anomalii są również badania elektromikroskopowe, które wyraźnie pokazują szybszy wzrost gęstości wydzieleni w próbkach odkształconych o 2% /rys.7/ w porównaniu z szybkością wydzielania obserwowaną w próbce odkształconej np. o 5% /rys. 8/. W celu wytłumaczenia tego zjawiska konieczne jest uwzględnienie wzrostu pozornej rozpuszczalności atomów międzywęzłowych, związanej ze wzrastającą gęstością dyslokacji, co w dotychczasowych rozważaniach było pomijane. Wzrost pozornej rozpuszczalności zmniejsza stan przesylenia co zmniejsza szybkość wydzielania się azotu. Odkształcenie plastyczne około 2% może być optymalnym odkształceniem, dla którego wzajemne oddziaływanie pomiędzy dyslokacjami a atomami międzywęzłowymi silnie dominuje nad wzrostem pozornej rozpuszczalności.

Inną zależność szybkości procesu wydzielania od stopnia odkształcenia obserwowano w próbkach zawierających azot w pobliżu maksymalnej rozpuszczalności. W tym przypadku proces wydzielania zachodzi wolniej - zależność przyrostów natężenia pola koercji magnetycznej od odkształcenia jest funkcją malejącą /rys. 5 - krzywa dla $N=0,1$ %wag/. Badania elektronomikroskopowe na nieodkształconych próbkach o maksymalnej zawartości azotu pokazują, że w całym badanym procesie starzenia nie obserwuje się wydzieleni na dyslokacjach /rys. 6/.

Taki charakter procesu wydzielania azotków jest wynikiem wzajemnego oddziaływania atom międzywęzłowy - atom międzywęzłowy, które odgrywa dominującą rolę w procesie wydzielania przy zawartości azotu w próbkach w pobliżu maksymalnej zawartości /rozpuszczalności/.

Znaleziony efekt silnego przespieszenia procesu wydzielania azotu z przesyconego roztworu żelaza alfa, potwierdzony w badaniach grupy sztutgardzkiej pod kierunkiem Kronmullera, wymaga opracowania modelu teoretycznego, uzasadniającego postawioną hipotezę roboczą o optymalnej gęstości dyslokacji dla tego procesu.

Literatura:

1. J.L. Snoek: *Physica*, 8, 1941, s. 711.
2. F.R. Nabarro: *Rep. of Confer. on Strength of Solids Physical Society*, 1948, s. 38.
3. G. Schoeck, A. Seeger: *Acta Met.*, 7. 1959., s.469.
4. J.Heslop., N.J. Petch: *Phil. Mag.*, 1. 1956, s.866
5. Y Nakada, A.S. Keh: *Acta Met.*, 16.1968. s. 903.
6. J. Drabecki: *Praca doktorska*, IF PAN, Warszawa, 1974.
7. W.Precht: *Z. Angew. Phys.*, 21.1966, s. 57.
8. G.R. Booker: *Acta Met.*, 9, 1961, s. 590
9. W. Precht, J.Ignaciuk, J.Kwiatkowski, R.Olik, J.Ratajeki.
Mat. i Obr. Ciepła , 32, 1978 s.2.

Z. Herman., J. Karasińska-Kwiatkowska
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

WPLYW ZAWARTOŚCI I WIELKOŚCI ZIAREN WĘGLIKA KRZEMU NA
NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI ŻYWIC EPOKSYDOWYCH.

Streszczenie.

W pracy opisano zależność twardości, udarności oraz wytrzymałości na zginanie epoksydowego tworzywa z węglikiem krzemu od wielkości ziarna napełniacza i jego procentowej zawartości.

Abstract.

It was described the examinations of the hardness, impact strength and bending strength of the silicon carbide - epoxide cured composition. It was stated the dependence of the above properties from the size grain and amount of the silicon carbide.

Содержание,

В работе представлена зависимость твердости, ударной вязкости и сопротивления изгибу оксидированной пластмассы с карбидом кремния от величины зерна наполнителя и его процентного содержания.

Zmianę własności tworzywa epoksydowego można osiągnąć przez wprowadzenie do kompozycji różnego rodzaju napełniaczy. Przez dobór rodzaju napełniacza i jego ilości możemy w szerokich granicach zmieniać własności mechaniczne i elektryczne tworzywa [1]. Wprowadzając w skład kompozycji epoksydowych węglík krzemu zamierzano uzyskać tworzywo o własnościach ściernych. Własności fizyczne otrzymanego tworzywa prognozują zastosowanie jego jako materiału na formy niedokształcalne, wkładki do form i dysz w przetwórstwie ciśnieniowym tworzyw sztucznych, tarcze hamulcowe oraz jako materiał polerski w obróbce gładkościowej metali.

Do wykonania tworzywa jako napełniacza użyto trzy rodzaje węgliku krzemu:

F 240/45 - o zawartości 50% ziarna 44,5 μm ,

F 360/23 - o zawartości 50% ziarna 22,8 μm ,

F 500/13 - o zawartości 50% ziarna 12,8 μm .

Do badań przygotowano kompozycje wg proporcji materiałów podanej w tabeli 1.

Tabela 1. Proporcje materiałów stosowane w kompozycji oraz oznaczenie próbek.

oznaczenie próbki	numer ziarna	skład ilościowy komp.	
		%wag.SiC	% wag.żywicy
A ₀	-	0	100
B ₃₀	F 240/45	30	70
B ₅₀	F 240/45	50	50
B ₆₅	F 240/45	65	35
C ₃₀	F 360/23	30	70
C ₅₀	F 360/23	50	50
C ₆₅	F 360/23	65	35
D ₃₀	F 500/13	30	70
D ₅₀	F 500/13	50	50
D ₆₅	F 500/13	65	35

Składniki mieszano w mieszalniku Molinex f-my Fritsch, z regulacją obrotów mieszadła od 300 do 1500 obr/min, zappatrzo-
nym w płaszcz grzejny. Mieszanie prowadzono w układzie termosta-
towanym w temperaturze 323^oK przez okres 5 h, zmieniając
w czasie mieszania obroty mieszadła w cyklu:

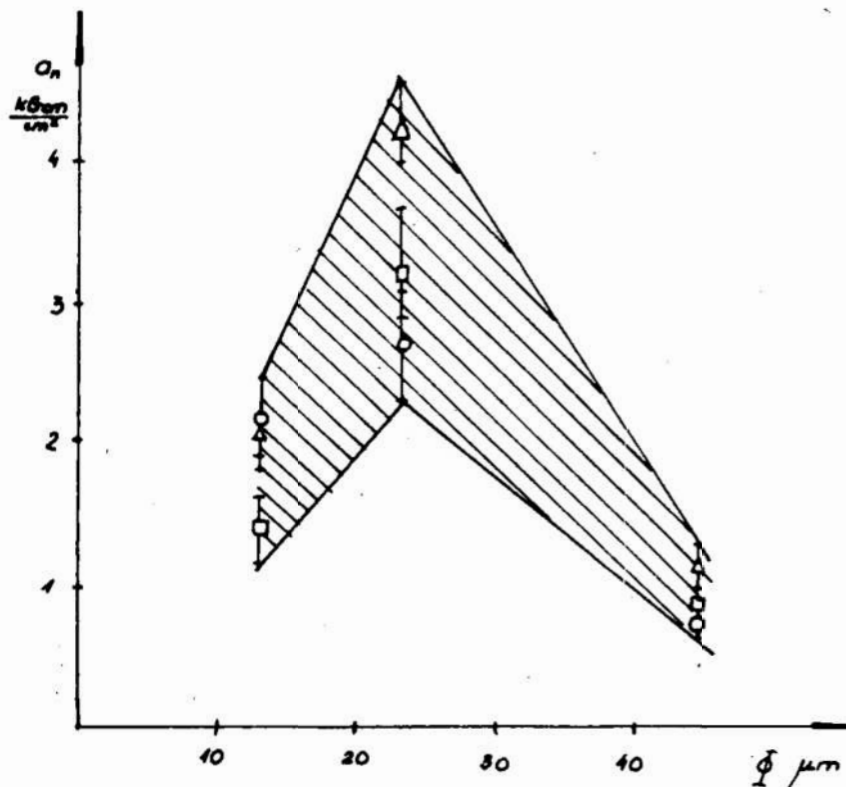
300 obr/min - 1 h

500 obr/min - 3 h

300 obr/min - 1 h

Przy wywieszaniu węglika krzemu z żywicą epoksydową Epidian 5 i schłodzeniu mieszaniny do około 293^oK dodawano utwardzacz Zy1/ trójetylenoczteroamina/ w ilości 12 cz.wag. na 100 cz.wag. żywicy i mieszano przez 5 min., a następnie kompozycje wylewano do wypoziomowanych form. Czas wstępnego utwardzania kompozycji w formach wynosił 24 h, po czym kompozycje wyjmowano z form i dotwardzano w suszarce w temperaturze 233^oK przez 2 h i chłodzi-
dzono razem z suszarką.

Badania własności mechanicznych przeprowadzono na próbkach po 10 dniach sezonowania utwardzonych próbek kompozycji. Określano udarność, wytrzymałość na zginanie i twardość w zależności od ilości i granulacji węglika krzemu. Próbki do badań wycinano piłą diamentową. Dla uniknięcia błędnych wyników spowodowanych występowaniem efektów brzegowych, do badań pobierano próbki z części środkowej odlewów. Udarność i wytrzymałość na zginanie oznaczano na próbkach przygotowanych zgodnie z normami [2,3] Pomiary udarności i wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na aparacie Dynstat. Dokładność odczytu momentu gnącego - 0,5kGcm; dokładność odczytu energii potrzebnej do udarowego zniszczenia próbki - 0,05 kGcm. Zmiany udarności i wytrzymałości na zginanie w funkcji wielkości ziaren węglika krzemu i jego procentowej zawartości przedstawiono na rys. 1 i 2. Pomiary twardości metodą wciskanej kulki przeprowadzono wg. normy 4 na maszynie wytrzymałościowej TENSOMETR W f-my Monsanto. Jako wgłębnik zastosowano kulkę o średnicy 5 ± 0,025 mm. Nacisk na kulkę wynosił 98 kG. Sposób pomiaru głębokości odcisku pokazano na rys. 3. Dokładność odczytu głębokości odcisku - 0,005 mm; Dokładność odczytu siły - 0,5 kG. Zmiany twardości tworzywa w funkcji procentowej zawartości węglika krzemu i wielkości jego ziarna przedstawiono na rys. 4 i 5.

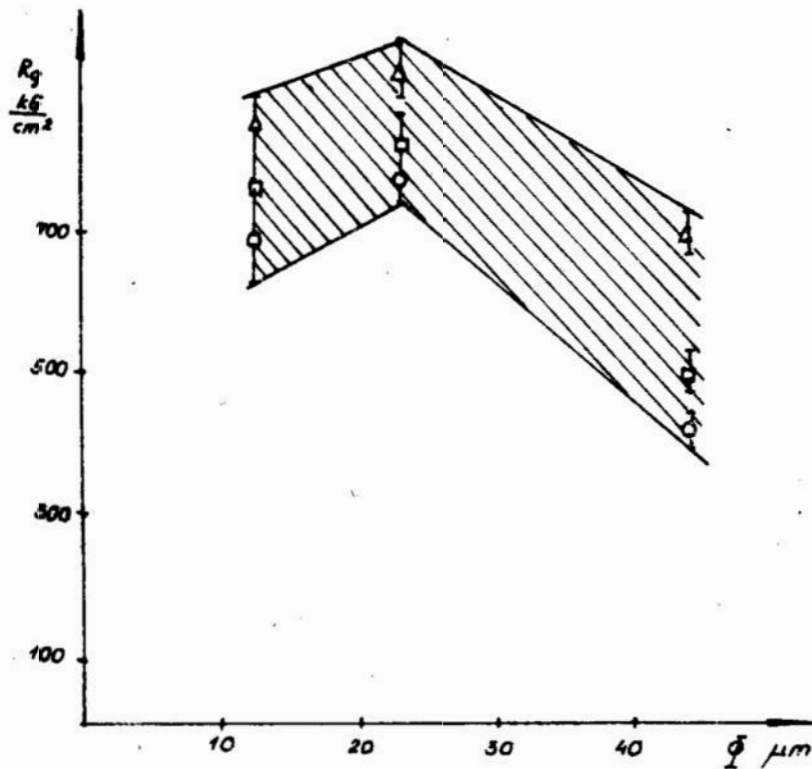


Rys. 1. Udarność a_n w funkcji wielkości ziarna SiC dla próbek o zawartości : \circ - 3% SiC, \square - 50% SiC, \triangle - 65% SiC.

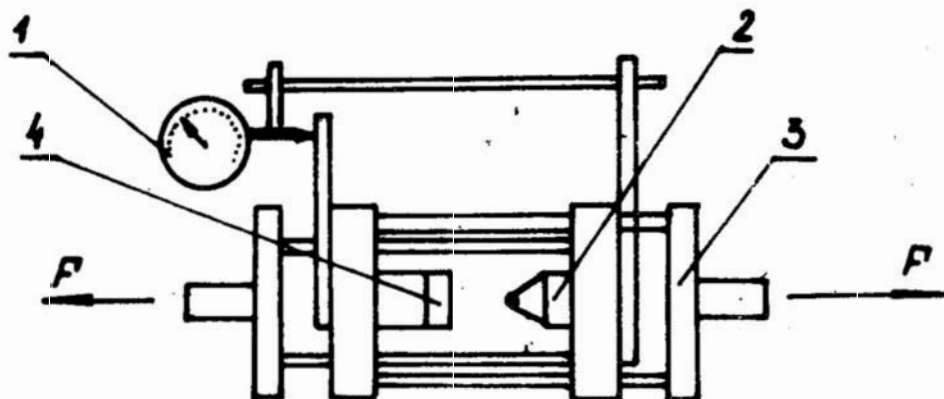
W celu scharakteryzowania jednorodności struktury otrzymanych tworzyw, przeprowadzono obserwacje w mikroskopie scanningowym przełomów próbek po badaniach udarności i wytrzymałości na zginanie /fotografie 1 - 6/.

Dyskusja wyników badań.

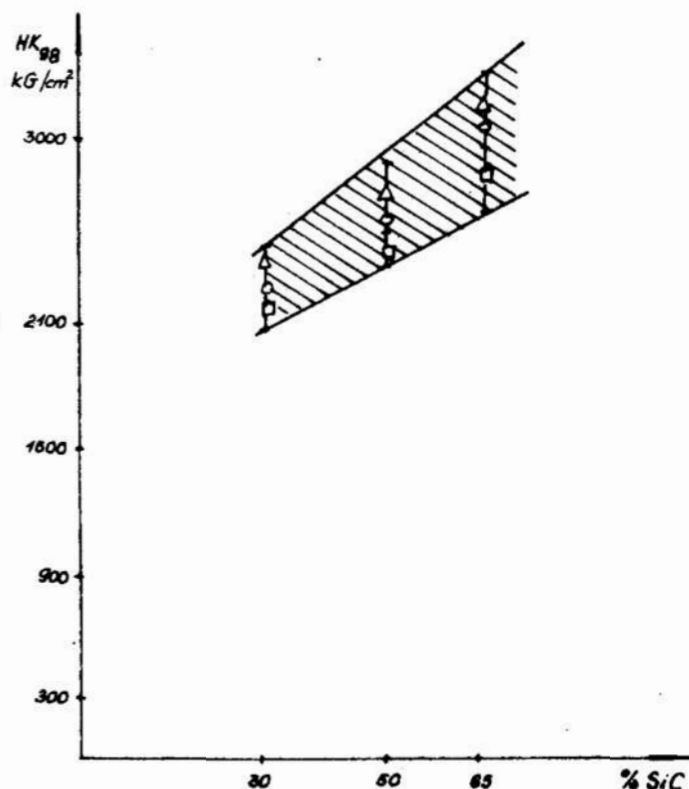
Na podstawie wyników badań udarności oraz wytrzymałości na zginanie próbek tworzyw z różnymi zawartościami węgla krzemu /rys.1 i 2/ stwierdzono, że dodatek węgla krzemu jako napełniacza do żywicy epoksydowej Epidian 5 powoduje wzrost udarności próbek tworzywa z SiC o uziarnieniach F360/23 i F 500/13; natomiast nieznaczny spadek tej wartości dla kompozycji z ziarnem F 240/45.



Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie R_g w funkcji wielkości ziarna SiC dla próbek o zawartości: O- 30% SiC, \square -50% SiC, Δ - 65% SiC.



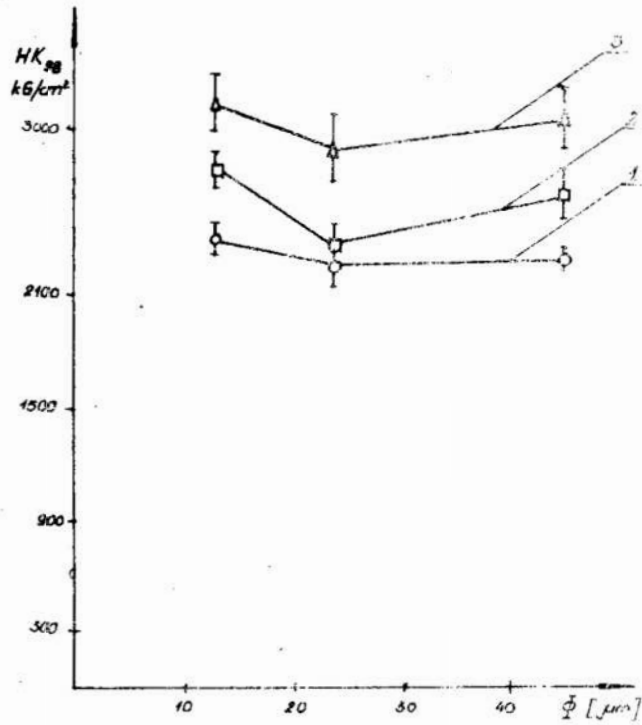
Rys. 3. Sposób pomiaru głębokości odcisku kulki w badanej próbce: 1-czujnik zegarowy, 2-wgłębik, 3-uchwyt maszyny wytrzymałościowej, 4 - badana próbka.



Rys. 4. Twardość HK_{98} w funkcji procentowego udziału SiC:
□ - dla próbek serii B, ○ - dla próbek serii C, △ - dla próbek serii D.

Podobnie wytrzymałość na zginanie wzrasta dla tworzywa z ziarnami F - 360/23 i F 500/13, natomiast obserwowano nieznaczny spadek dla tworzywa z ziarnami F 240/45 do zawartości 30%, który powodowany był sedymentacją węgliku krzemu. Przy większej zawartości węgliku krzemu sedymentacja jest utrudniona, ponieważ żywica spełnia rolę spoiwa jednolicie oblewającego ziarna SiC fot. 2.

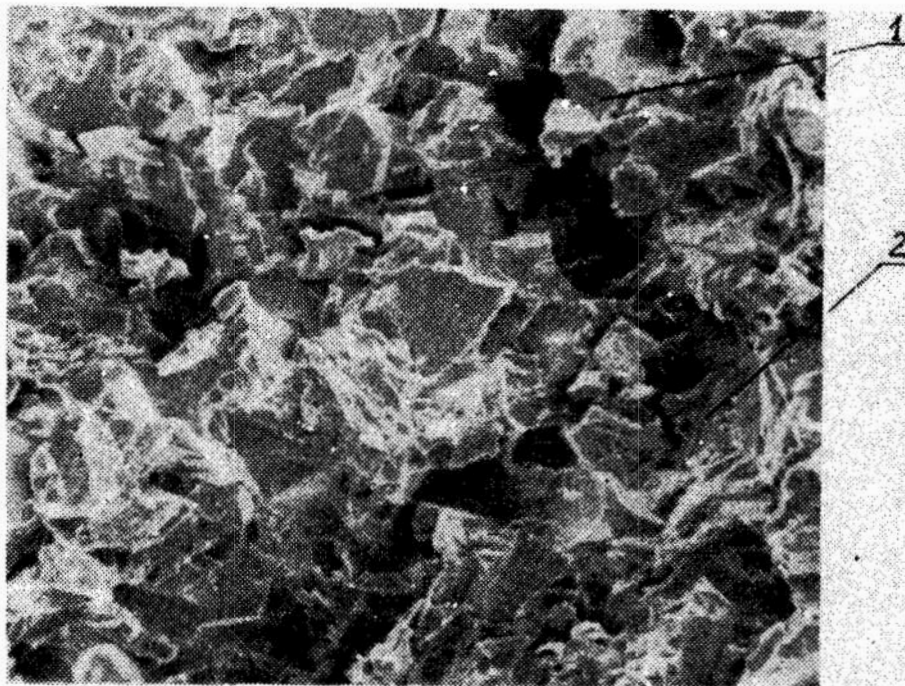
W przypadku mniejszych zawartości SiC obok obszarów jednolicie wypełnionych ziarnami napełniacza istnieją obszary o niejednorodnym rozłożeniu ziaren napełniacza- lub "puste" fot. 1.



Rys. 5. Twardość HK_{98} w funkcji wielkości ziarna SiC dla próbek δ zawartości: krzywa 1 - 30% SiC, krzywa 2 - 50% SiC, krzywa 3 - 65% SiC.



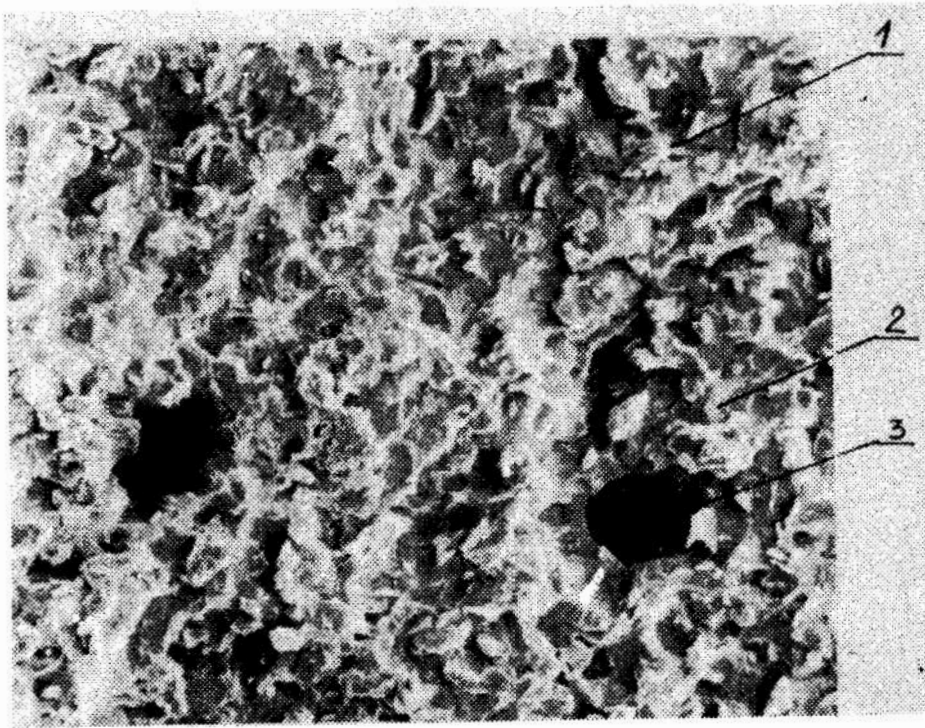
Fot.1. Próbką B₆₅, powiększenie 200 x: 1-powierzchnia próbki, 2-żywica, 3 - ziarna węgliku krzemu.



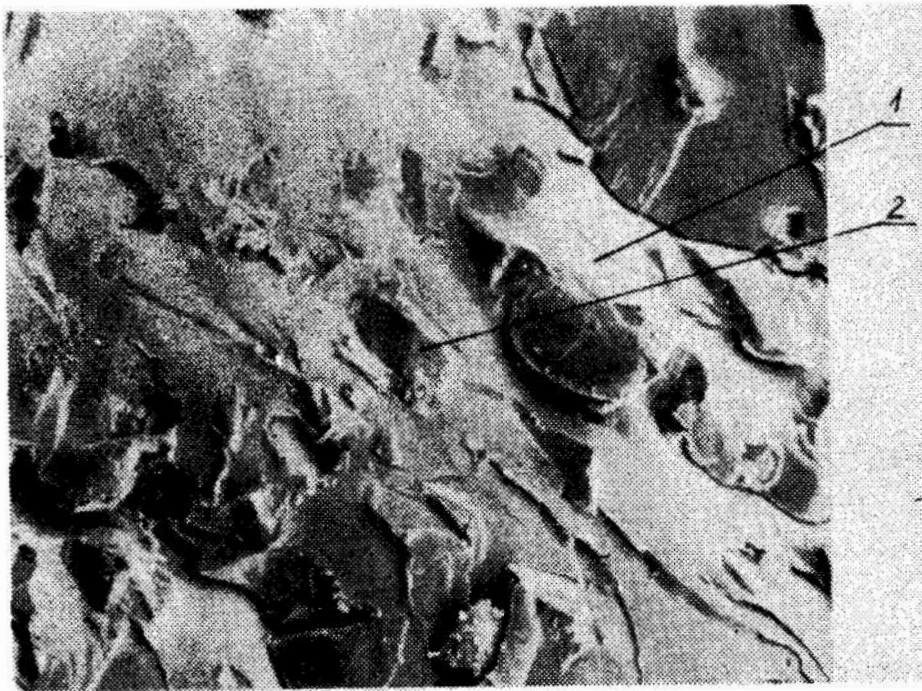
Fot. 2. Próbką C_{65} , powiększenie 300 x: 1 - ziarna węglika krzemu, 2 - żywica.

Spadek własności mechanicznych, obserwowany dla próbek z ziarnami F 500/13 tj. próbek serii D spowodowany był prawdopodobnie zapowietrzeniem odlewu. Na fot. 3 przedstawiono przełom próbki D_{65} z widocznymi porami. Na fotografiach 4 i 5 pokazano przełomy próbek C_{30} i C_{65} z widocznymi różnicami upakowania kompozycji węglikiem krzemu.

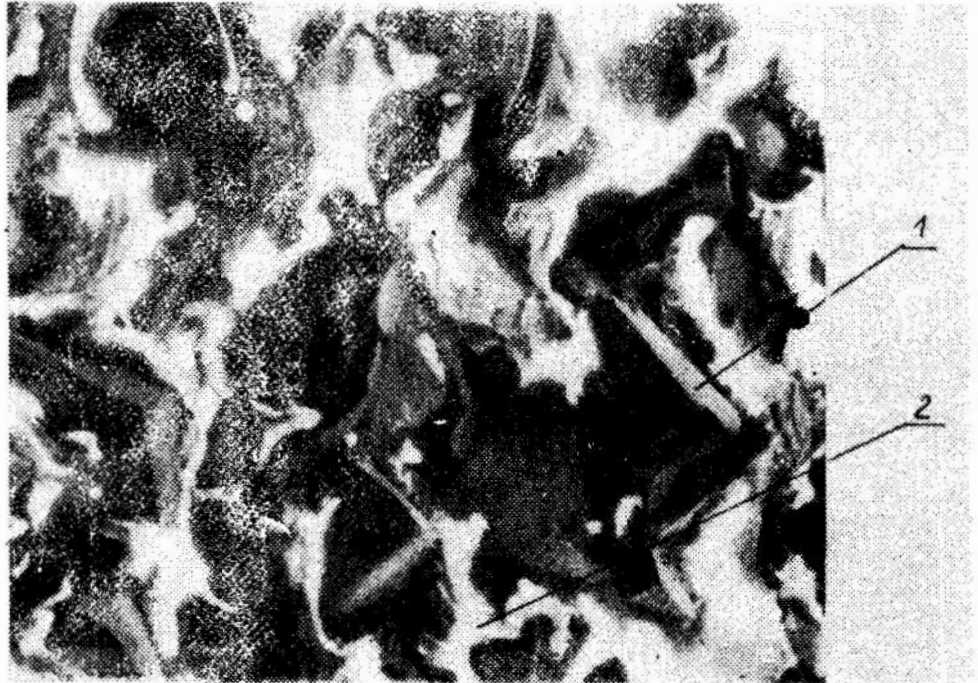
Przy małych zawartościach węglika krzemu w tworzywie w niejednorodnie wypełnionych próbkach fot. 4 skupiska ziaren napełniająca są od siebie znacznie oddalone i niejednorodnie oblane spoiwem fot. 6 tak, że udział siły adhezji w podnoszeniu wytrzymałości mechanicznej jest w tych próbkach tworzywa niewielki. Natomiast w próbkach tworzywa o większej zawartości węglika krzemu ziarna jego są rozłożone jednorodnie, blisko siebie i dokładnie oblane spoiwem epoksydowym fot. 2 .



Fot. 3. Próbka D₆₅, powiększenie 300x: 1- żywica;
2 - węglík krzemu, 3 - pory.



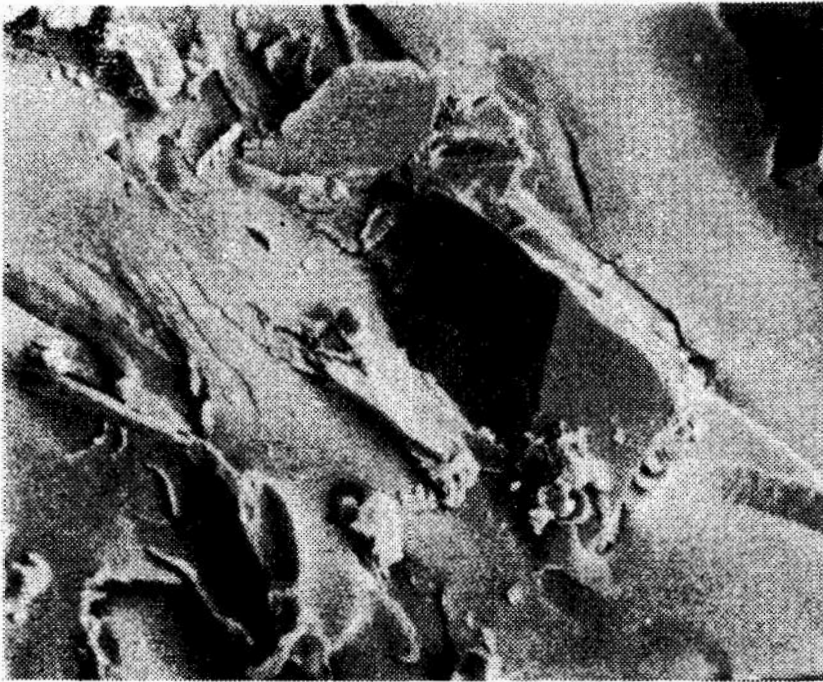
Fot. 4. Próbka C₃₀, powiększenie 300 x: 1 - żywica, 2-węglík
krzemu.



Fot. 5. Próbka C₆₅, powiększenie 700x:1-ziarna SiC,2-żywica.

Występujące w takich układach duże siły adhezji na granicach ziaren węgliku krzemu i spoiwa epoksydowego podnoszą znacznie wytrzymałość mechaniczną tworzywa.

Wprowadzenie węgliku krzemu do żywicy epoksydowej powoduje znaczny wzrost twardości kompozycji rys.4 . Większe ilości węgliku krzemu powodują umocnienie struktury układu żywica-SiC na skutek wzajemnego zakleszczania się ziarn oraz występowania warstw żywicy pomiędzy tymi ziarnami. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów twardości nie można ustalić jednoznacznej zależności twardości tworzywa od wielkości ziaren SiC rys. 5 dla tych samych udziałów procentowych węgliku krzemu.



Fot. 6. Próbka C₃₀, powiększenie 1000 x.

Duży rozrzut wyników spowodowany był sposobem pomiaru twardości, która oznaczana była na powierzchniach górnej i dolnej odlewu. W takich pomiarach ujawnia się wpływ zjawiska sedymentacji na gęstość upakowania kompozycji ziarnami SiC. Również występowanie por w odlewie fot. 3. wpływa na wynik pomiaru twardości w danym obszarze.

Wnioski.

Wprowadzenie węgliku krzemu do żywicy epoksydowej powoduje wzrost udarności, twardości i wytrzymałości na zginanie tworzywa. Największy wzrost własności mechanicznych obserwuje się dla tworzywa z węglikiem krzemu o numerze ziarna F360/23.

Na podstawie przeprowadzonych badań tworzywa epoksydowego z węglikiem krzemu przewiduje się następujące możliwości jego zastosowania: formy odlewnicze, wkładki do form i dysz w przetwórstwie ciśnieniowym tworzyw sztucznych oraz jako koetki polerskie w obróbce gładkościowej metali.

Literatura.

1. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P. - Żywice epoksydowe
WNT Warszawa 1972
2. Polska norma PN-61/C-89028. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie
udarności za pomocą aparatu Dynstat.
3. Polska norma PN -56/C-04243. Oznaczenie wytrzymałości
na zginanie za pomocą aparatur Dynstat.
4. Polska norma PN-68/C-89-030. Tworzywa sztuczne.
Oznaczanie twardości metodą wciskanej kulki.

D.Herman., A.Kwiatkowski

Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Z BADAŃ NAD ZABEZPIECZANIEM WARSTWĄ TWORZYWA DEWITRYFIKACYJ-
NEGO ZIARNA Z WĘGLIKA KRZEMU PRZED UTLENIANIEM W PROCESIE
SPIEKANIA ZE SPOIWEM CERAMICZNYM.

Streszczenie.

Przedstawiono wyniki badań nad zabezpieczaniem ziaren węgla krzemu przed utlenianiem i przemianami fizykochemicznymi zachodzącymi w temperaturach 1073-1193K. Jako materiał zabezpieczający zastosowano dewitryfikat z TiO_2 .

Stwierdzono korzystny wpływ powlekania powierzchni ziarn węgla krzemu dwutlenkiem tytanu $/TiO_2/$ na zabezpieczenie ich przed utlenianiem.

Uzyskane w wyniku dewitryfikacji szkła tworzywa kompozytowe posiada właściwości mechaniczne kwalifikujące go do wyrobu narzędzi ściernych.

Abstract.

The results of the protection against the oxidation of the silicon carbide grain and also of the chemical and physical transformations occurring at the 1073-1193 K temperatures were presented. Titanium dioxide $/TiO_2/$ was used as the protective film.

The effective influence of the coating of the silicon carbide grains with the titanium dioxide protective layers on the protection against the oxidation was stated.

Composites received as the result of the devitryfication of glass had the mechanical properties qualifying them as the abrasive products.

Содержание

В работе представлены результаты исследований предотвращения окисления и физико-химических изменений зерен карбида кремния в температурах 1073–1193°К. В качестве предотвращающего материала была применена стеклокерамика с TiO_2 .

Было установлено благоприятное влияние вымощения поверхности зерен двуокисью титания с целью обезопасить их перед окислением. Полученный в результате кристаллизации стекла композитовый материал обладает такими механическими свойствами, благодаря которым он может применяться в процессе производства абразивных кругов.

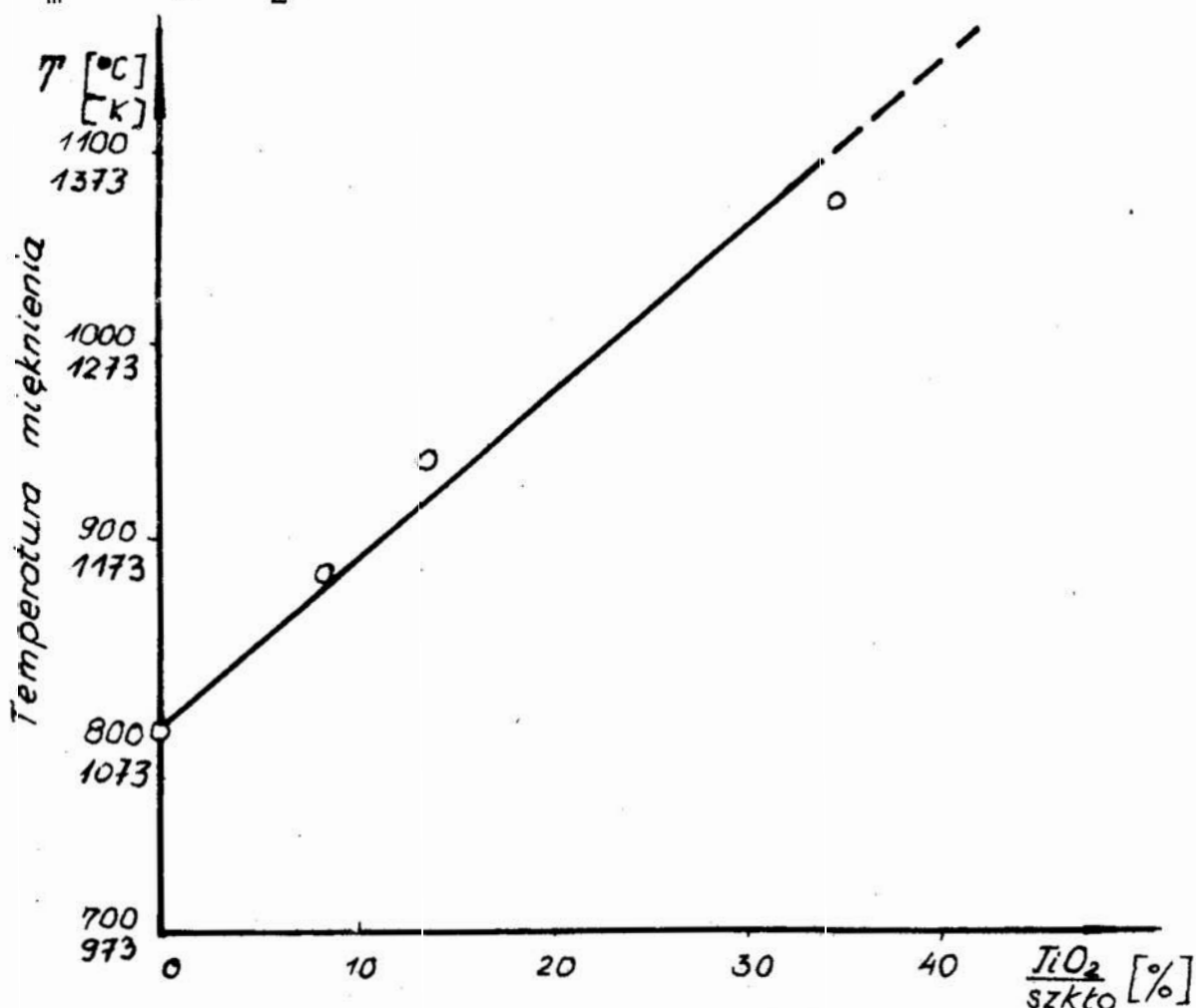
Wprowadzenie.

Podstawową wadą węgliku krzemu jest nietrwałość w wysokich temperaturach oraz wobec spoiw topliwych, szczególnie krzemianów bogatych w tlenki alkaliczne. Związane są z tym problemy doboru spoiw ceramicznych do wiązania tego typu ziarn. W wysokich temperaturach węglík krzemu ulega powierzchniowemu rozkładowi na skutek utleniania. W temperaturze pokojowej szybkość szybkość reakcji utleniania jest bardzo mała, powyżej 1173K szybkość utleniania wzrasta, następuje powierzchniowy rozkład SiC. Zjawisko to powinno być brane pod uwagę przy opracowywaniu ceramicznych materiałów wiążących /spoiw/. Szybkość powierzchniowego rozkładu SiC zależy od składu chemicznego SiC zależy od składu chemicznego spoiwa zastosowanego do wiązania ziaren oraz od temperatury i atmosfery wypalania wyrobu. Pod wpływem wysokiej temperatury i obecności tlenu na powierzchni SiC powstaje warstwa tlenkowa /bezpostaciowa krzemionka lub powyżej 1473-1573K krystobalit/, która w kontakcie z ciekłym spoiwem rozpuszcza się i następuje dalszy rozkład ziarna /1/. Już częściowy rozkład ścierniwa SiC przez stopione spoiwo powoduje pogorszenie własności skrawających ziaren, dlatego też powszechnie w narzędziach z węglikiem krzemu stosuje się tzw. spoiwa spiekalne w przeciwieństwie do topliwych dla elektrokorundu.

Część doświadczalna.

Przedmiotem badań był węglík krzemu czarny 32 /46/ firmy Arendal z którego wykonano wyrób ścierny ze spoiwem ceramicznym. Spoiwo ceramiczne / o uziarnieniu poniżej 63 um/ stanowił dwutlenek tytanu / nukleator krystalizacji/ którym powlekano ziarno ściernie oraz szkło borokrzemowe firmy Corning Glass 7052 o następującym składzie chemicznym [% wag.]: SiO₂-64,9; Al₂O₃-6,92; B₂O₃ -18,74; Na₂O-2,4; K₂O-2,77; BaO-2,96; Li₂O - 0,57; F-0,50. Dla wytworzenia masy ściernej założono strukturę N = 6 i twardość zbliżoną do Q. Zmianę zawartości TiO₂ w stosunku do szkła założono w granicach 0-9% co 1,5%. Pomieważ jako spoiwa użyto szkła katalizowanego TiO₂, określano wpływ TiO₂ na temperaturę mięknięcia szkła na podstawie wyników pomiaru w mikroskopie wysokotemperaturowym.

Zmiany temperatury mięknięcia w zależności od procentowego udziału TiO_2 w szkło przedstawiono na wykresie funkcyjnym $T_m = f \% TiO_2$ /rys. 1/.



Rys. 1. Pomiary temperatur mięknięcia spoiwa /szkło+ TiO_2 / w mikroskopie wysokotemperaturowym.

Zaprojektowane zmiany udziału TiO_2 w stosunku do szkła w granicach 3 - 9% nie pozwoliły na wypalanie wszystkich ściernic w jednakowej temperaturze z uwagi na przesuwanie się punktu mięknięcia spoiwa / TiO_2 + szkło/ w wyższe zakresy temperatur.

Przygotowanie kształtek do badań.

Ziarno ściernic mieszano z 40%-wym roztworem dekstryny w ilości 2 ml na 100 g ziarna. Tak przygotowane ziarna mieszano z TiO_2 /powlekanie ziarna/, a następnie wprowadzano do mieszaniny szkło.

Kształtki formowano na maszynie wytrzymałościowej f-my Monsanto do stałej objętości przy ciśnieniach 6,37-18,63MPa, a następnie suszono w temperaturze 1383K.

Obróbka termiczna I - wypalanie ściernic.

Celem wypalania ściernicy ceramicznej jest mocne związanie spoiwa z ziarnem. Na podstawie badań w mikroskopie wysokotemperaturowym ustalono temperatury wypalania dla każdej kompozycji, a ich wartości liczbowe podano w tab. 1.

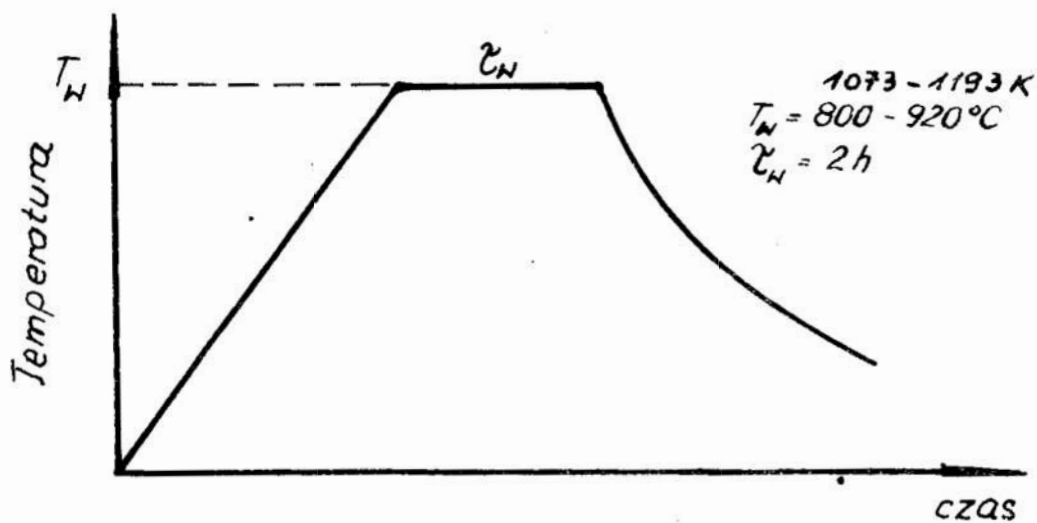
Tabela 1. Zestawienie składów projektowanych mas ściernych.

Nr próbki	Nr struktury	V _p %	V _s %	TiO ₂ w stosunku do szkła	Temperatura wypalania
B	N=6	31,38	18,62	0	800
1	N=6	31,10	18,90	3,0	880
2	N=6	30,90	19,10	4,5	880
3	N=6	30,78	19,22	6,0	900
4	N=6	30,63	19,37	7,5	900
5	N=6	30,40	19,60	9,0	920

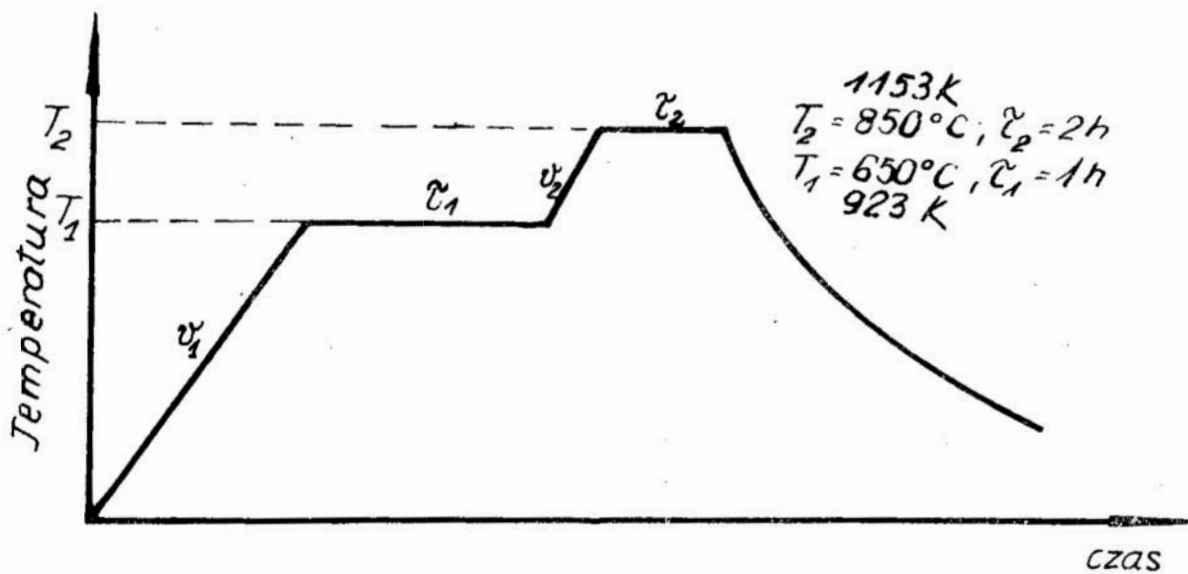
Schemat przyjętej krzywej wypalania przedstawiono na rys.2. Kształtki wypalano w piecu KO 14 w atmosferze powietrza zgodnie z przyjętym schematem /rys.2/.

Wtórna obróbka termiczna - dewitryfikacja spoiwa.

Celem wtórnej obróbki termicznej była próba otrzymania tworzywa dewitryfikacyjnego na granicy ziarno SiC-szkło o początku procesu krystalizacji na powierzchni ziarna ściernego postępującej w głąb spoiwa ceramicznego. Proces wtórnej obróbki termicznej prowadzono w piecu KO 14 w atmosferze powietrza zgodnie z przyjętym schematem /rys.3/.



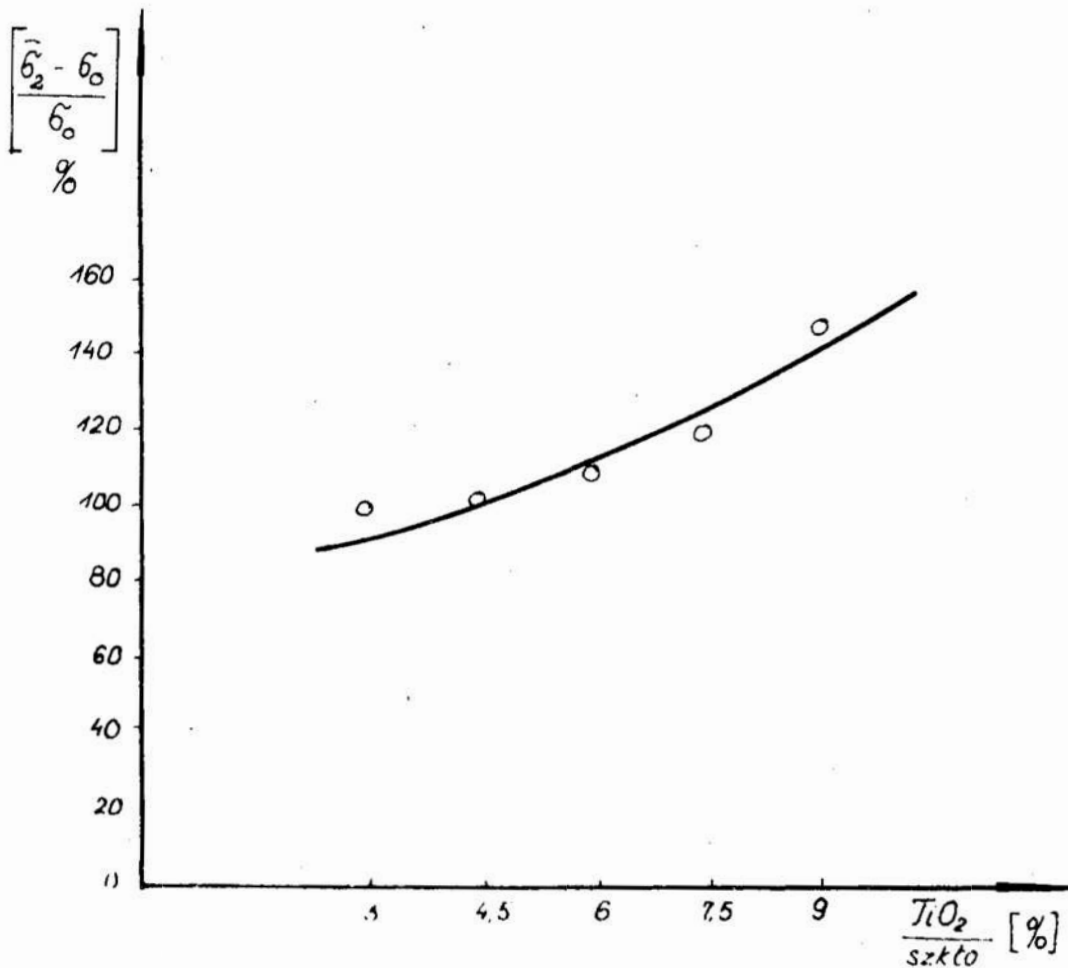
Rys. 2. Schemat krzywej wypalania projektowanych mas ściernych.



Rys. 3. Schemat wtórnej obróbki termicznej.

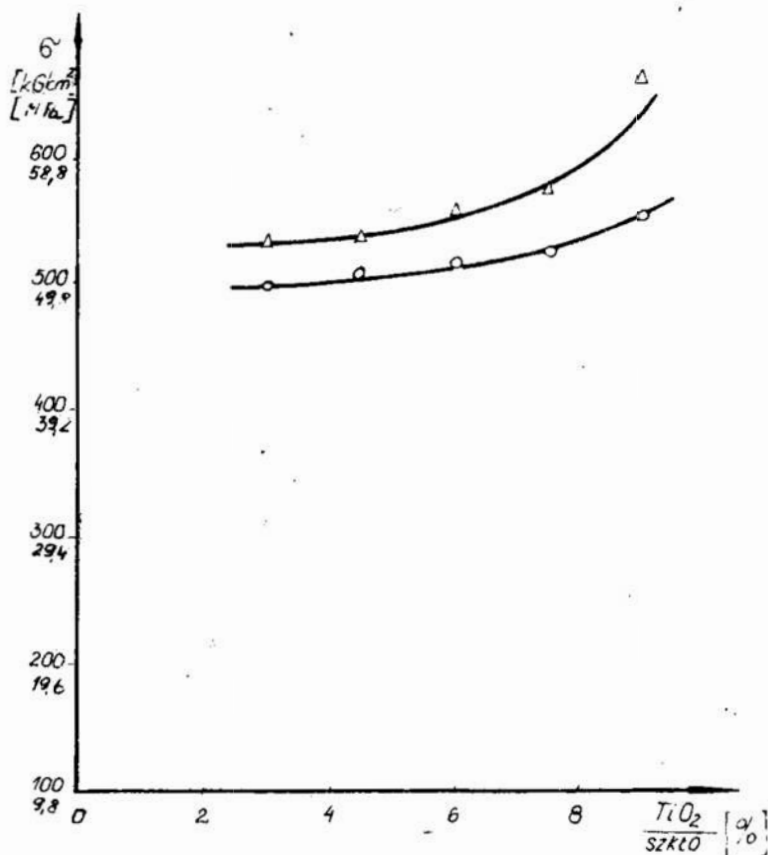
Wpływ procesu zabezpieczenia ziaren ściernych SiC dwutlenkiem tytanu na wytrzymałość mechaniczną ściernicy.

Kształtki poddano badaniom wytrzymałości mechanicznej na ściskanie. Badania te pozwoliły na określenie stopnia związania ziarn SiC w spoiwie dewitryfikacyjnym w zależności od procentowego udziału TiO_2 / substancji powlekającej/ w spoiwie szkliszym i dodatkowej wtórnej obróbce termicznej w stosunku do ściernic niezabezpieczanych TiO_2 i nieobrabianych termicznie wtórnie. Na podstawie badań obserwuje się zbliżoną do liniowej zależność wytrzymałości mechanicznej na ściskanie w funkcji procentowego udziału TiO_2 /rys. 4/.



Rys. 4. Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie próbek ściernic w funkcji % -wego udziału TiO_2 .

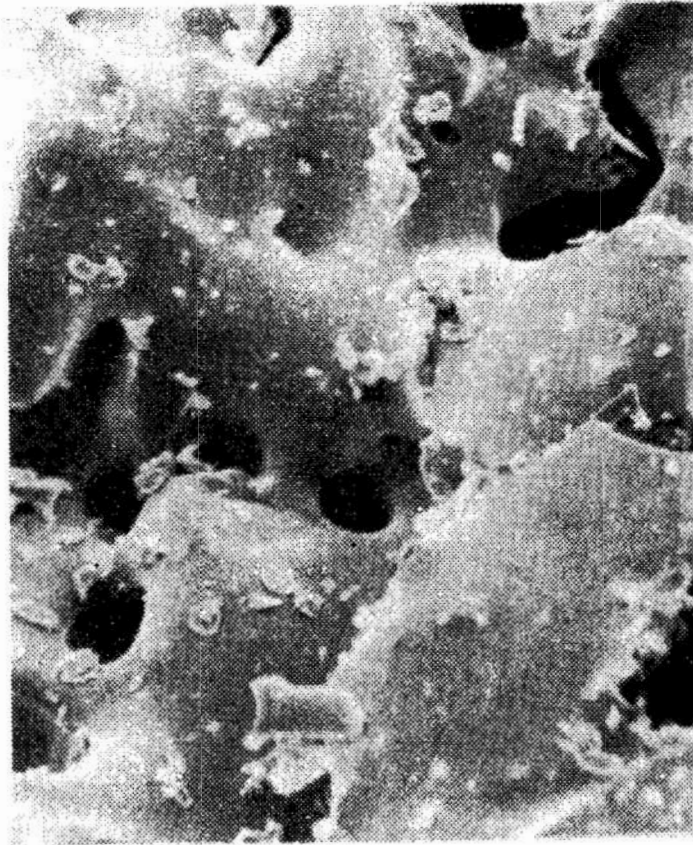
Kształtki ściernic z ziarnem powleczonym po wypalaniu/bez dodatkowej wtórnej obróbki termicznej/ wykazują wyższe wartości wytrzymałości mechanicznej w stosunku do próbek ściernic z ziarnem niepowlekanym. Przeprowadzenie procesów wtórnej obróbki termicznej powoduje dalszy wzrost wytrzymałości mechanicznej próbek ściernic ceramicznych. Z badań wynika, że samo powleczenie ziarna dwutlenkiem tytanu bez dodatkowej wtórnej obróbki termicznej zabezpiecza ziarno i poprawia wytrzymałość mechaniczną ściernicy. Ponieważ najkorzystniejsze własności wytrzymałości mechanicznej na ściskanie uzyskano dla próbek poddawanych wtórnej obróbce termicznej/dewitryfikacji/ przedstawiono zależność procentowego przyrostu wytrzymałości w stosunku do próbek ściernic z ziarnem niepowlekanym TiO_2 / w którym nie wytwarzano warstwy dewitryfikacyjnej/ /rys.5/.



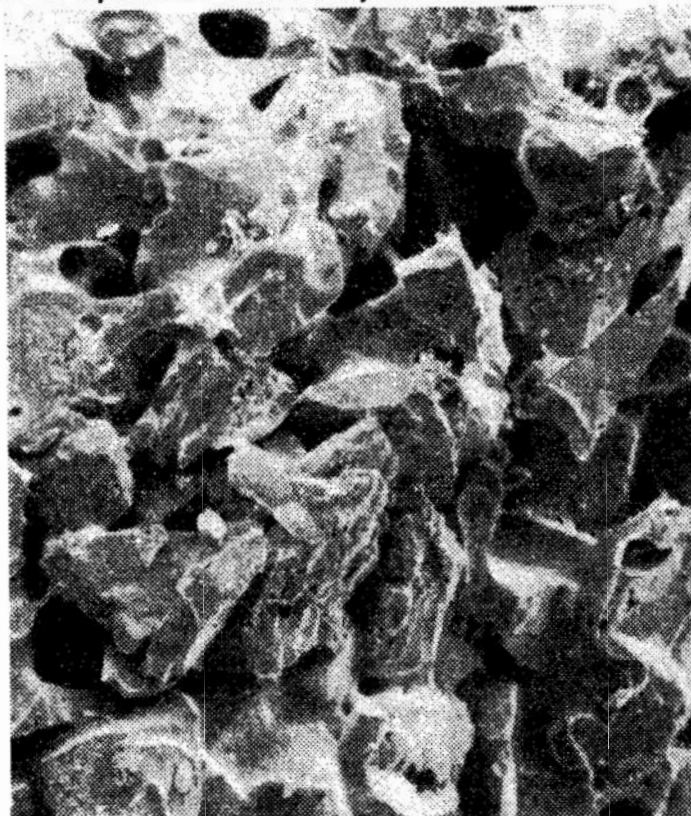
Rys.5. Przyrost wytrzymałości mechanicznej na ściskanie próbek ściernic ze spoiwem CRT po wtórnej obróbce termicznej w stosunku do próbek ściernic z ziarnem niepowlekanym TiO_2 .

Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost procentowego udziału TiO_2 w próbkach ściernic ceramicznych poddawanych tylko procesowi wypalania prowadzi do przyrostu wytrzymałości porównywalnego do przyrostu wytrzymałości, dla danej próbki poddawanej dodatkowej wtórnej obróbce termicznej. Z wykresu przedstawionego na rys. 5 wynika, że poprzez powleczenie ziaren TiO_2 i wytworzenie warstwy tworzywa dewitryfikacyjnego zwiększono ich wytrzymałość mechaniczną na ściskanie o około 150% w stosunku do próbek ściernic z ziarnem niepowlekanym TiO_2 i spoiwem szklistym. Na podstawie założonego podczas badań zakresu zmian zawartości TiO_2 w spoiwie szklistym nie można określić przy jakim procentowym udziale TiO_2 będzie się obserwować optymalne własności wytrzymałości mechanicznej na ściskanie. Wpływ dwutlenku tytanu na strukturę mostka wiążącego ziarna ściernic.

Sposób usytuowania spoiwa i jego strukturę ujawniono podczas badań w mikroskopie scanningowym. Zastosowanie dwutlenku tytanu jako substancji zabezpieczającej przed rozkładem ziarna węgla krzemu i jednocześnie jako nukleatora krystalizacji powoduje zmianę usytuowania spoiwa w ściernicy. Spoiwo szkliste w wyrobie z ziarnem niepowleczonym obficie otacza ziarna w sposób przedstawiony na fot.1. zakrywając kształt ziarna i jego krawędzie ścierające. W temperaturze w której próbka była wypalana szkło posiada jeszcze dużą lepkość. Przeprowadzone próby podwyższenia temperatury wypalania powodowały deformację wyrobu. Powleczenie ziarn dwutlenkiem tytanu pozwoliło na podwyższenie temperatury wypalania bez deformacji wyrobu do zakresu w którym lepkość szkła była nieco mniejsza, co przyczyniło się do równomiernego usytuowania spoiwa na ziarnach i bardziej widocznych konturów ziarna ściernego/fot.2/ a tym samym prawdopodobnie lepszych własności wyrobu w aspekcie użytkowym. Dwutlenek tytanu nie tylko zabezpiecza ziarno ściernic przed rozkładem ale także rozproszony po powierzchni ziarna w ściernicy ze spoiwem szklistym powoduje jego krystalizację od powierzchni ziarna w głąb spoiwa szklistego /fot.3/ Na nietrawionych przełamach widoczne są poprzez fazy szkliste iglaste kryształy o różnej długości i różnorodnie ukierunkowane.



Fot. 1. Powierzchnia przełomu ściernicy z ziarnem niepowleczonym i spoiwem szklistym. Pow. 1000x.



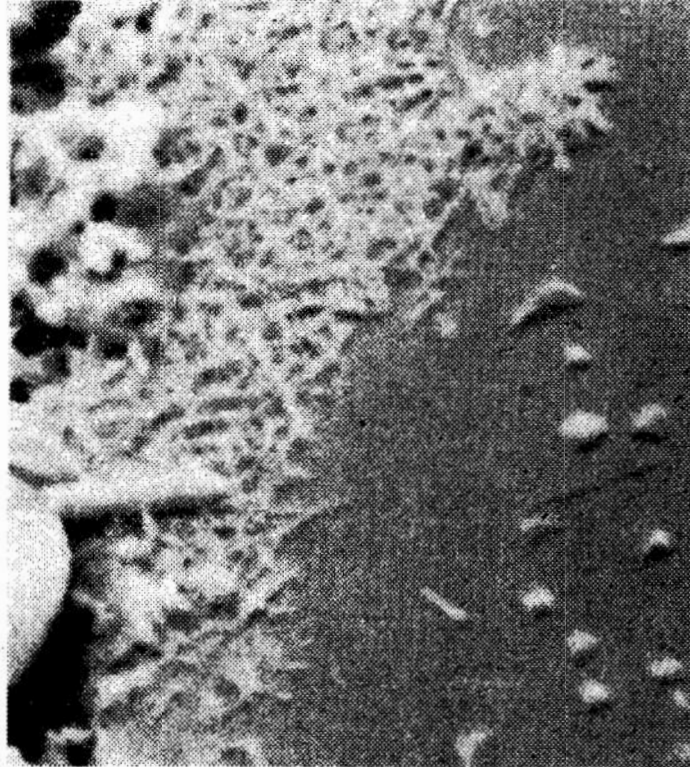
Fot. 2. Powierzchnia przełomu ściernicy ze spoiwem CRT /szkło + ceramika/. Pow. 300x.



Fot. 3. Powierzchnia przełomu próbki ściernicy po wtórnej obróbce termicznej. Pow. 300x.

W próbkach poddanych trawieniu w 15%-wym kwasie fluorowodorowym ujawniono konglomeraty iglastych kryształów, miejscami bardzo gęsto upakowanych, przeplatających się wzajemnie tworząc siatkową strukturę tworzywa dewitryfikacyjnego /fot.4,5/. Iglaste kryształy oblane niewielką ilością fazy szklistej jak gdyby zakleszczają ziarno ściernic, co prawdopodobnie jest przyczyną wzrostu wytrzymałości mechanicznej spoiwa. Nierównomierne usytuowanie fazy krystalicznej/fot.6/ jest spowodowane nierównomiernym rozproszaniem dwutlenku tytanu po powierzchni ziaren ściernych /fot.7¹/.

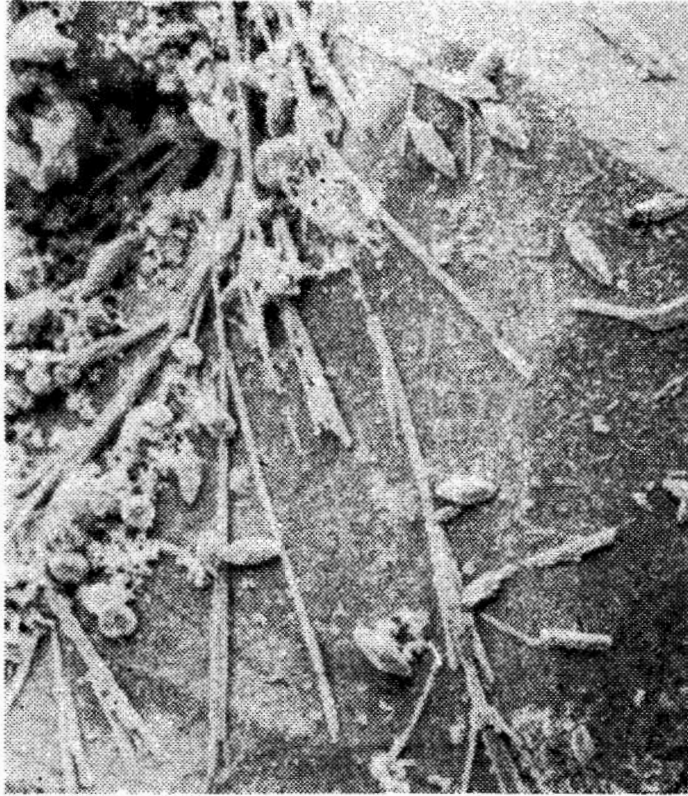
Ilość powstających kryształów a także ich regularność i długość są zależne od procentowego udziału TiO_2 w stosunku do szkła. Z przeprowadzonych obserwacji i na podstawie danych literaturowych 2,3 można przypuszczać, że podstawową fazę krystaliczną w otrzymanym spoiwie stanowią iglaste kryształy tytanianu glinu lub rutyłu.



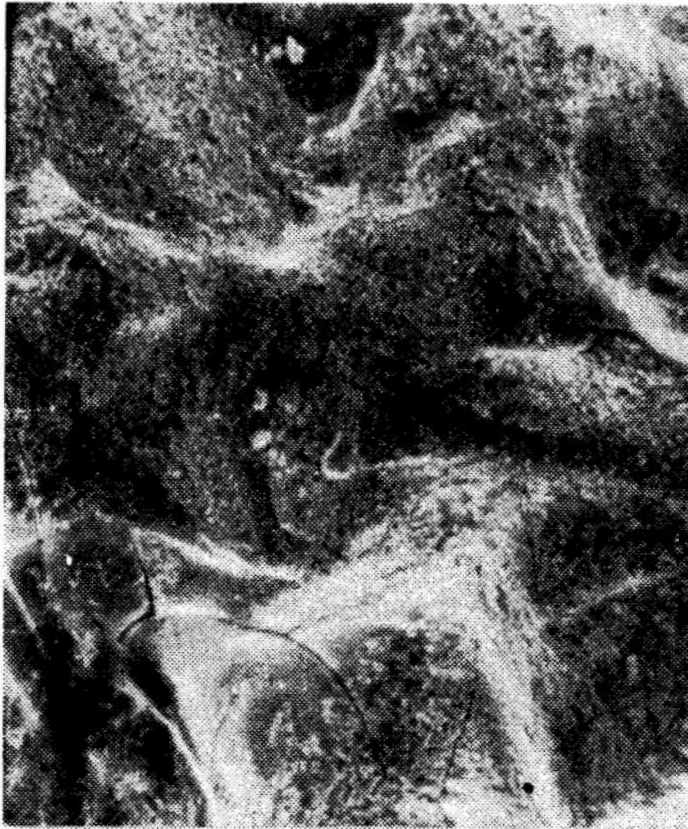
Fot.4. Fragment powierzchni przełomu trawionego próbki po wtórnej obróbce termicznej. Pow. 10 000x.



Fot. 5. Powierzchnia przełomu próbki po wtórnej obróbce termicznej. Pow. 300x.



Fot. 6. Fragment powierzchni przełomu trawionego próbki po wtórnej obróbce termicznej. Pow. 1000x.



Fot.7. Węglík krzemu powleczoney TiO_2 . Pow. 1000x.

Podsumowanie.

Na podstawie wyników badań wytrzymałości mechanicznej na ściskanie należy stwierdzić, że dwutlenek tytanu w pełni kwalifikuje się jako substancja wzmacniająca złącze spoiwoziarno ściernie i zabezpieczająca SiC przed korozją. Ponadto może on być stosowany jednocześnie jako substancja powlekająca i jako nukleator krystalizacji. Poprzez zmianę procentowego udziału TiO_2 w stosunku do szkła w granicach 3-9% oraz parametrów wtórnej obróbki termicznej można sterować własnościami wytrzymałości mechanicznej ściernic. Wykazano, że istnieje możliwość wykonania wyrobu ściernego o tej samej wytrzymałości mechanicznej co wyroby z elektrokorundem - wymaga to jednak prowadzenia dalszych badań. W założonym zakresie zmian zawartości TiO_2 w granicach 3-9% nie stwierdzono optymalnego udziału TiO_2 , dlatego też należy przeprowadzić dalsze badania z zastosowaniem TiO_2 powyżej 9%. Stosowanie spoiwa topliwego do ziaren ściernych z węglika krzemu mimo wzrostu wytrzymałości wyrobu nastrocza szereg trudności technologicznych w związku z koniecznością stosowania precyzyjnej obróbki termicznej, której nieprzestrzeganie powoduje deformację kształtu wyrobów.

Literatura.

1. Knop L. Obróbka ścierna, 1974, 1,9.
2. Biereżnoj A.W. Sitały i fotositały, Strojdat 1968.
3. Stępień R. Szkło i ceramika 1976 nr 10.

J. Morawski., B. Pietraszewska
ZPE KAZEL Koszalin

WPŁYW ROZDRABNIANIA STRUMIENIOWEGO NA CHARAKTERYSTYKĘ
ZIARNOWĄ α - Al_2O_3

Streszczenie.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu rozdrabniania tlenku glinu w młynie strumieniowym MPO-300 na jego charakterystykę ziarnową.

Pokazano, że w procesie rozdrabniania, dominuje mechanizm rozbijania ziaren. Wykazano także możliwość kontrolowania średniej wielkości ziaren i ich rozkładu, drogą zmian warunków pracy młyna strumieniowego.

Abstract.

The paper presents the results of an investigation on the effect of aluminium oxide grain size reduction on the resulting grain size characteristic while using a MPO-300 jet mill.

It is shown that the predominant mode of size reduction is grain splitting and a possibility exists to control mean grain size and distribution through altering the working conditions of the jet mill.

Содержание

В работе представлены результаты исследования влияния дробления окиси алюминия на струевой мельнице МРО-300 на его зерновую характеристику. Доказывается, что преобладающим способом дробления является расколка зерен. Указываются возможность программирования величины среднего зерна и зернового разложения путем изменения условий работы струевой мельницы.

Wstęp.

W wyniku rozdrabniania materiału następuje zmiana jego charakterystyki ziarnowej a w szczególności; zmniejszenie ziarn, zmiana rozkładu ziarnowego oraz zmiana kształtu ziaren. Parametry te mają istotny wpływ na przebieg procesu wytwarzania tworzyw ceramicznych, ponieważ związane są z energią powierzchniową, upakowaniem ziarn oraz homogenizacją składników. Intensywność zmian charakterystyki ziarnowej podczas rozdrabniania uzależniona jest od rodzaju rozdrabnianego materiału oraz od mechanizmu rozdrabniania. Dla materiałów o wysokiej twardości nie wykazujących wyraźnych płaszczyzn łupliwości np α - Al_2O_3 mechanizm rozdrabniania ma decydujący wpływ na uzyskiwaną charakterystykę ziarnową.

Dotychczas w przypadku α - Al_2O_3 powszechnie stosuje się rozdrabnianie obrotowe lub wibracyjne, przy których podstawowym mechanizmem jest ścieranie/2/.

Przeprowadzone zostały badania charakterystyki ziarnowej

α - Al_2O_3 rozdrabnianego w młynie strumieniowym, gdzie rozdrabnianie odbywa się poprzez rozbijanie ziaren.

Przeprowadzono próby programowania charakterystyki ziarnowej na drodze zmiany podstawowych parametrów młyna strumieniowego.

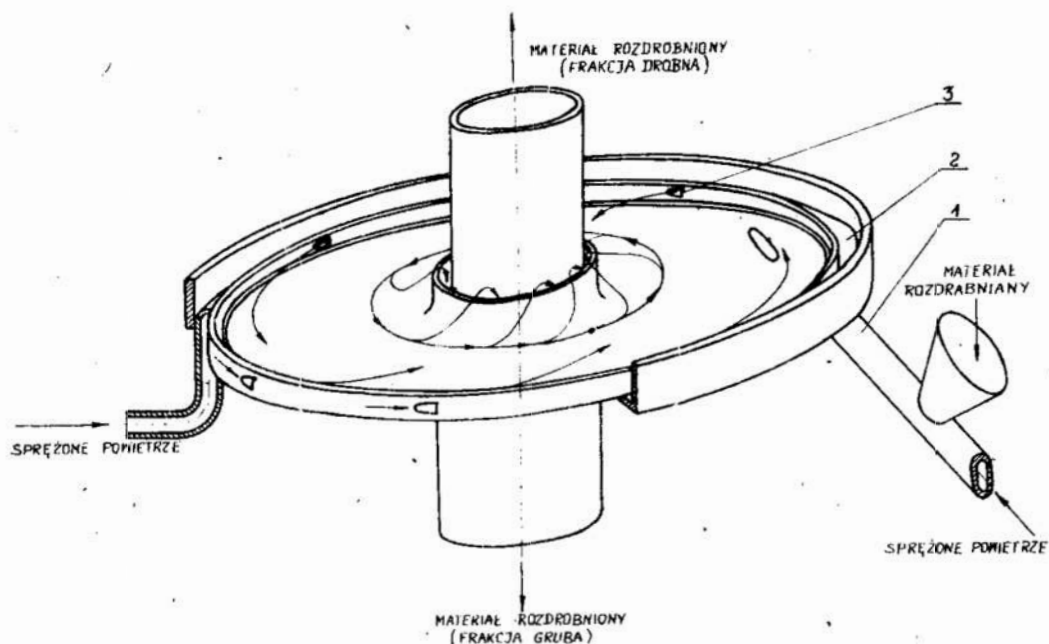
Charakterystyka młyna strumieniowego.

Rozdrabnianie prowadzono w młynie powietrzno-odśrodkowym MPO-300 urządzeniu prototypowym wykonanym przez Centralne Biuro Konstrukcyjne Urządzeń Chemicznych w Krakowie.

Podstawowym zespołem w/w urządzenia /rys.1/ jest komora mielenia. Materiał przeznaczony do mielenia dostarczany jest do komory mielenia dozownikiem powietrznym 1. Sprężone powietrze z kolektora 2, dyszami 3 ustawionymi pod kątem 30° na obwodzie komory mielenia dostarczane jest do jej wnętrza. Na skutek dużych prędkości powietrza wychodzącego z dysz znajdujące się w ruchu wirowym w komorze cząstki materiału rozdrabnianego nabierają znacznych prędkości i zderzając się powodują wzajemne rozbijanie.

Rozdrobnione cząstki unoszą się z powietrzem po torach spiralnych i odprowadzane są na zewnątrz komory do separatorów, skąd otrzymuje się gotowy rozdrobniony produkt.

Cząstki, które nie uległy rozdrobnieniu na skutek siły odśrodkowej są powtórnie odrzucane w kierunku dysz do ponownego rozdrobnienia /4/.



Rys. 1. Schemat komory mielenia młyna MPO-300.

Część eksperymentalna.

Do badania procesu rozdrabniania w młynie strumieniowym użyto tlenek glinu węgierski TG-0 odpowiadający PN-H/69/11500 o następującej charakterystyce ziarnowej:

- wielkość średniego ziarna - $d_{sr} = 6,4 \text{ um}$
- współczynnik izometrii - $k_1 = 1,48$
- rozkład ziarnowy
 - $< 3 \text{ um} - 13,8\%$
 - $< 4 \text{ um} - 25,2\%$
 - $< 5 \text{ um} - 36,4\%$
 - $< 10 \text{ um} - 71,6\%$
 - $< 20 \text{ um} - 93,2\%$
 - $< 27 \text{ um} - 100,0\%$

Metodyka określania w/w parametrów podana została w dalszej części tego opracowania. Rozdrabnianie tlenku glinu w młynie strumieniowym prowadzono przy następujących zmiennych parametrach:

- A - ciśnienie powietrza roboczego dostarczanego do dysz,
- B - ciśnienie powietrza dostarczanego do dozownika powietrznego
- C - ilości materiału rozdrabnianego podawanego do komory mielenia.

W tablicy 1 przedstawiono program prób.

Tablica 1

Program prób rozdrabniania

Lp.	Oznaczenie próby	Ciśnienie powietrza		Wydajność /kg/godz/ C
		dysze /atm/ A	dozownik /atm/ B	
1.	I	3	3	6,4
2.	II	3	4	6,4
3.	III	4	3	6,4
4.	IV	4	4	6,4
5.	V	4	4	2,5
6.	VI	4	4	30,0

Dla uzyskanych w wyniku rozdrabniania zbiorów ziarnowych tlenku gliny przeprowadzono badania:

- wielkości średniego ziarna \bar{r} określono przy pomocy klasyfikatora powietrznego typu Permeseiser firmy Schimadru, działającego na zasadzie pomiaru oporów przepływu,
- kształtu ziarna - jako miarę kształtu ziarna przyjęto współczynnik izometrii K_i określony /1/:

$$K_i = \frac{\sum_{x=1}^n \frac{1}{x}}{n}$$

gdzie: n - ilość mierzonych ziarn

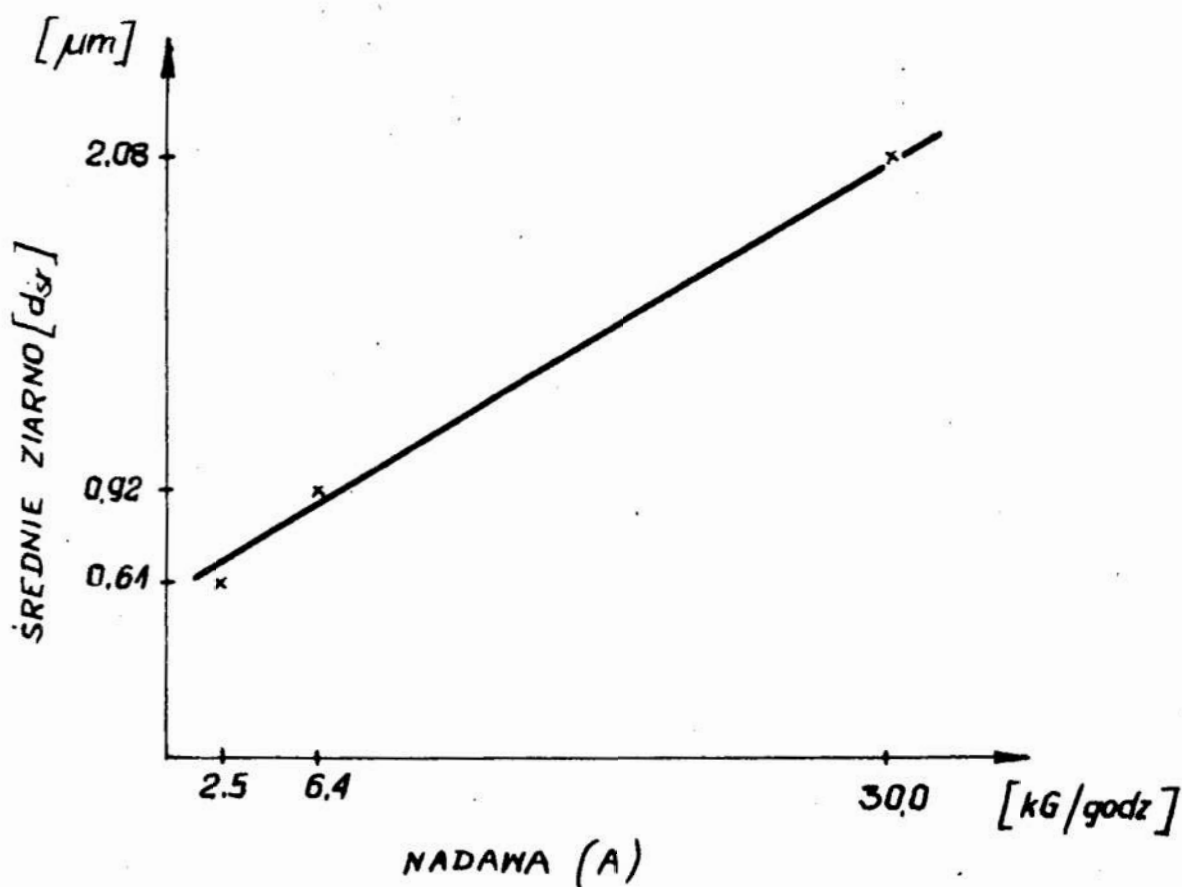
l_x - długość ziarna

s_x - szerokość ziarna

Pomiaru długości i szerokości ziaren dokonano na zdjęciach otrzymanych z mikroskopu scanningowego. Dla każdej próby mierzono 50 ziarn.

Rozkład ziarnowy - wyznaczono metodą sedymentacji przy użyciu wagi sedymentacyjnej WR - 2.

W tabelicy 2 przedstawiono otrzymane wyniki badania wielkości średniego ziarna i współczynnika izometrii.



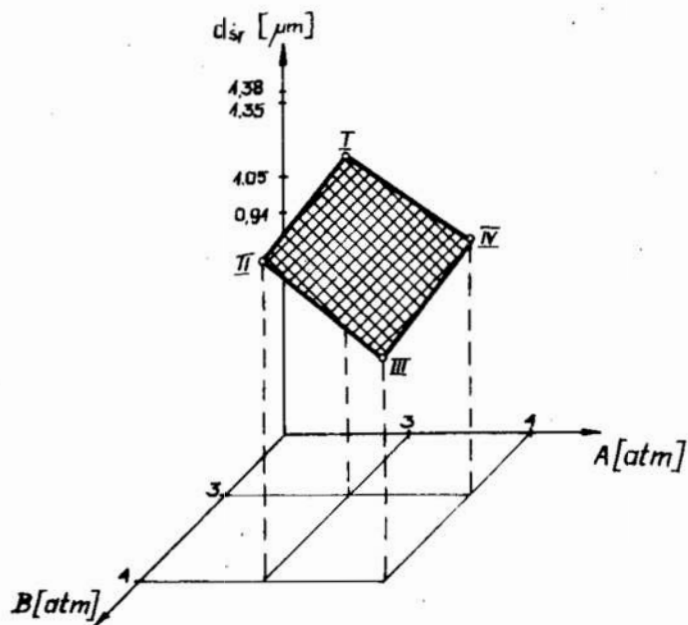
Rys. 2. Zależność wielkości średniego ziarna od wielkości nadawy.

Tablica 2

Wielkości średniego ziarna i współczynnik izometrii

Lp.	Oznaczenie próbki	$d_{sr} [\mu m]$	K _i
1	0	6,40	1,48
2	I	1,38	1,71
3	II	1,35	1,78
4	III	1,05	1,90
5	IV	0,92	1,85
6	V	0,61	1,90
7	VI	2,08	1,78

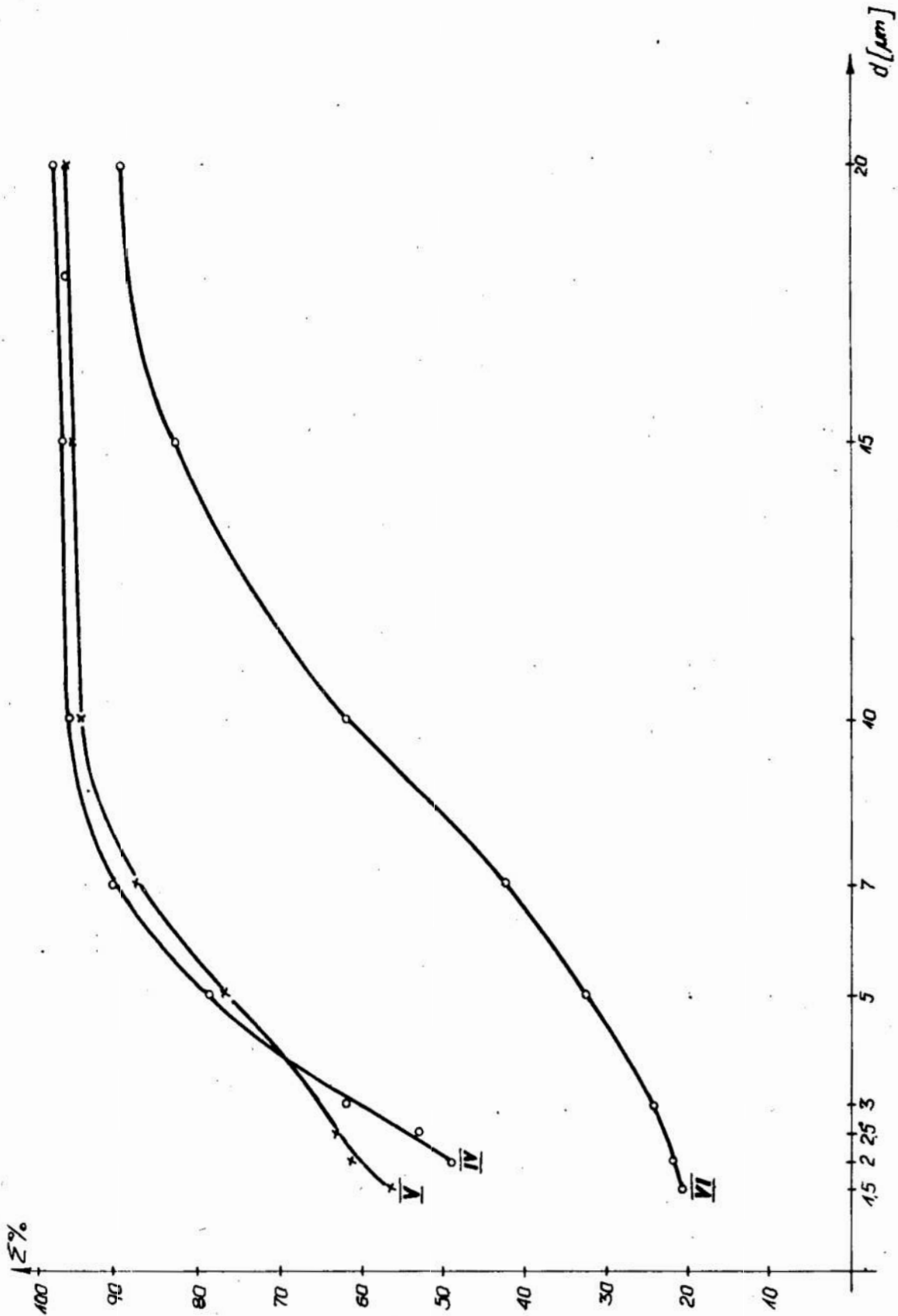
Na rysunku 2 i 3 przedstawiono zależność wielkości średniego ziarna od ilości materiału rozdrabnianego podawanego do komory i od wartości ciśnień powietrza podawanego do dysz i dozownika powietrznego.



Rys.3. Zależność wielkości średniego ziarna od ciśnienia.

A-powietrza doprowadzanego do dysz,
B-powietrza doprowadzanego do dozownika.

W tablicy 3 i na rysunku 4 przedstawiono wyniki analizy sedymentacyjnej zbiorów ziarnowych.



Rys.4. Krzywe składu ziarnowego próbek IV,V,VI.

Tablica 3

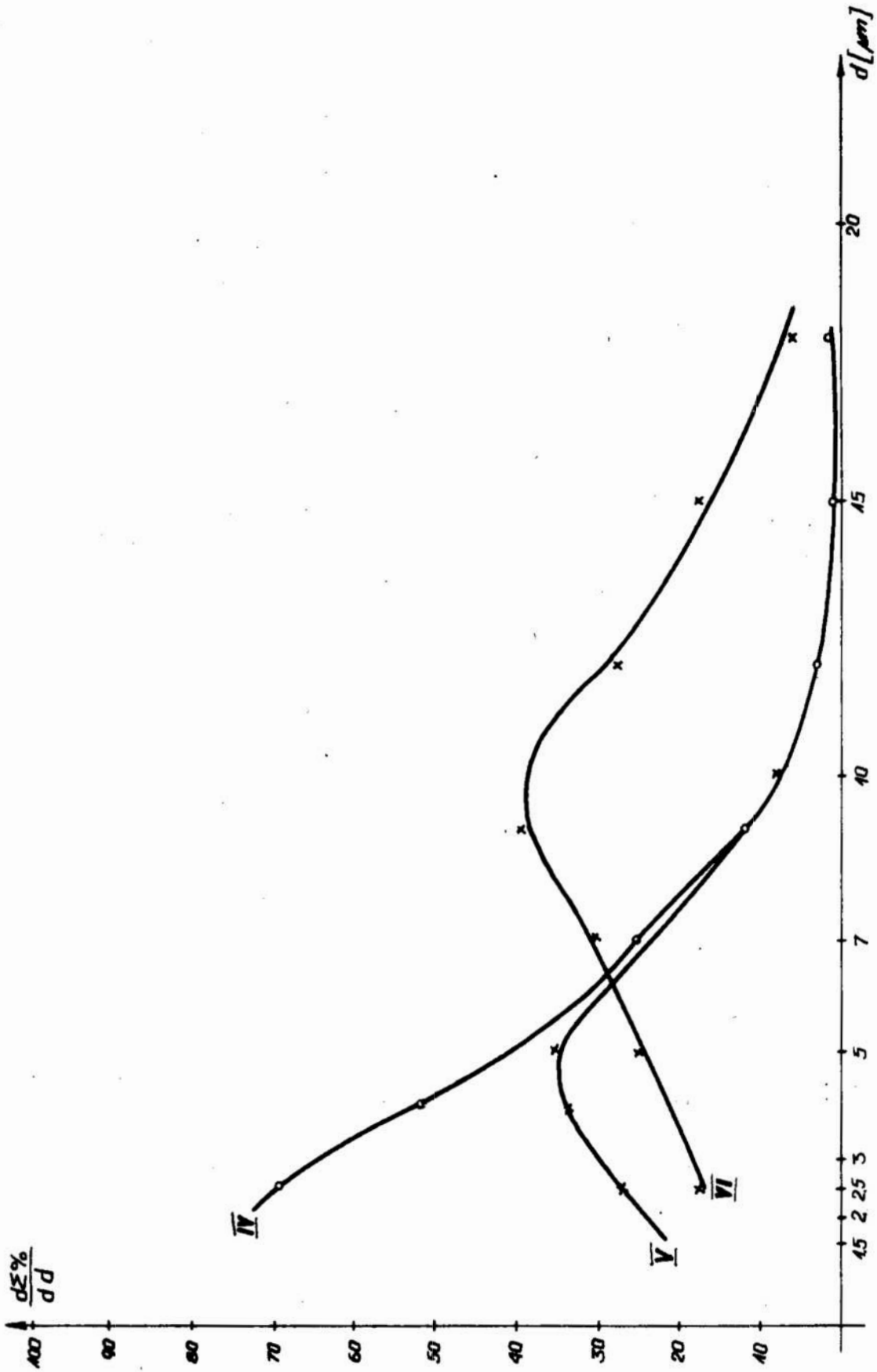
Składy ziarnowe próbek tlenku glinu

Lp.	Uziarnienie / um/	Udział procentowy					
		I	II	III	IV	V	VI
1.	20		95,9	91,8	98,0	97,3	90,5
2.	15	97,3	93,2	91,2	97,3	96,6	83,0
3.	10	94,6	91,8	89,1	95,9	95,2	61,9
4.	7	83,7	85,1	85,1	90,5	87,8	42,2
5.	5	70,1	67,3	74,8	78,3	76,9	32,7
6.	3	43,9	45,6	57,8	61,9	64,6	26,5
7.	2,5	42,2	41,5	51,1	53,1	63,3	23,8
8.	2,0	32,2	38,8	39,5	49,0	61,2	22,4
9.	1,5	17,5	24,5	28,6		56,5	21,1

Na rysunku 5 przedstawiono krzywe rozdziału ziaren dla próbek rozdrabnianych przy stałym ciśnieniu powietrza i zmiennej ilości materiału rozdrabnianego /nadawy/, który podawany był do komory mielenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że w czasie rozdrabniania tlenku glinu TG-0 w młynie strumieniowym zmienia się jego charakterystyka ziarnowa i tak:

- kształt ziarna ulega zmianie w kierunku wydłużenia ziarn. Wskazany wzrost współczynnika izometrii ziarn /tablica 2/ wskazuje na dominujący mechanizm rozdrabniania-rozłupywanie,
- wielkość średniego ziarna - ulega zmniejszeniu. Efektywność zmniejszania ziarn jest uzależniona od wielkości nadawy/rys.2/ oraz od ciśnienia powietrza doprowadzonego do komory mielenia, nie zależy natomiast od ciśnienia powietrza dostarczanego do dozwonika powietrznego /rys.3/.



Rys. 5. Krzywe rozdziału ziarn próbek IV,V,VI.

- rozkład ziarnowy - ulega zmianie. Przedstawione na rys.5 krzywe rozdziału ziarn zbiorów otrzymanych przy stosowaniu różnych ilości nadawy nie wykazują jednakowego kształtu, świadczy to o możliwości regulowania rozkładu ziarnowego poprzez zmianę wielkości nadawy.

Literatura.

1. Cerny V., Nowotny P., Turnovec., Skalar a keramik 1968 nr 23 s.1 195-198.
2. Gibas T., Analiza warunków przemiału tlenku glinowego w młynach kulowych w zakresie ziarn najdrobniejszych. Prace IOS Kraków 1971.
3. Volk W., Statystyka stosowana dla inżynierów WNT W-wa 1973.
4. Tymczasowa Dokumentacja Techniczno-Ruchowa Młyna MPO-300. Centralne Biuro Konstrukcyjne Urzędzeń Chemicznych Kraków 1969 nr 103.448.

A. Bakoń

Kombinat Przemysłu Narzędziowego "Vis"

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Narzędzi, Warszawa

WIĄZANIE ZIARN DIAMENTOWYCH SPOIWEM CERAMICZNYM.

Streszczenie.

Omówiono strukturę diamentowych narzędzi ściernych, własności ziarna diamentowego oraz wpływ warunków utwardzania ściernicy na proces wiązania ziarn diamentowych. Wykazano, że własności ceramicznych ściernic diamentowych mogą być opisywane przez równanie Peklenika. Na podstawie własnych badań diamentowych narzędzi ceramicznych autor zaleca stosowanie powleczonego ziarna diamentowego w operacji utwardzania ściernicy. Substancja powlekająca /mieszanina szkielek lub dewitryfikatów/ diament zapobiegała spaleniu ziarna. W badanych narzędziach ziarna diamentowe były połączone za pomocą mostków wiążących. Budowa wewnętrzna kryształów diamentu decydowała o szybkości grafityzacji, a tym samym wpływała na maksymalną temperaturę spiekania narzędzia. Porowatość badanych narzędzi diamentowych była porównywalna z porowatością ceramicznych ściernic z elektrorundu i SiC.

Abstract.

The structure of the diamond grinding wheels, the properties of the diamond abrasive grains and the sintering of these grains with ceramic binders is presented. It was proved that the properties of the ceramic diamond tools can be described by Peklenik's equation. On the ground of own investigation the present writer propose using of the coated diamond abrasives during the sintering of the tool. The coating material /mixture glasses or glass-ceramics/ prevented the oxidizing of the diamond grains. The bridges bonded the diamond grains in the tested tools. The internal structure of the diamond crystals decided about the speed of their graphitization and the maximum of the sintering temperature of the tool.

The porosity of the diamond grinding wheel was comparable with the porosity of the electrocorundum or silicon carbide tools bonded the ceramic binders.

Содержание

В работе описаны: структура алмазно-абразивных инструментов, свойства алмазных порошков и влияние параметров спекания инструмента на процесс связывания алмазных порошков. Доказано, что формула Пекленника может описывать свойства керамических алмазных инструментов. Автор рекомендует для изготовления инструмента на керамических связках использовать покрытые алмазные порошки. Защитный покров /стекла, ситаллы/ предохраняет алмаз перед сгоранием. В исследованных инструментах мосты связывали алмазные зерна. Скорость графитизации зависит от внутренней структуры кристаллов алмаза и влияет на максимальную температуру спекания инструмента.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Narzędziowa niskostopowa:										
01	0,9	1	0,5					50	750	135
Narzędziowa niestopowa:										
W1	0,8 -							40	420	270
Żeliwo szare	- 4,4								2700	9600

W produkowanych narzędziach diamentowych stosuje się spoiwa organiczne, metalowe, galwaniczne ceramiczne. W wielu przypadkach najlepsze ekonomiczne i jakościowe efekty daje obróbka ścierna narzędziami diamentowymi o spoiwie ceramicznym/1,3,4/. Zaletą takich wyrobów jest dobre wytrzymywanie wysokich nacisków jednostykowych, wydajność i żywotność.

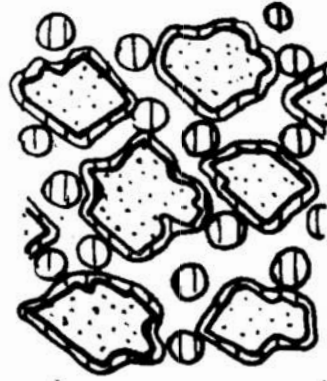
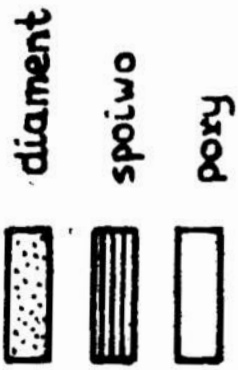
W artykule przedstawiono szereg wybranych problemów z jakimi styka się technolog produkujący diamentowe narzędzia ściernie o spoiwie ceramicznym oraz podano metody ich rozwiązania w oparciu o możliwości jakie daje zastosowanie diamentowego ścierniwa powlekanego szkliwem, dewitryfikatem lub nieorganicznym związkem krystalicznym.

Struktura diamentowych wyrobów ściernych.

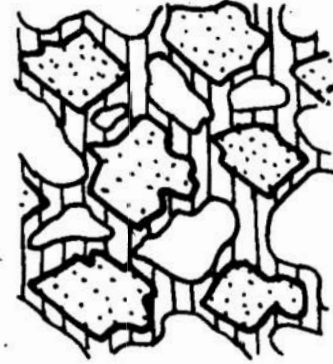
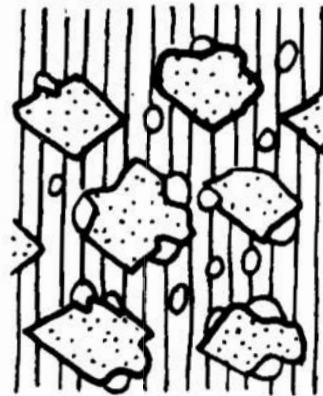
Matematyczny opis ściernic diamentowych w zasadniczy sposób różni się od równania opisującego klasyczne ściernice ceramiczne podanego przez Peklenika /5/.

$$V_{SK} = \mathcal{P}_S \cdot N_S + \mathcal{P}_T \cdot N_T - K$$

gdzie: V_{SK} - objętość spoiwa klasycznego; N_S - numer struktury ściernicy; N_T - stopień twardości; stałe dla szeregów opisujących: \mathcal{P}_S - strukturę \mathcal{P}_T - twardość, K - stała wielkości dla tarczy ścierniej.



surowa
masa
ścierna



gotowy
wyrób

Rys. 1. a)

1. b)

1. c)

Rysunek nr 1 przedstawia skrajne schematy struktur narzędzi diamentowych. Rysunki 1 a , 1b odpowiadają strukturze wyrobu ze spoiwem organicznym, metalowym, gawanicznym, a także części produkowanych wyrobów ze spoiwem ceramicznym. W przypadku połączenia ziarn spoiwem organicznym, a także gawanicznym następuje szczelne oblanie otoczenie ścierniwa diamentowego. Pory powstają wskutek "pozostawania" pęcherzy w zalanej żywicy albo podczas elektrochemicznego osadzania metalu na skutek znacznego rozwinięcia i nierówności powierzchni ziarna lub wprowadzenia specjalnych wypełniaczy. ziarna diamentowe są związane spoiwem w sposób mechaniczny przez "uwięzienie" ich w masie spoiwa. Bardziej porowatą strukturą charakteryzują się wyroby, w których związanie diamentów następuje na skutek spiekania cząsteczek spoiwa, np. spiekanie proszków metalowych lub szklanych, rys.1b. Ziarna diamentowe , wtedy także, są związane w sposób mechaniczny. Wyroby tego typu rzadko mogą charakteryzować się porowatością porównywalną z porowatością klasycznych ściernic ceramicznych. Zastosowanie niskotopliwych szkieł/przy spoiwach metalowych niskotopliwych stopów lub metali/ lub dewitryfikatów charakteryzujących się znaczną skurczliwością podczas spiekania /np. na skutek krystalizacji/ pozwala: mocno związać ścierniwo, uzyskać zwiększenie porowatości i jej programowanie.

W stosowanych ściernicach diamentowych stopień wykorzystania ziarna diamentowego jest bardzo niski, podczas obróbki skrawaniem większość ziarn wykrusza się z narzędzia niespełniający swojej roli /6/. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest mechaniczny, jedynie, charakter związania ścierniwa. Wykorzystując diamentowe ziarna powleczone cienką warstwą szklawa lub dewitryfikatu, istnieje możliwość wykonania ceramicznych narzędzi diamentowych o strukturze przedstawionej na rys. 1c. dającej opisać się przez równanie Peklenika. Wytworzenie takiej ściernicy o znacznej porowatości i zbliżonym charakterze związania ziarn do mostków wiążących ścierniwo w klasycznych wyrobach ściernych/ elektrokorund, węgiel krzemu/, nada wyrobowi diamentowemu szereg korzystnych parametrów, jak np. Znaczna porowatość, korzystniejsze odprowadzenie ciepła, łatwość samoostrzenia się, zwiększenie ilości ostrzy na powierzchni skrawającej itp.

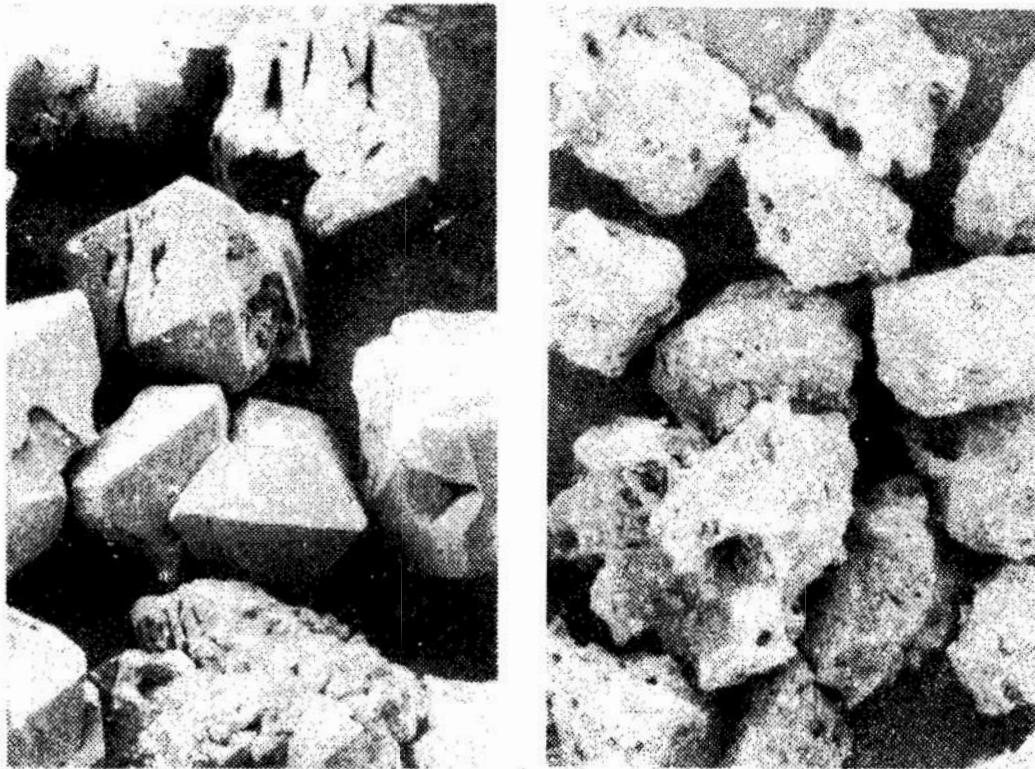
Dodatkową korzyścią z zastosowania ziarna powlekanego jest możliwość wygrzewania w powietrzu i w wysokich temperaturach /powyżej 1000°C/ w których istnieje prawdopodobieństwo powstawania chemicznych wiązań węgla /diamentu/ z otaczającym go szkłem /7,8,9/ a tym samym powstawania dużo mocniejszych wiązań spoiwo-diaament. Fakt ten także, bardzo znacznie rozszerza możliwą do wykorzystania ilość spoiw ceramicznych.

Diaamentowe ziarno ściernie.

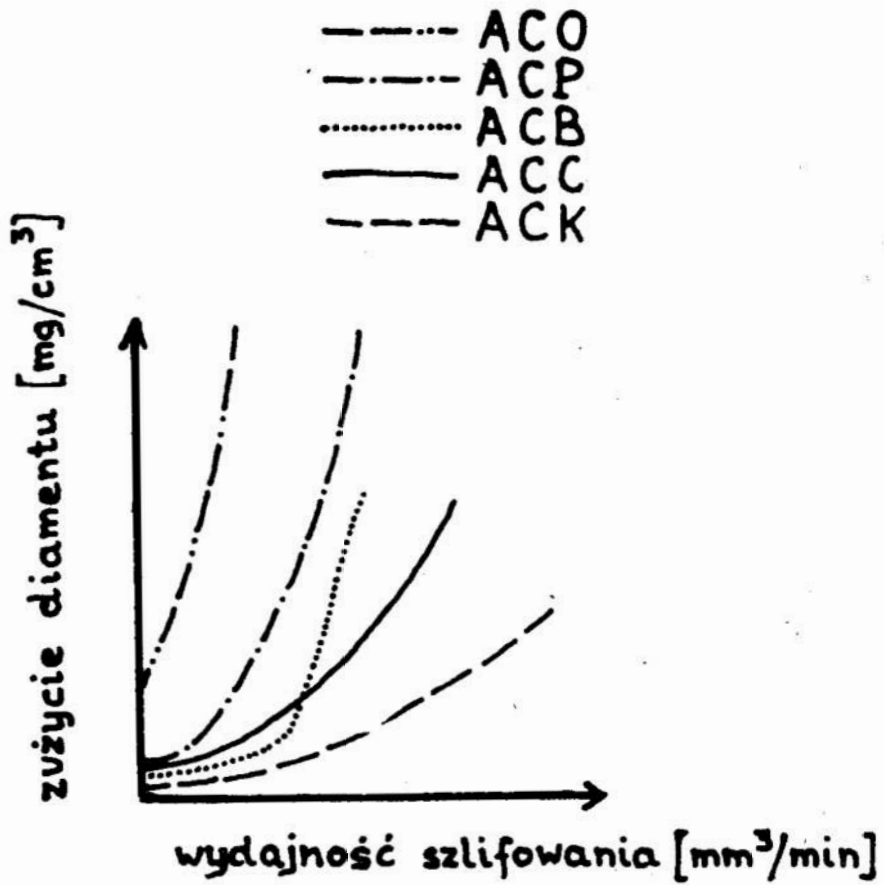
W przemyśle ściernym stosuje się diament naturalny i syntetyczny. Z każdym rokiem stosunek ilości używanych diamentów syntetycznych do naturalnych rośnie. Obecny poziom techniki pozwala regulować własności mechaniczne syntetycznych diamentów przez sterowanie parametrów jego syntezy z grafitu. W zależności od warunków syntezy można zmieniać: wytrzymałość, kruchość, stopień rozwinięcia powierzchni, wymiary, czy też, odporność termiczną uzyskiwanych proszków diamentowych.

Do ceramicznych narzędzi diamentowych zaleca się stosowanie ziarna naturalnego albo syntetycznego o podwyższonej i wysokiej wytrzymałości /3,5/. Podczas obróbki ścierniej narzędzie jest poddawane dużym naciskom jednostkowym, dlatego też ziarno ściernie musi charakteryzować się znaczną wytrzymałością, aby taka operacja była ekonomicznie opłacalną. Czołowe firmy do wyrobu narzędzi ściernych ze spoiwem ceramicznym zalecają stosowanie następujących gatunków diamentów syntetycznych: RDA-MC, MDA/De Beers/; RVG, MBG-11/ General Electric Co/M/ ASEA-Szwecja/; KMB/Komacru-Japonia/, z radzieckich diamentów syntetycznych najczęściej są stosowane: ASW, ASR/3/. Stosowane ziarna powinny być zwartymi pojedynczymi kryształami pozbawionymi obcych wtrąceń i domieszek innych pierwiatków.

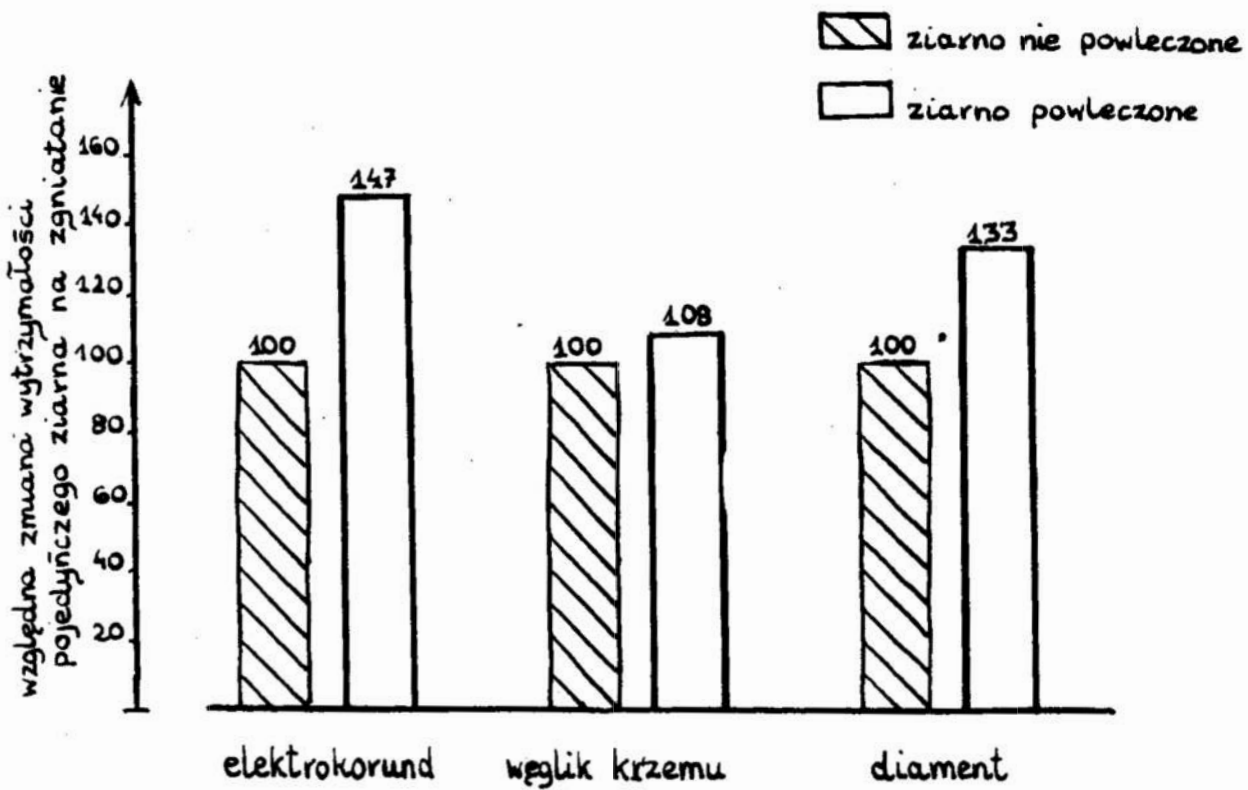
Zastosowanie diamentowego ziarna powleczonego szkliwem korzystnie wpływa na upłynnienie i kapilarność spoiwa oraz zwilżalność przez nie ścierniwa i moc wiązań. Ziarna powleczone użyte do wyrobu narzędzia łatwiej tworzą mocne powiązania za pomocą spoiwa ceramicznego na zasadzie klasycznych, dla ściernic ceramicznych mostków. Wytrzymałość mechaniczna na zgniatanie diamentowego ziarna powlekanego szkłem lub dewitryfikatem, podobnie jak innych ścierniw, jest wyższa od wytrzymałości ziarna nie powleczonego, rys.4.



Rys. 2. Diamenty syntetyczne gatunku A3W 500/400: a/ przed powlekaniami; b/ powleczone stopioną mieszaniną niskotopliwych szkieł i dewitryfikatów. Powiększenie 100x.



Rys. 3. Zależność względnego zużycia diamentu w zależności od użytego gatunku diamentu do szlifowania dla radzieckich diamentów syntetycznych/4/.

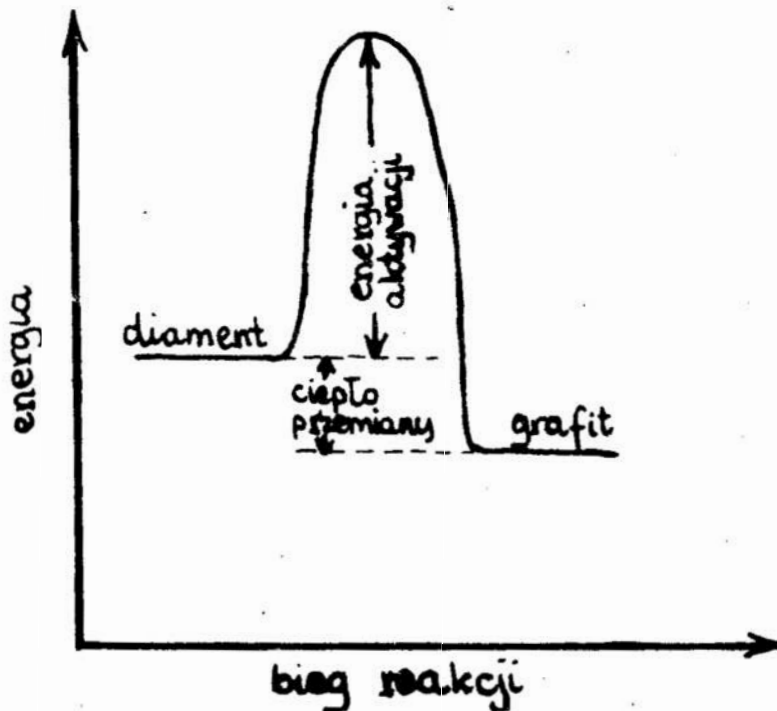


Rys. 4. Względne porównanie zmiany wytrzymałości pojedynczego ziarna ściernego na zgniatanie.

Badano: elektrokorund 99A i węglík krzemu zielony o granulacji nr 46 oraz radziecki diament syntetyczny ASW/500/400, Ziarna powlekano dewitryfikatami typu $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ i $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Gratyzacja

Diament jest alotropową formą węgla, z punktu widzenia termodynamicznego mniej trwałą od grafitu/ ΔH przemiany diament \rightarrow grafit $1900 \pm 84 \text{ J}$, $\Delta S = 2880 \text{ J/10}$ /. Wysoka temperatura, nawet w warunkach chemicznie obojętnego otoczenia w stosunku do diamentu, może mieć wpływ szkodliwy i powodować zachodzenie procesu przebudowy struktury diamentu w grafit. Badania wykazały /11,12/, że proces ten przede wszystkim zależy od czystości diamentu i rodzaju wtrąceń w jego siatkę krystaliczną oraz pierwiastków będących w kontakcie z jego powierzchnią. Zachodząca przemiana strukturalna może mieć niekorzystny wpływ na właściwości skrawające i wytrzymałość mechaniczną narzędzia, dlatego też koniecznym jest dobór odpowiedniego gatunku ścierniwa diamentowego i poznanie wpływu wysokotemperaturowego wygrzewania podczas wiązania ziarn na ich strukturę. Gratyzacja czystych naturalnych diamentów rozpoczyna się ok. 1500°C , podobnie syntetycznych /13/. Najbardziej termicznie odpornymi są przezroczyste monokryształy bez wtrąceń lub z bardzo małą ilością wtrąceń. Na ich rentgenogramach wykonanych metodą Lauego /12/ brak dodatkowych: refleksów, odpowiadających obecności obcym wtrąceń. Wraz ze wzrostem ilości wtrąceń w kryształach, czemu odpowiada, podczas badań rentgenograficznych, wzrost intensywności i ilości odpowiadających im refleksów, obniża się temperatura w której zachodzi proces gratyzacji. Prawdopodobnie obniżenie tej temperatury jest następstwem zmniejszenia energii aktywacji reakcji $C_{\text{diament}} \rightarrow C_{\text{grafit}}$ na skutek katalicznego działania pierwiastków wchodzących w skład wtrąceń w kryształach /14/. W przypadku nieprzezroczystych kryształów, szczególnie czarnych, podczas badań rentgenograficznych o intensywnych refleksach odpowiadających obcym wtrąceniom, obserwuje się niszczenie kryształu diamentowego już przy ogrzewaniu, w ok. 800°C . W takich kryształach, podczas ogrzewania, na rentgenogramach refleksy diamentowe zanikają lub rozpadają się na szereg refleksów i pojawiają się linie odpowiadające grafitowi, których intensywność wzrasta z dalszym ogrzewaniem /12/.



Rys. 5. Zmiana energii układu w czasie grafityzacji diamentu.

Badania grafityzacji diamentu za pomocą promieniowania podczerwonego wykazały /15/, że na ten proces ma wpływ środowisko w jakim następuje ogrzewanie. Wygrzewanie mikroproszków diamentowych w próżni, argonie i wodorze w temperaturach 800 - 1600°C powoduje ich grafitację^{y2}. Najintensywniej proces ten przebiega w argonie i w próżni /10⁻⁵ Tr/, najwolniej w wodorze. Fakt ten tłumaczy się chemisorpcją wodoru na powierzchni diamentu aktywnie zachodzącą w temperaturach 800 - 900°C w atmosferze wodorowej.

Tablica 2. Grafityzacja mikroproszków diamentowych ASM 1/0 w zależności od wysokości temperatury wygrzewania w ciągu 1 godziny i atmosfery w jakiej znajdowało się ścierniwo/15/.

Temperatura wygrzewania ° C	Ilość diamentu która uległa grafityzacji %, wagowy		
	Próżnia 10 ⁻⁵ Tr	Argon	Wodór
850	3	3	3
1000	3	3	3
1200	3	3	3
1400	11	13	6
1500	20	28	15
1600	29	-	-

Wpływ temperatury na reagowanie diamentu z otoczeniem

W przypadku wytwarzania narzędzi diamentowych o spoiwach ceramicznych, a także metalowych, w podwyższonych temperaturach, prócz grafityzacji, cenną jest znajomość: przebiegu procesu utleniania się diamentu; jego reaktywności z innymi pierwiastkami wchodzącymi w skład spoiwa lub z materiałami, do obróbki których jest przewidziane narzędzie diamentowe; adsorpcji na powierzchni diamentu; dyfuzji innych pierwiastków w głąb kryształu diamentu i innych.

Diament charakteryzuje się reaktywnością w podwyższonej temperaturze /powyżej 700°C/ w obecności żelaza lub jego stopów, dlatego też narzędzia diamentowe nie znajdują szerszego zastosowania w wielu operacjach skrawania wyrobów żelaznych /3,4/. Stwierdzono/16/, że diament w temperaturach 1000-1400°C intensywnie reaguje z metalami, które tworzą z węglem stałe roztwory /np. Co, Ni, Fe/. Gdy na skutek reagowania diamentu z metalami tworzą się węgliki /np. węgiel wolframu/, powstała na granicy metal-diaament warstwa utrudnia dalsze roztwarzanie się diamentu, w tym przypadku obserwuje się dużo mniejsze straty diamentu /17/.

Diament łatwo utlenia się tworząc CO lub CO₂ / Δ H reakcji $C + O_2 \rightarrow CO_2$ równa się około 397 MJ/. Temu niekorzystnemu zjawisku można zapobiec poprzez: 1/ przeprowadzenie procesu spajania ziarn poniżej temperatury rozpoczęcia utleniania się użytego gatunku ścierniwa; 2/przeprowadzenie procesu w atmosferze gazu obojętnego lub redukującego ; 3/stosowanie specjalnych osłon /np. grafitowych/ pozwalających wytworzyć atmosferę nie-utleniającą; 4/zabezpieczenie powierzchni diamentu obcą substancją, nieaktywną względem diamentu ,uniemożliwiającą reagowanie z otoczeniem o własnościach utleniających.

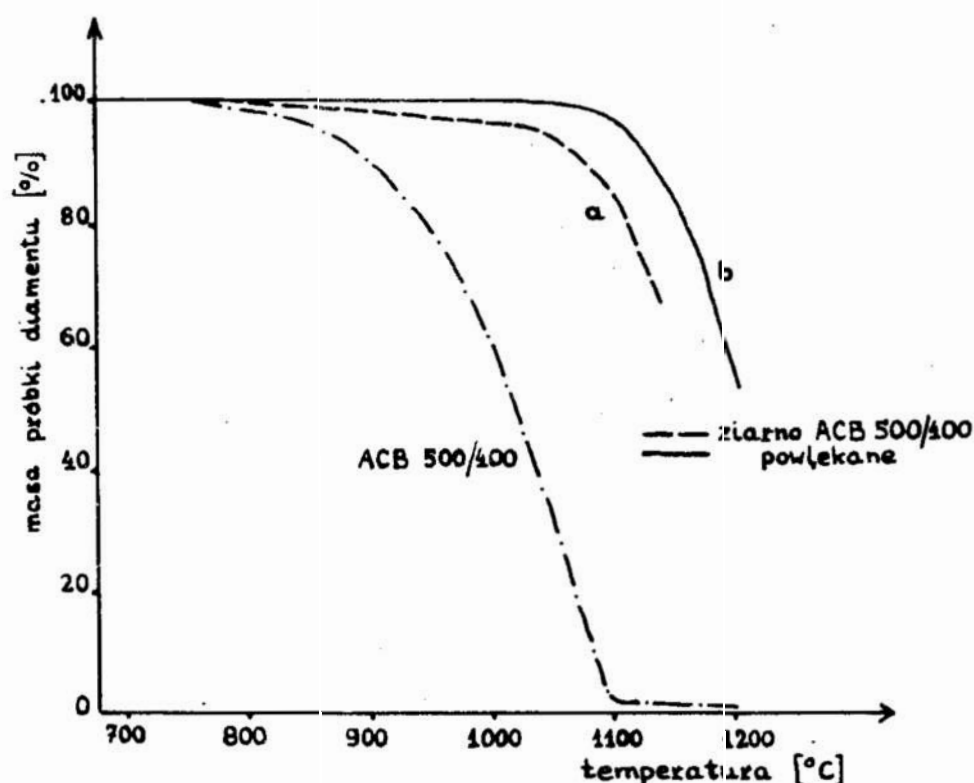
A.Szymański i A. Bakoń /17/ analizując podatność utleniania się: diamentu, diamentu metalizowanego i diamentu powlekanego szkliwem nieorganicznym lub dewitryfikatem, sugerują , że szczególniekorzystnym przy wytwarzaniu ceramicznych narzędzi ściernych jest stosowanie ziarna powlekanego szkliwem lub dewitryfikatem. Stosując różne zestawy mieszanin proszków szklanych i dewitryfikatów do powlekania uzyskali oni, między innymi, skuteczne zabezpieczenie ścierniwa diamentowego przed utlenieniem się w zakresie dużo powyżej 1000°C, w którym spieka się narzędzia ceramiczne, rys. 6. Topiące się na powierzchni diamentu szkło ze stopionej warstwy powlekającej oblewa go szczelnie przez co uniemożliwia dostęp gazom utleniającym, Z reguły węgiel / w tym i diament/ jest bardzo słabo zwilżony przez szkło, dlatego też obserwuje się ostrą granicę fazową szkło-diaament. Sadza i grafit są pospolicie używane jako środki antyadhezyjne przy produkcji wyrobów szklanych. Należy, więc tak dobrać skład chemiczny, używanego jako spoiwo lub substancja do powlekania , zestawu oraz jego lepkość, zwilżalność i przy-czepność do diamentu w temperaturze wypalania wyrobu, aby nie następowało całkowite spływanie stopionego szkła z powierzchni diamentowych ziarn ściernych.

Związywanie ziarn diamentowych w ściernicy ceramicznej.

Proces wiązania ziarn diamentowych, w celu uzyskania ściernicy ceramicznej, można przeprowadzić dwoma sposobami , przez: 1/ spieczenie ścierniwa ze spoiwem; 2/ całkowite stopienie spoiwa i ściśle sterowane studzenie oraz ewentualna dodatkowa wtórna obróbka termiczna. Klasyczne spoiwa ceramiczne do tarcz ściernych dzielą się na spiekalne i topliwe, w zależności od

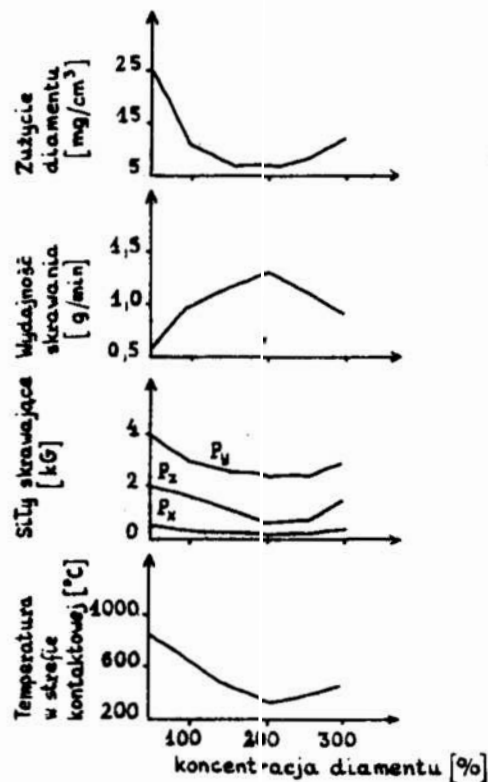
od wysokości ich temperatury topliwości w stosunku do temperatury wypalania wyrobu. Narzędzia ze spoiwami spiekalnymi/np. z węglikiem krzemu/ są najczęściej mniej wytrzymałe mechanicznie w porównaniu z wyrobami ze spoiwem topliwym reagującym z ziarnem / np. elektrokorundu/. Uważa się [5,18,19], że najkorzystniejszym jest stan, gdy spoiwo jest szkliwem lub ma mikropoli-kryształiczną budowę i gdy jednocześnie jest pozbawione naprężeń na granicach faz. Z reguły w wyrobach zawierających wyłącznie diament, stopienie spoiwa ceramicznego powoduje deformację tego wyrobu.

Ze względów technologicznych podczas wykonywania narzędzia, ekonomicznych oraz po optymalizacji parametrów eksploatacyjnych narzędzia diamentowego zaczęto stosować w narzędziach tzw. wypełniacze.



Rys.6. Zabezpieczenie diamentu przed utlenianiem podczas wygrzewania w powietrzu przez pokrycie jego powierzchni szczelną warstwą. Do powlekania zastosowano: a/B₂O₃; b/stopioną mieszaninę proszków szkła i dewitryfikatów typu Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂. Szybkość ogrzewania próbek 10°C/min

Rodzaj użytego wypełniacza zależy od warunków obróbki skrawaniem. Wypełniacz może zmieniać własności wytrzymałościowe warstwy siamentowej, jej odporność na wpływ otoczenia, parametry eksploatacyjne, przewodność cieplną itp. Niektóre wypełniacze mogą zmniejszyć tarcie w strefie obróbki, a także zmniejszyć zużycie ściernicy czy podatność powierzchni roboczej na przyzucie się odpadów szlifowania. Wypełniacze mogą składać się z kilku lub z jednego składnika. Wypełniaczami mogą być także materiały ściernicze, lecz wielkość ich ziarn nie powinna być większa od wielkości ziarna diamentowego, gdyż może nastąpić rysowanie szlifowanej powierzchni. Ze ścierniw jako wypełniacze stosuje się najczęściej węgiel boru, a także np: elektrokorund, węgiel krzemu, kwarc itd., z substancji niecharakteryzujących się znaczną twardością/21/ używa się przy spoiwach ceramicznych np: szamotu, krzemianu cyrkonu, grafitu itd.



Rys.7. Wpływ koncentracji diamentów w roboczej warstwie ściernicy diamentowej na parametry eksploatacyjne narzędzia/20/.

Stosowanie węgliku boru, jako wypełniacza pozwala zachować stosunkowo niskie temperatury podczas pracy przy dużych obciążeniach ziarn w czasie szlifowania, ponieważ na skutek działania temperatur chwilowych następuje rozkład węgliku boru z wydzielaniem grafitu smarującego strefę obróbki.

W wyrobach diamentowych ilość ścierniwa diamentowego określa się podając tzw. jego koncentrację w warstwie ścierniej. Za koncentrację równą 100% przyjęto 4,4 karatę diamentu w 1 cm^3 co odpowiada 24,9% objętości zajmowanej przez diament. Wielkość stosowanej koncentracji diamentu jest uwarunkowana rodzajem i przeznaczeniem narzędzia już do konkretnej obróbki ścierniej. W przypadkach zastosowania ziarna powlekanego oraz ziarna niediamentowego jako wypełniacza, proste równanie opisujące ściernicę ulegnie modyfikacji:

$$100\% = V_{SP} + V_D + V_W + V_{SK} + V_P$$

gdzie: V_{SP} , V_W , V_{SK} , V_P - objętościowe udziały poszczególnych elementów struktury kompozytu ściernego w procentach
 V_{SP} = substancji powlekającej, V_D = diamentu, V_W = wypełniacza, V_{SK} = spoiwa "klasycznego", V_P - porów. Substancja powlekająca stanowi integralną część ogólnej objętości /ilości/ spoiwa V_S , więc:

$$V_S = V_{SP} + V_{SK}$$

zaś wypełniacz wchodzi w skład ziarna ściernego V_Z , więc:

$$V_Z = V_D + V_W$$

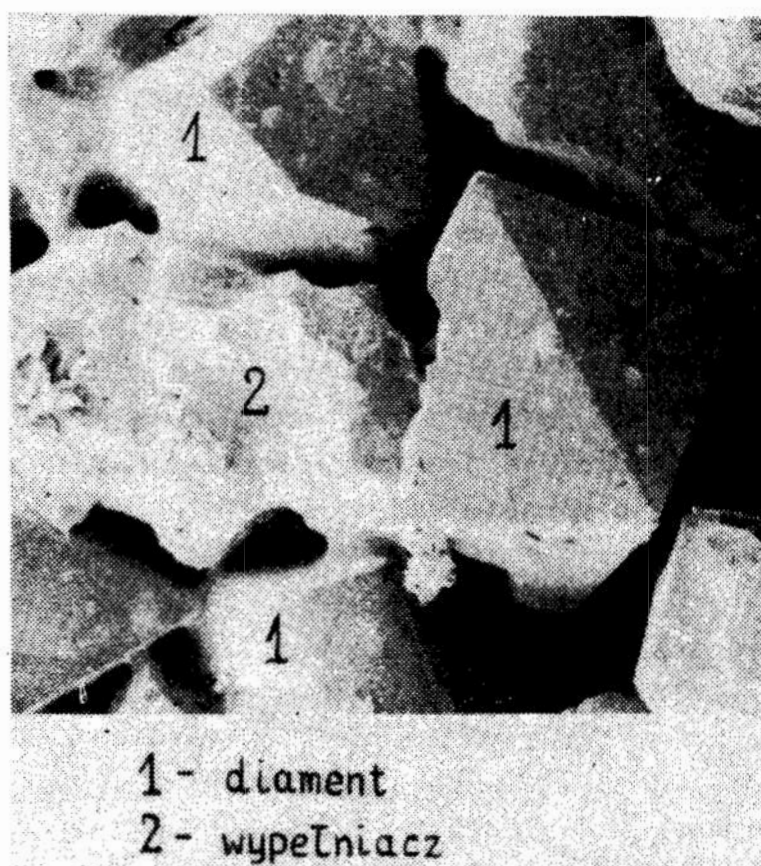
Zakładając odpowiednią strukturę wyrobu ściernego, koncentrację diamentu oraz porowatość otrzymujemy $V_S = \text{const}$. Ilość substancji powlekającej wprowadzonej do wiązania zależy od ilości diamentu i grubości warstwy powlekającej, czyli jest stałą dla używanego gatunku diamentu powlekanego, więc $V_{SK} = \text{const}$.

Wynik rozważań jest podobny jak dla klasycznych ściernic ceramicznych i sugeruje, że przy stałej koncentracji i gatunku diamentu powlekanego oraz strukturze wyrobu, liniową zależność pomiędzy twardością wyrobu, a ilością użytego spoiwa klasycznego do jego wytwarzania. Charakter powyższej współzależności, podobnie jak i dla klasycznych wyrobów ściernych o spoiwie ceramicznym, w decydującym stopniu jest związany z własnościami mechanicznymi i fizyko-chemicznymi poszczególnych składników biorących udział w wiązaniu i powstałych granic fazowych. Istnieje także, podobnie jak w klasycznych wyrobach ściernych, możliwość regulowania wytrzymałości mechanicznej narzędzia przez zmiany wzajemnego stosunku ilościowego $V_{SK} : V_{SP}$ /22/.

W przypadku spoiw ceramicznych do diamentu szczególnie obiecującym wydaje się stosowanie jako wypełniaczy materiałów ściernych, reagujących ze spoiwem lub z substancją użytą do powlekania diamentu. Reakcja taka nie może jednak powodować niekontrolowanych zmian kryształu kompozytu lub wydzielanie gazów, co niekorzystnie deformowałoby produkowane narzędzia. Reakcja powinna powodować jedynie powstawanie chemicznego lub fizyko-chemicznego mocnego wiązania na granicy faz spoiwo-wypełniacz. Wypełniacz taki spełnia wtedy wieloraką rolę:

- 1/ topiąc się i wiążąc się chemicznie ze spoiwem znacznie podwyższa wytrzymałość mechaniczną kompozytu strukturalnego;
- 2/ w odpowiednim przedziale temperatur zapobiega spływowaniu spoiwa z diamentu, przez co ziarno pozostaje oblane warstwą szkła, a to przy dostatecznie wysokiej temperaturze stwarza prawdopodobieństwo powstawania chemicznych wiązań na granicy faz diament-szkło;
- 3/ zapobiega deformacji wyrobu ściernego ze wzrostem temperatury;
- 4/ w przypadku zastosowania diamentowego ziarna powleczonego szkliwem i równomiernego rozprowadzenia stopu na powierzchni diamentu nie następuje utlenianie się diamentu, a wyrób ścierny może być wypalany w powietrzu w dużo wyższej temperaturze niż na to zezwala utlenianie się diamentu niepowlekanego;
- 5/ wypełnicza sam posiadając i zachowując własności skrawające zwiększa zdolność skrawającą narzędzia;

6/ pozwala uzyskać wyroby skrawające o dużej i regulowanej porowatości, co korzystnie wpływa na eksploatacyjne właściwości narzędzia. Wydaje się, że, takim wypełniaczem mogą być szczególnie, między innymi, ścierniwa: elektrokorundowe rozpuszczające się w stopionym spoiwie; czy z węgla, np. boru pokrywającego się na powierzchni warstwą B_2O_3 reagującą ze spoiwem.



Rys. 8. Fragment ceramicznej ściernicy diamentowej. Ziarno ściernie/wypełniacz/ reagujące ze spoiwem stanowi "pomost" łączący ziarna diamentowe, które są wzajemnie połączone na zasadzie klasycznych mostków wiążących. Powiększenie 100x.



Rys. 9. Fragment ceramicznej ściernicy diamentowej, do wyrobu której użyto ziarno diamentowe powlekane stopioną mieszaniną szkieł i dewitryfikatów z wypełniaczem elektrokorundowym i wypalanej w temperaturze 1100°C . Powiększenie 100 x.

Rysunki 8 i 9 przedstawiają fragmenty struktury ceramicznej ściernicy diamentowej wykonanej na bazie diamentowego ziarna powlekanego szklivem i utwardzanej w temperaturze 1100°C . Wiązania mają charakter typowych mostków występujących w klasycznych ściernicach ceramicznych.

Podsumowanie.

Przedstawione rozważania ilustrują fragmenty problematyki złożonego procesu jakim jest mocne związanie ziarn diamentowych w ceramicznym wyrobie ściernym, który powinien charakteryzować się dobrymi parametrami eksploatacyjnymi podczas obróbki skrawaniem. Wstępna segregacja ziarn diamentowych pozwala wyeliminować szereg niekorzystnych zjawisk, jakie mogą wystąpić w trakcie wysokotemperaturowego utwardzania wyrobu. Zastosowanie diamentowego ziarna powlekanego szkliwem lub dewitryfikatem znacznie upraszcza wykonywanie narzędzia diamentowego oraz stwarza możliwość regulowania struktury diamentowych kompozytów ściernych.

Autor pragnie podziękować doc.dr A. Kwiatkowskiemu oraz mgr inż. J. Reszce i mgr inż. D. Herman z Instytutu Inżynierii Materiałowej WSiInż. w Koszalinie za umożliwienie przeprowadzenia badań mikroskopowych oraz doc.dr hab. A. Szymańskiemu z Ośrodka Naukowo-Produkcyjnego Materiałów Półprzewodnikowych za dyskusję i cenne uwagi podczas badań ceramicznych ściernic diamentowych.

Literatura

1. Sympozjum na temat "Zastosowanie materiałów supertwardych" zorganizowane przez Kombinat Przemysłu Narzędziowego "Vis" w Warszawie 18.XI.1976r.
2. Król A. - Biuletyn Informacyjny Przemysłu Obrabiarek i Narzędzi 12,1973, 1,20.
3. Bakul W.N. Zacharienko I.P., Kunkin J.A., Milsztejn M.Z. Ostrzenie narzędzi ściernicami diamentowymi, WNT Warszawa 1975.
4. Bakul W.N. - Sinteticzeskije ałmazы w maszynostrojeniu, Naukowa Dumka, Kijów 1976.
5. Maślankiewicz K., Szymański A.- Mineralogia stosowana, Wyd.Geologiczne, Warszawa 1975r.
6. Łoładze T.N., Bokuczawa G.W. - Iznos ałmazow i ałmaznych krugow, Maszynostrojenije, Moskwa 1967.
7. Sappok R., Bochm H.P. - Carbon 6,1968, 5,573.
8. Sziło A.J. Małogołowiec W.G., Jemielianow B.M.- "Wzaimodziejstwie silikatnych rasplawow s ałmazom", Sinteticzeskije ałmazы 1972,5/23/,10-14.
9. Appien A.A. - Tiempieraturoustoicziwyje nieorganiczeskije pokrytia, Chimija, Moskwa 1967.
10. Bragg L., Claringbull G.F. - Kristałliczeskaja struktura minerałow, Mir, Moskwa 1967.
11. Young B. - Industrial Diamond Rev., 1966, 11,483.
12. Bieliankina A.W. - "Wlijanije wysokotempieraturnowo otziga na strukturu monokristała sinteticzeskowo ałmaza". Sinteticzeskije ałmazы 1971,3/15/,22-24.
13. The Properties of Diamond, Oxford University Press, Oxford 1965.
14. Germain J.M.- Kataliza w układach niejednorodnych, PWN, Warszawa ,1962.
15. Małogołowiec W.G., Gatilowa J.G. - "Innledowanijegrafityzacji mikroproszkow sinteticzeskich ałmazow po IK-spiektrami pogłoszczenija". Sinteticzeskije ałmazы. 1970,4/10/,29-32.
16. Cypin N.W., Simkin E.S., Multach L.M., Kostenecka G.D.- "Wzaimodziejstwie ałmazow s materiałami matric burowych instrumentow" 1971,5/17/,33-36.

17. Szymański A., - Bakoń A. - "Maskowanie antykorozyjne diamentu stosowanego w ceramicznych narzędziach ściernych" Szkło i ceramika, 29,1978, 1,15-20.
18. Szymański A. - "Mineralogiczno-petrograficzna analiza procesu wiązania elektrokorundowej ściernicy ceramicznej", Prace Komisji ceramicznej PAN - Oddział w Krakowie, Ceramika 1971,15,83 -178.
19. Bakoń A. - "Wybrane zagadnienia z problemów wykorzystania tworzyw szklano-krystalicznych jako spoiw do ścierniwa elektrokorundowego" Szkło i Ceramika, 28,1977,11,303-307.
20. Zacharienko I.P. i Milsztein M.Z., Rejzman A.S., Rybicki W.A. "Wlijanije koncentracji ałmazow na rabotu szlifowanych krugow". Sinteticeskije ałmazы, 1969,5,41-43.
21. Szymański A., Szymański J.M. - Badania twardości minerałów, skał i produktów ich przeróbki, Wyd.Geologiczne,Warszawa 1976.
22. Bakoń A. - "Wytrzymałość mechaniczna ceramicznych ściernic z powleczonym ziarnem elektrokorundowym, Szkło i Ceramika, 28,1977, 10,270-274.

Z. Cybulski, H. Malinowska, W. Sieniacki,
J. Strzelecka
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

WYDAJNOŚĆ PROCESU UTLENIANIA Fe^{2+} DO Fe^{3+} W ŁUGACH
POTRAWIENNYCH W ZALEŻNOŚCI OD RODZAJU UTLENIACZA.

Streszczenie.

W pracy przedstawiono wyniki utleniania jonów Fe^{2+} zawartych w odpadowym roztworze chlorku żelazowego, powstających w procesie trawienia stali. Jako środki utleniające stosowano: powietrze, chlor, tlen, wodę utlenioną, oraz kwas azotowy.

Abstract.

This article presents results of oxidation of ions Fe^{2+} . These ions originate during the etching process of steel. Air, chlorine, oxygen, hydrogen peroxide and nitric acid were used as oxidizing agents.

Содержание

В статье приводятся результаты окисления отброшенного раствора хлорного железа, содержащего ионы Fe^{2+} из процесса травления стали следующими окислителями: воздухом, газообразным кислородом, хлором, перекисью водорода и азотной кислотой.

Wstęp.

Zagadnienie wykorzystania odpadów produkcyjnych w dzisiejszych czasach jest problemem niezwyklej wagi ze względu na zanieczyszczanie środowiska człowieka /1,2,3/.

Jest oczywiste, że wskutek burzliwego rozwoju na całym świecie przemysłu z dużą ostrością stają problemy pomiędzy postępem technicznym a biologicznymi warunkami naszego życia.

Aby zachować warunki biologiczne w przyrodzie należy konsekwentnie realizować zasadę pełnego zagospodarowania surowców wtórnych i odpadowych/2/.

Celowym jest z punktu widzenia ochrony środowiska, a także i ekonomicznego, zagospodarowanie tych odpadów.

Omawiany w niniejszej pracy roztwór chlorku żelazowego znalazł zastosowanie w przemyśle między innymi jako łagodny środek utleniający/4/.

Przedmiotem badań był roztwór odpadowy chlorku żelazowego z procesu trawienia stali. Tenże roztwór odprowadzany do oczyszczalni ścieków zawiera znaczne ilości związków żelazowych /112%/, oraz nieużyte² część związków żelazowych /32%/.

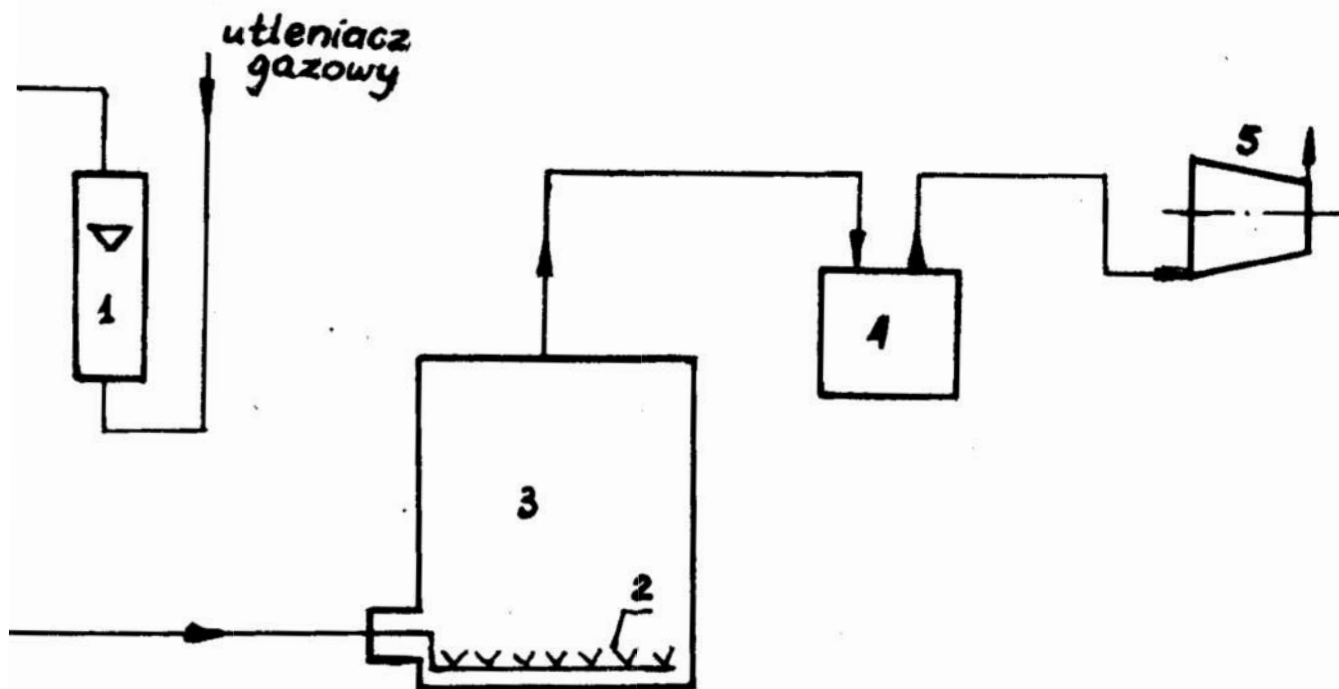
Badania poprowadzono między innymi w kierunku wykorzystania roztworu odpadowego do ponownego trawienia. Aby można było zawrócić roztwór odpadowy do ponownego trawienia konieczne jest uzyskanie maksymalnego stężenia związków żelazowych. Z danych literaturowych /5,6/ wiadomo, że jony Fe^{2+} są dość trwale w środowisku kwaśnym, w obojętnym utleniają się wolno, a w środowisku zasadowym utleniają się szybko tlenem powietrza. Ponadto sole żelazowe utleniają się łatwo do żelazowych pod wpływem takich utleniaczy jak: woda utleniona, kwas azotowy, chloran potasowy, woda bromowa/5,6/ i chlor /7/.

Metodyka badań i omówienie wyników.

W celu zwiększenia zawartości chlorku żelazowego w roztworze odpadowym z procesu chemigrafii podjęto próby utleniania tego roztworu powietrzem, tlenem, chlorem, stężoną wodą utlenioną i stężonym kwasem azotowym.

Utlenianie gazami prowadzono w urządzeniu przedstawionym na schemacie /rys.1/. Jako zbiornik odpadu ciekłego zastosowano butlę szklaną o pojemności 10 dm^3 , zaopatrzoną w bełkotkę.

Powietrze przepuszczano przez roztwór z szybkością $5,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, a tlen i chlor z szybkością $2,7 \text{ cm}^3/\text{s}$. Po określonym czasie utleniania /tabl.1,2,3/ każdorazowo oznaczano w utlenianej próbce roztworu odpadowego zawartość chlorku żelazowego w sposób jednometryczny zgodnie z obowiązującymi normami /8/. Stężoną wodę utlenioną i stężony kwas azotowy używano w podanych w tabelach 4 i 5 stosunkach objętościowych, nadmiar czynnika utleniającego rozkładano ogrzewając próbkę, następnie oznaczano jodometrycznie zawartość chlorku żelazowego/8/. Wyniki przeprowadzonych prób utleniania zestawiono w tabelach 1,2,3,4,5.



Rys.1. Schemat urządzenia do utleniania gazami.

1-przepływomierz, 2-bełkotka, 3-zbiornik do odpadu ciekłego, 4-zbiornik wyrównawczy, 5-pompka wodna.

Tabela 1.

Utlenianie powietrzem w temp. 295K. Wielkość próbki 5 dm³.
Szybkość przepływającego powietrza przez roztwór: 5,0 cm³/s.
pH roztworu: 1,5.

Czas utleniania	50h	100h
Ilość powietrza użyta do utlenienia próbki roztworu odpadowego	37,9 mola [⌘]	75,8 mola
Przyrost zawartości FeCl ₃ w próbce	0,12%	0,37%
Wydajność utlenienia	1,07%	3,31%

⌘ Objętość przepuszczonego powietrza sprowadzono do warunków normalnych i stąd obliczono ilość moli powietrza.

Tabela 2.

Utlenianie tlenem w temp. 295K. Wielkość próbki 5 dm³.
Szybkość przepływającego tlenu przez roztwór: 2,7 cm³/s.
pH roztworu: 1,5.

Czas utleniania	0,5h	2h
Ilość tlenu użyta do utlenienia próbki roztworu odpadowego	0,21 mola	0,84 mola
Przyrost zawartości FeCl ₃ w próbce	0,37%	0,62%
Wydajność utlenienia	3,31%	5,55%

Tabela 3.

Utlenianie chlorem w temp. 295K. Wielkość próbki 5 dm³.
Szybkość przepływającego chloru przez roztwór: 2,7cm³/s.
pH roztworu: 1,5.

Czas utleniania	0,5h	1h	3h
Ilość chloru użyta do utleniania próbki roztworu odpadowego	0,21 mola	0,42mola	1,26 mola
Przyrost zawartości FeCl ₃ w próbce	0,13%	1,18%	1,80%
Wydajność utlenienia	1,16%	10,56%	16,38%

Tabela 4.

Utlenianie wodą utlenioną o stęż. 29-32% w temp. 295K.
pH roztworu: 1,5

Stosunek objętościowy perhydrołu do próbki roztworu odpadowego	1 : 4	1 : 2	3 : 4	1 : 1
Przyrost zawartości FeCl ₃ w próbce	7,91%	7,92%	8,03%	8,04%
Wydajność utlenienia	70,81%	70,90%	71,88%	71,97%

Tabela 5.

Utlenianie kwasem azotowym o stęż. 65% w temp. 295K.

pH roztworu: 1,5.

Stosunek objętościowy kwasu azotowego do próbki roztworu odpadowego	1 : 5	1 : 2,5	1 : 2
Przyrost zawartości $FeCl_3$ w próbce	8,01%	9,47%	8,18%
Wydajność utlenienia	71,71%	84,78%	73,23%

Wydajność utlenienia we wszystkich przypadkach liczono w stosunku do przyrostu $FeCl_3$.

Po przeanalizowaniu efektów ekonomicznych procesu utlenienia wymienionymi środkami /9/ okazało się /mając na uwadze wydajność utlenienia i wpływ czynników ubocznych/, że najbardziej opłacalnym będzie użycie technicznej stężonej wody utlenionej.

Wnioski:

- 1/ Najmniej efektywne utlenianie uzyskano za pomocą powietrza /3,31%/ po 100 h utleniania/. Stosując chlor wartość ta wzrosła do 16,38%.
- 2/ Największą wydajność utleniania, w granicach 84,78% uzyskano stosując jako czynnik utleniający stężony kwas azotowy.
- 3/ Ze względu na trudności w usuwaniu nadmiaru utleniacza ze środowiska reakcji., najkorzystniejszym z tu przeanalizowanych, jest woda utleniona przy wydajności procesu około 70%.

Literatura.

- 1/ Bejm T., Podstawowe problemy kształtowania i ochrony środowiska w Polsce, Gaz, woda i technika sanitarna, T.L, 1, 1/1976/.
- 2/. Sobczak L., Rozwój gospodarczy Polski a kształtowanie środowiska naturalnego i gospodarki wodnej. Gaz , woda i technika sanitarna , T.LI, 4, 115/1977/.
- 3/ Wronkowski Cz., Proces chemizacji środowiska przyrodniczego, Gaz, woda i technika sanitarna, TLI, 1, 26/1977/.
- 4/ Trzebiatowski W., Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1964.
- 5/ Lipiec T. Szmaj Z.S. Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, Warszawa 1976.
- 6/ Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, PWN, Warszawa 1965.
- 7/ Gałęcki J., Preparatyka nieorganiczna, Warszawa 1964.
- 8/ Z.N. 63/MPCh/N-988, Chlorek żelazowy w roztworze.
- 9/ Praca zbiorowa pod kierunkiem Z.Cybulskiego. Opracowanie zagadnienia zagospodarowania odpadów z procesu chemigrafii. Sprawozdanie 374/IV/77, Koszalin 1977.

F. Sterma, Zb. Kukliński
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIĄ OPRACOWANIA W ŻELAZIE KSZTAŁTEK
Z WĘGLIKÓW SPIEKANYCH, TECHNIKĄ SPIEKANIA POD CIŚNIENIEM.

Streszczenie.

Opisane w niniejszym artykule badania prowadzono pod kątem uzyskania złącza Fe-WC o dużej wytrzymałości mechanicznej i cieplnej, oraz dobrej przewodności cieplnej. Dla spełnienia tych wymagań wytworzono złącze techniką spiekania pod ciśnieniem. W procesie łączenia stosowano spieczone kształtki węgla wolframu i proszek żelaza, który przez spiekanie utworzył jednorodną oprawę kształtki z WC. W efekcie badań uzyskano złącze dyfuzyjne spełniające postawione wymagania. Wypracowana technika oprawiania elementów WC żelazem może być stosowana na skalę przemysłową w różnych dziedzinach techniki, przede wszystkim w przemyśle narzędziowym.

Abstract.

The examinations of the production the Fe-WC joint having the high mechanical and heat resistance and also good thermal conductivity were described. The sintering under pressure was used to produce the joint. The shaped sintered tungsten carbide and the powdered iron were sintered under pressure. During this process the iron became the homogeneous set of the tungsten carbide. The technology of the set the tungsten carbide elements inside iron may be used in the tool production and also in the other spaces of technique.

Wprowadzenie i obrany kierunek badań.

Węglik, szczególnie grupy WC znajdują coraz szersze zastosowanie wszędzie tam, gdzie chodzi o zagwarantowanie wysokiej wytrzymałości mechanicznej, odporności na ścieranie, oraz działanie wysokich temperatur. Wkładki węglik znajdują zastosowanie jako elementy narzędzi skrawających, tłoczników, ciągników i przewodnic oraz jako dysze, przewodniki i wykładziny urządzeń, gdzie podlegają ścieraniu. Węglik są tworzywem stosunkowo drogim i nie mogą być wytwarzane jako elementy o dużych objętościach. Z reguły opracowane są w większych korpusach mechanicznie lub przez lutowanie. Dobre połączenie kształtki WC z oprawą zapewniać musi dobrą wytrzymałość mechaniczną w niskich i podwyższonych temperaturach, odporność na nagłe zmiany temperatury, oraz możliwie wysoką temperaturę pracy. Dąży się więc do uzyskania połączeń o bardzo dobrym przyleganiu i możliwie wysokiej ciągłości strukturalnej. Cechy te reprezentują złącza dyfuzyjne. Celem niżej opisanych badań było uzyskanie takich złączeń między ważnym i szeroko stosowanym węglikiem jakim jest węgiel wolframu, oraz żelazem jako powszechnie stosowanym materiałem. W większości badań nad złączami dyfuzyjnymi oba łączone materiały były materiałami litymi.

W niniejszych badaniach tylko jeden z łączonych materiałów a mianowicie węgiel wolframu miał cechy materiału końcowego. Drugi materiał żelazo, wprowadzany był w postaci proszku. Materiał ten w procesie wytwarzania złącza, spiekając się i zwiększając swą gęstość obejmował równocześnie element z WC i przybierał kształt matrycy pod wpływem stałego oddziaływania ciśnienia.

Proces taki umożliwia, w przeciwieństwie do innych metod, uzyskanie dyfuzyjnych złączeń wielopłaszczyznowych i wielopowierzchniowych w jednym zabiegu.

Badania miały na celu stwierdzenie możliwości wytwarzania takich złączeń, wstępne określenie parametrów i warunków technologicznych ich wykonania oraz wstępne określenie struktury i wytrzymałości złącza.

Opis przebiegu badań

Materiały.

Do badań stosowano płytki z węglików spiekanych w gatunku S20 o składzie /PN-69/H-89500/:

WC - 78%
TiC - 14%
Co - 8%

o wymiarach 12,6 x 12,6 x 3,2mm, oraz proszków żelaza otrzymanych metodą rozpylania /PN-71/H-97033/ o rozkładzie uziarnienia jak w tablicy 1.

Tablica 1

Rozkład uziarnienia proszków żelaza.

Wielkość ziarna $\times 10^{-6}m$	Zawartość frakcji %		
	Fe 1	Fe 2	Fe 3
+ 100	-	20,5	5,6
- 100 + 80	-	13,2	7,8
- 80 + 63	0,2	25,0	29,8
- 63 + 40	27,1	22,9	36,9
- 40 + 32	41,5	12,0	13,0
- 32 + 28	9,6	2,0	2,0
- 28 + 25	14,5	1,7	2,5
- 25	7,1	2,7	2,4

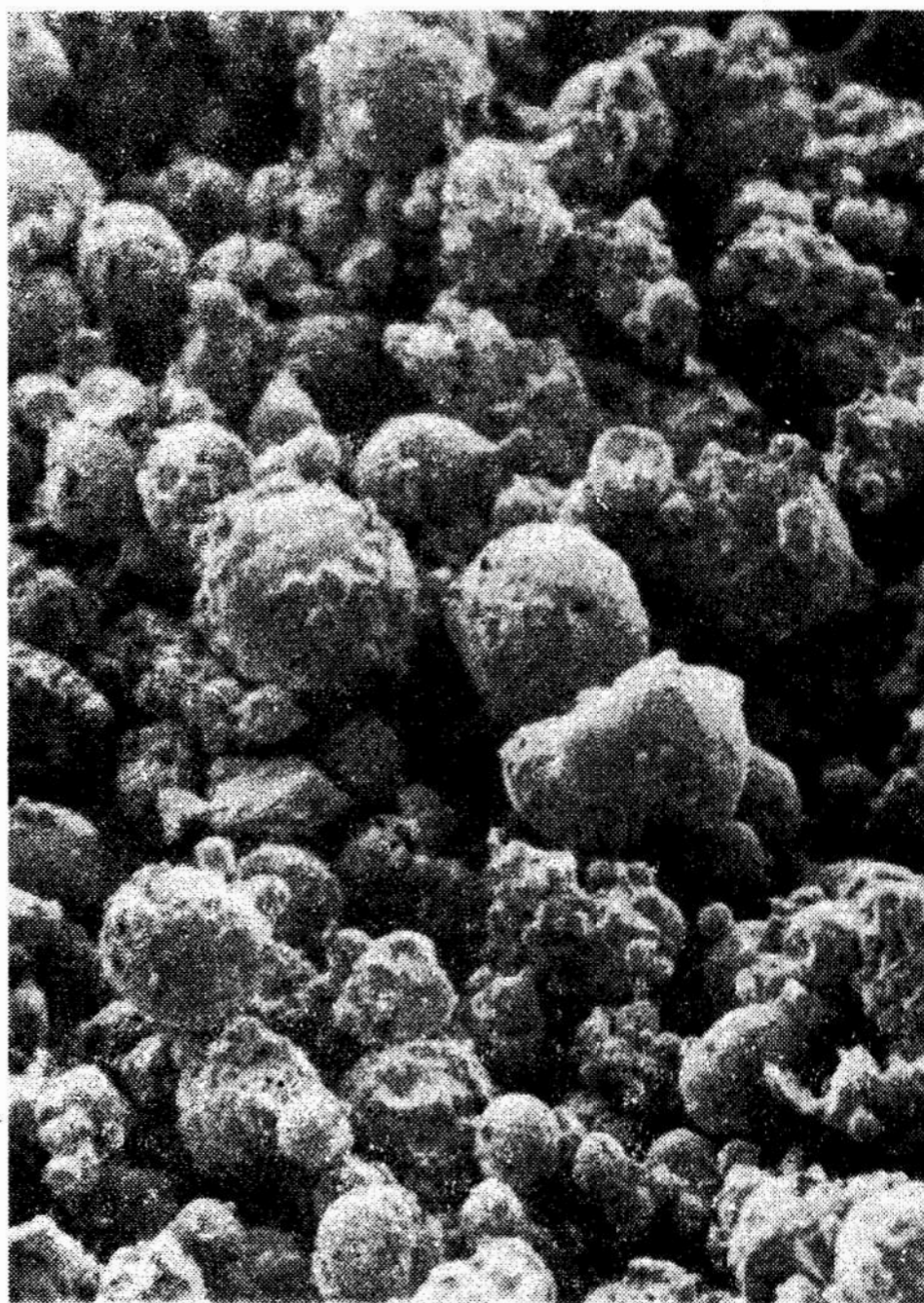
Kształt ziaren proszku pokazano na rys. 1.

3.2. Urządzenia i wytwarzanie próbek

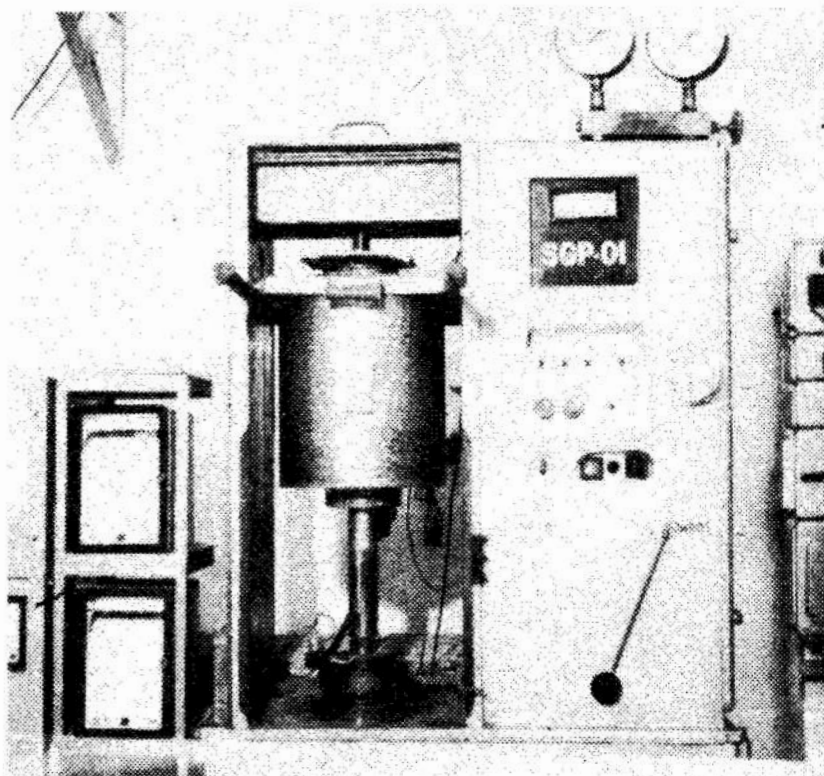
Próbki wykonano na urządzeniu do spiekania pod ciśnieniem SGP-01 przedstawionym na rys. 2.

Dokładny opis urządzenia zawiera publikacja 9.

Do spiekania stosowano cylindryczne matryce grafitowe /rys.3/.



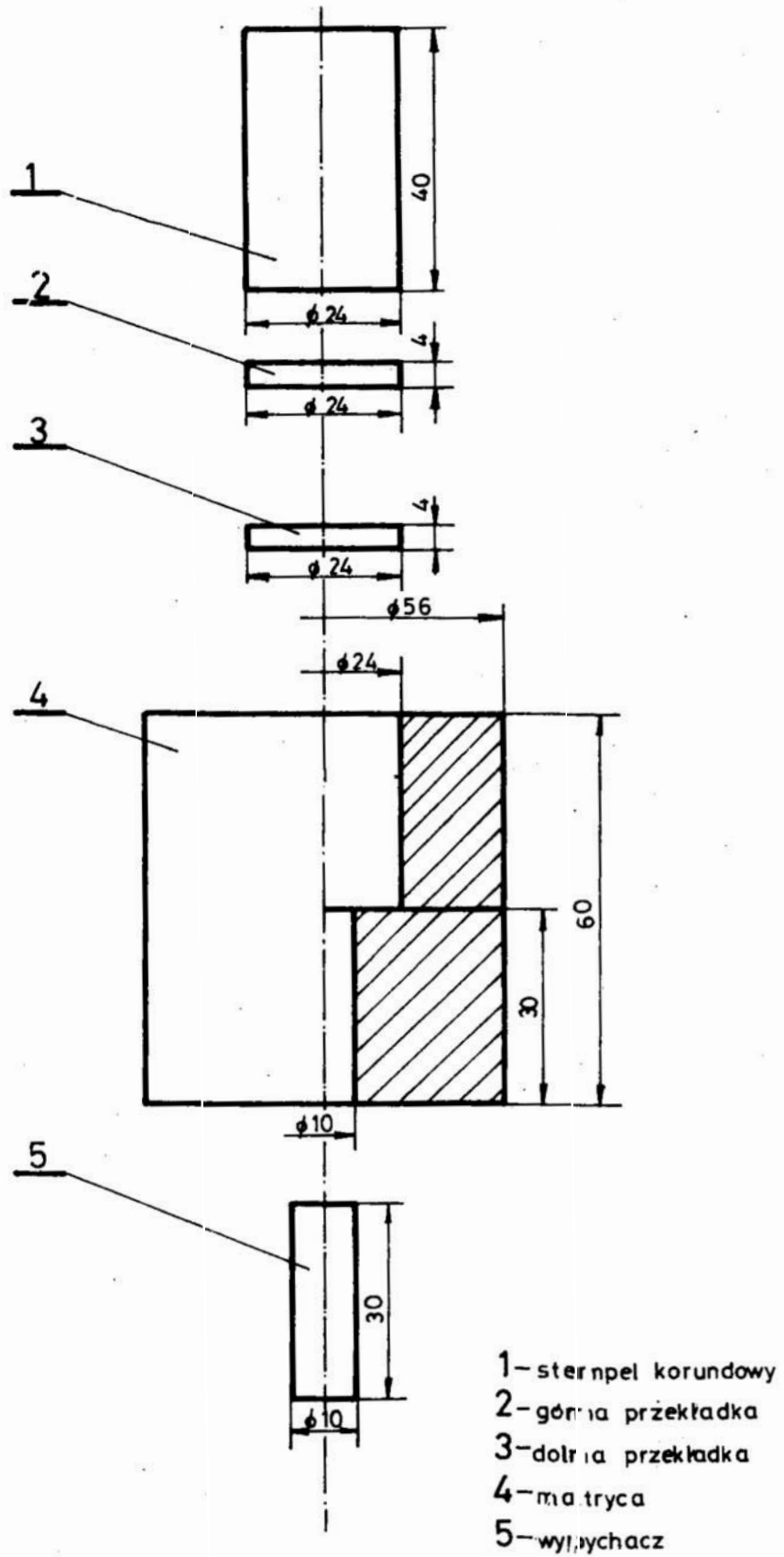
Rys. 1. Kształt ziarna proszku żelaza x 300.



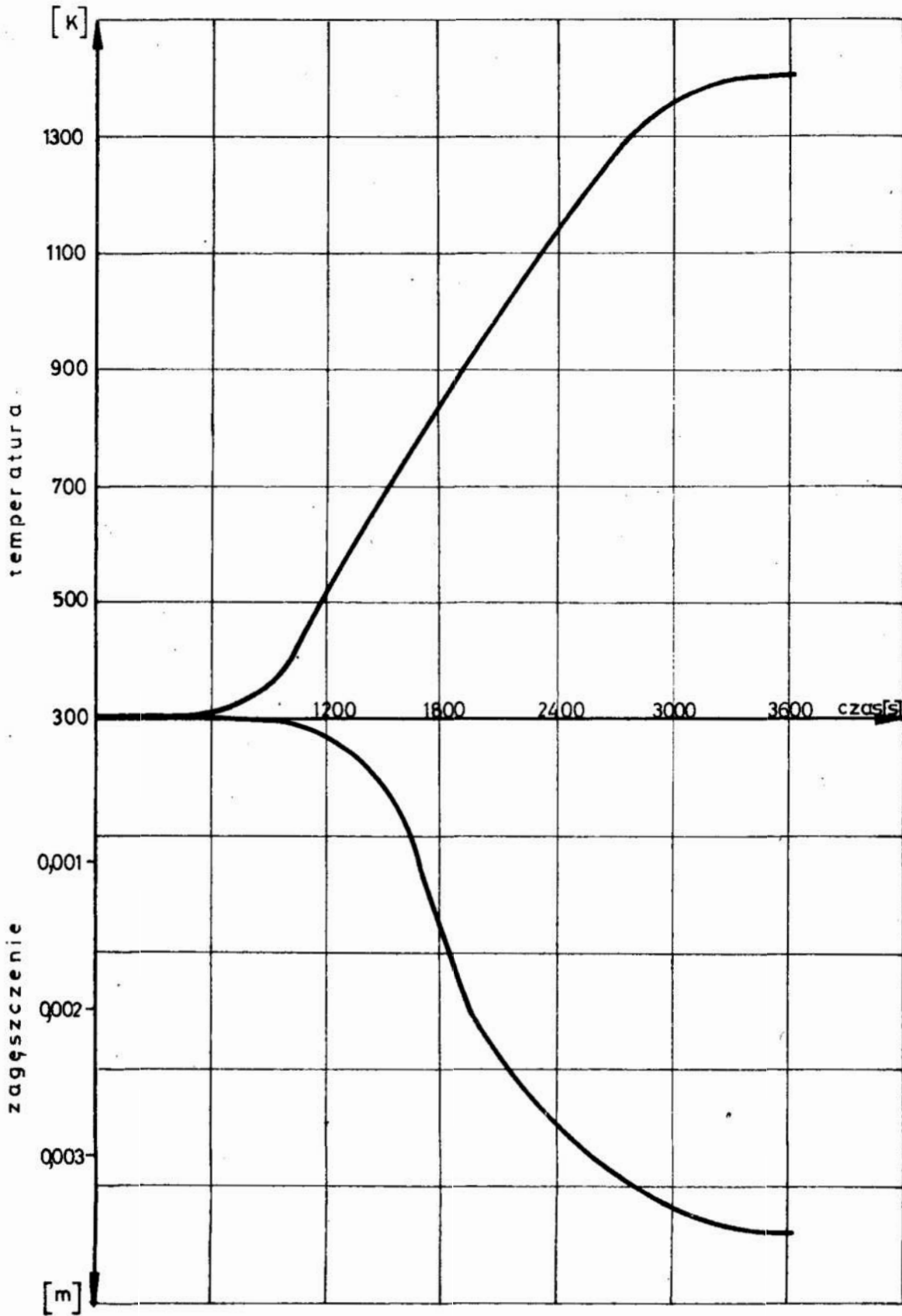
Rys. 2. Stanowisko do epiekania pod ciśnieniem SGP-01.

W matrycy umieszczono epieczoną kształtkę z węgliku, zasypywano ją proszkiem żelaza i zatykano przedziałką grafitową i stemplem korundowym. Tak przygotowaną formę umieszczano w żaroodpornej osłonie na stemplu w komorze roboczej urządzenia SGP-01.

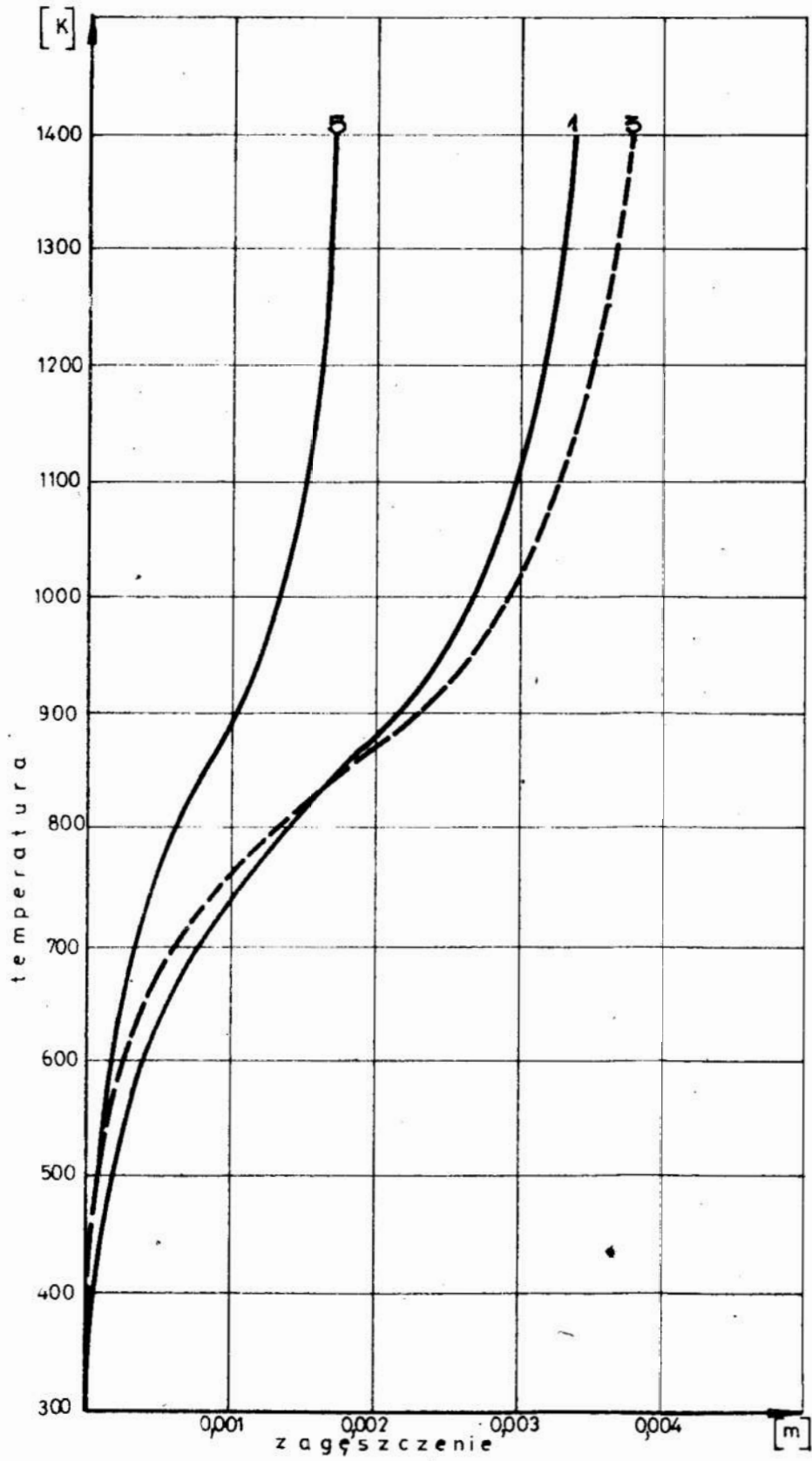
Na próbkę oddziaływano naciskiem $21,5\text{MN/m}^2$ i ogrzewano do temperatury 1370 K. Po przetrzymaniu próbki przez 10 min. w tej temperaturze wyłączano ogrzewanie i nacisk. Cały skład był studzony przez około 10 godzin po czym wyjmowano matrycę i próbkę. Próbki wykonane z różnych proszków oznaczono jak w tabelicy 2.



Rys.3. Matryca do spiekania pod ciśnieniem
Materiał: grafit EK 50



Rys. 4. Charakterystyka zagęszczania próbki nr 1



Rys. 5. Porównanie krzywych zagęszczania próbek nr 1,3,5

Tablica 2.

Wytrzymałość złącz na ścinanie

Nr próbki	Zastosowany proszek	Granica wytrzymałości na ścianie MN/m ²
1	Fe 3	199,04
2	Fe 3	185,61
3	Fe 2	205,41
4	Fe 2	201,41
5	Fe 1	221,48
6	Fe 1	210,99

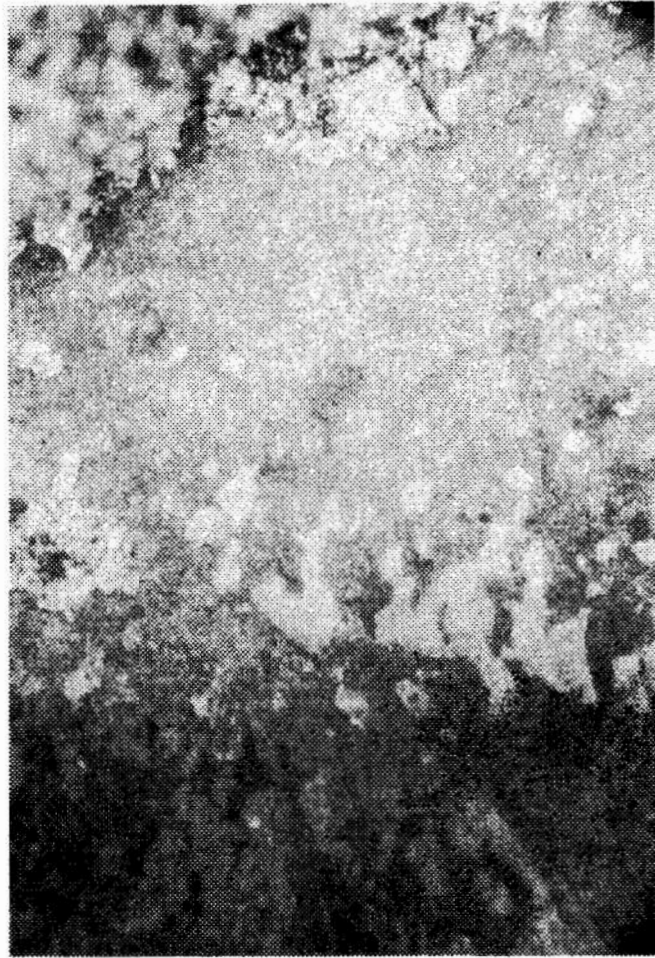
W trakcie procesu badano zmianę wysokości spiekanego układu. Wyniki z obserwacji procesu zagęszczania przedstawiono na rys.4. Proces ten różnił się nieco dla proszków o innym uziarnieniu co pokazano na rys. 5

Badanie próbek

Uzyskane próbki badano z punktu widzenia przylegania żelaza do powierzchni węgla, stopnia spieczenia żelaza, struktury i twardości warstwy przejściowej i obszarów do niej przylegających.

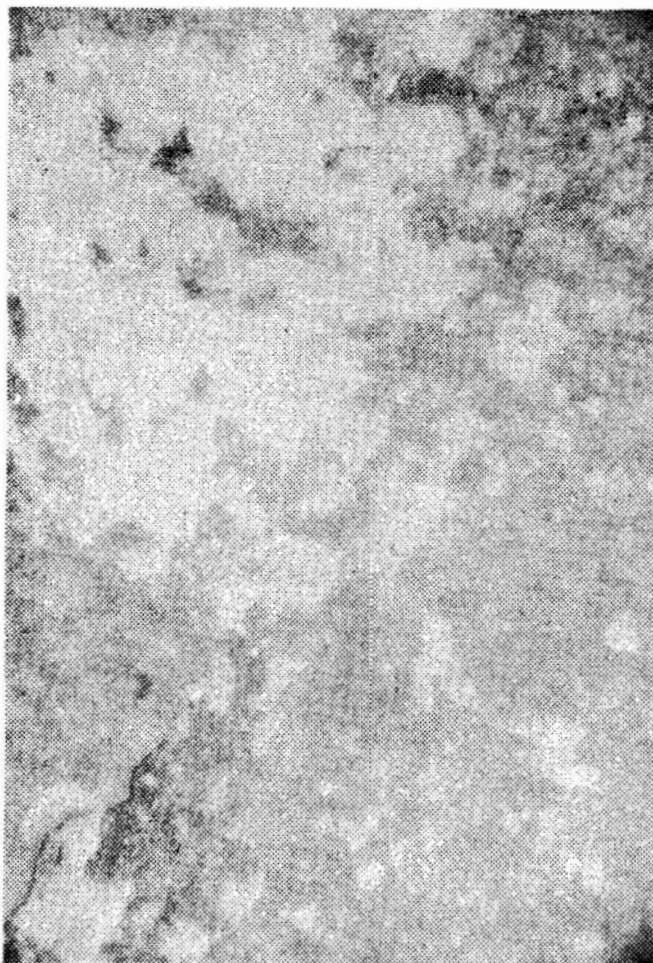
Badanie wytrzymałości złącz na ścinanie przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej "Tensometr typ W" firmy Monsanto o zakresie pomiarowym 20. 000N.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 2. Wygląd powierzchni metalu i węgla po zniszczeniu próbki pokazują rys.6 i 7. Stwierdzono znaczne różnice mikrotwardości pomiędzy jasnymi polami /dołki na powierzchni żelaza i wypukłości na powierzchni węgla/i ciemnym polem stanowiącym powierzchnię materiału co pokazano w tablicy 3.



Rys. 6. Powierzchnia żelaza na styku z węglikiem po ścięciu próbki nr 4.

Pomiar mikrotwardości i badania strukturalne przeprowadzono w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny styku węgla z metalem. Pomiar mikrotwardości wykonano na mikrotwardościomierzu PMT-5 stosując obciążenie 0,49 N dla żelaza oraz 1,96N dla węgla. Wykres zmian mikrotwardości próbki nr 1 i 4 w zależności od odległości od płaszczyzny styku metal-węgiel pokazuje rys.8 i9.



Rys. 7. Powierzchnia węgla na styku z żelazem po ścięciu próbki Nr 4.

Do trawienia żelaza stosowano 1% roztwór kwasu azotowego w alkoholu. Węgliki trawiono 20% roztworem wodnym żelazicjanku potasu i wodorotlenku potasu.

Badania strukturalne przeprowadzono na mikroskopie metalograficznym MIM-7 oraz na mikroskopie elektronowym ISM-S1. Strukturę strefy złącza obrazują rys. 10,11,12,13,14. Na zdjęciach żelazo znajduje się po prawej stronie złącza. Strukturę elementu metalowego Fe z uwidocznieniem strefy dyfuzji węgla z formy pokazano na rys. 15.

Tablica 3.

Twardość powierzchni styku metal-węglík po ścięciu próbki.

	Twardość HV = MN/m ²	
	żelazo	węglík
pola jasne	854,8	9270,8
	993,7	8908,2
	995,7	6695,4
	1091,7	10505,6
	1501,4	12575,4
	1236,8	
	1408,3	
pola ciemne	8400,6	22543,1
	14487,4	30591,6
	4770,6	23637,6
	2916,5	18812,1
	2544,1	17773,3
	2205,0	
	2012,9	

Analiza wyników.

Mikrotwardość żelaza maleje ze wzrostem odległości pomiaru, od powierzchni styku żelaza z grafitem matrycy, co wskazuje na zachodzącą dyfuzję węgla do żelaza w procesie spiekania. Świadczy o tym także struktura materiału w tej warstwie. W pobliżu strefy złącza stwierdzoną podwyższoną twardość żelaza wywołaną przez dyfuzję składników spieku WC do żelaza. Badania strukturalne ujawniły w pobliżu styku żelaza ze spiekem WC niewielkie ziarna perlitu, co wskazywałoby na dyfuzję węgla z WC do żelaza. Spadek twardości spieku WC w pobliżu złącza można tłumaczyć dyfuzją kobaltu w kierunku złącza i jego gromadzeniu się w strefie stykowej. Wyjaśniałoby to występujący nieco dalej od złącza wzrost twardości, spowodowany ubytkiem kobaltu z tej strefy, do wartości wyższych niż pozostałej części spieku.

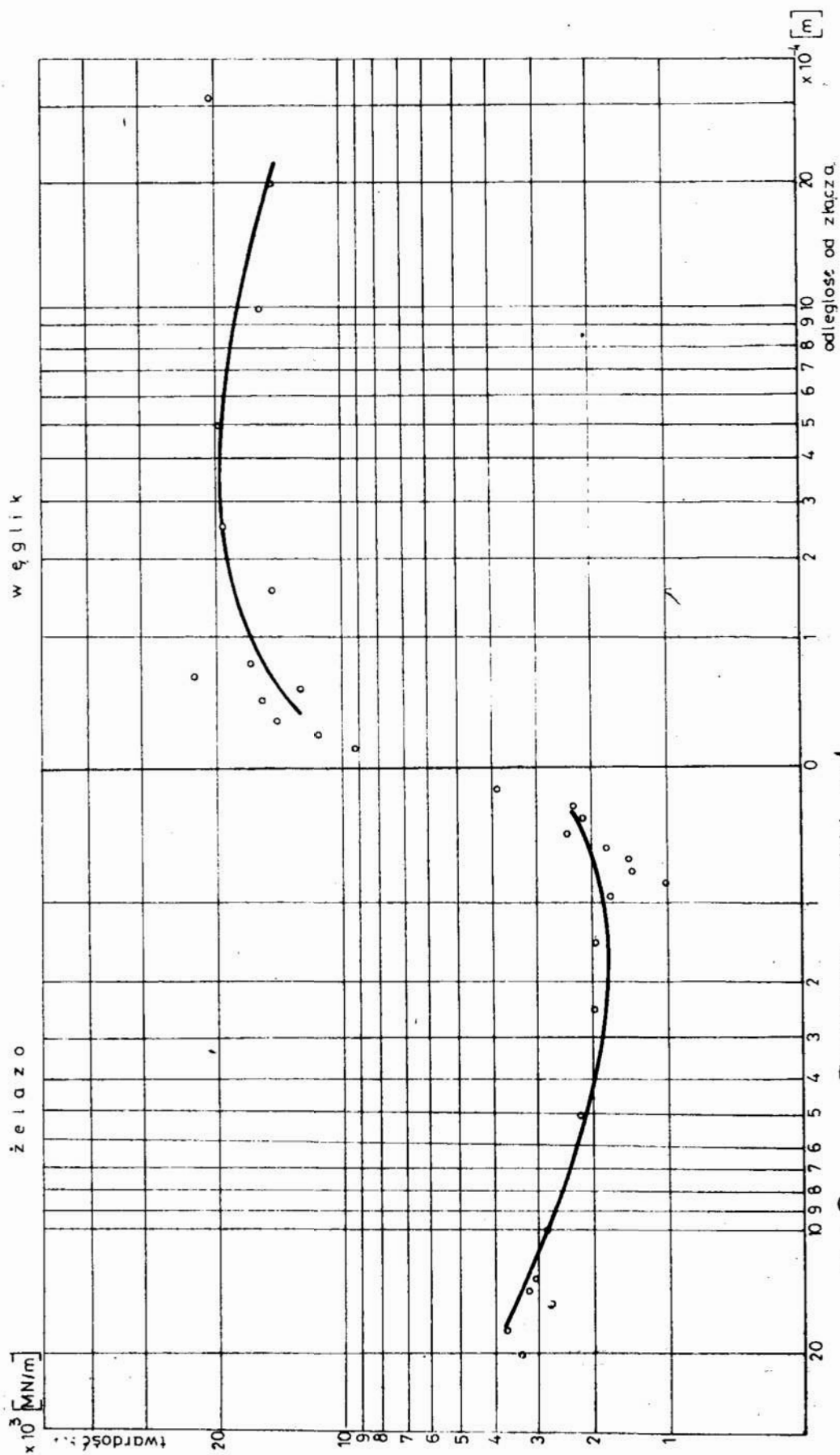
Nie prowadzono badań wyjaśniających charakter tworzących się związków i potwierdzających te przypuszczenia.

Taki rozkład składników może być przyczyną kruchości tej warstwy, co uwidoczniło się w jednej z prób. Od strony styku węgla spiekane go z formą grafitową nie zaobserwowano zmian twardości.

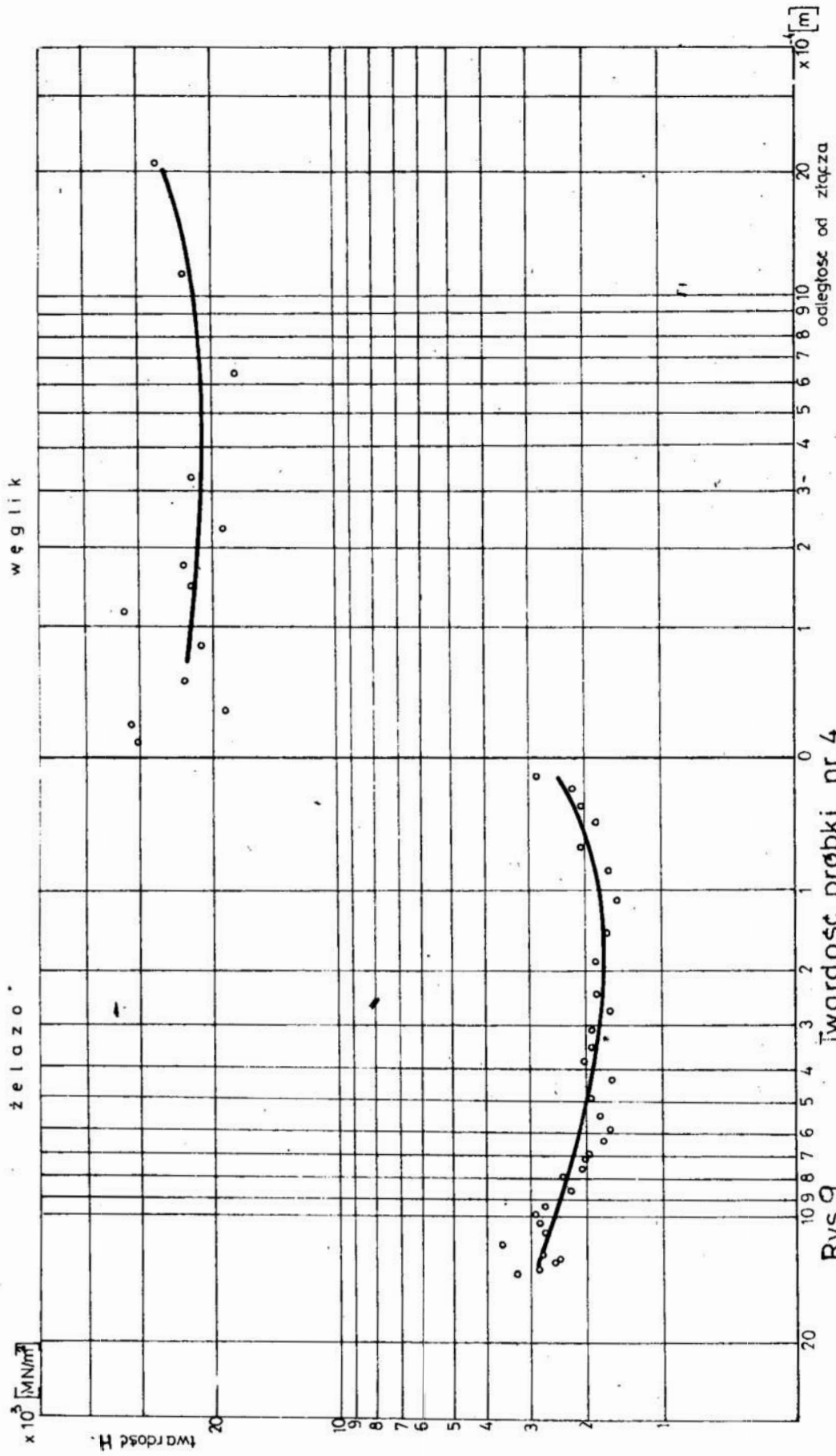
Pełne wytłumaczenie zachodzących zjawisk wymaga uzupełniających badań rozkładu składników w próbce.

Wnioski

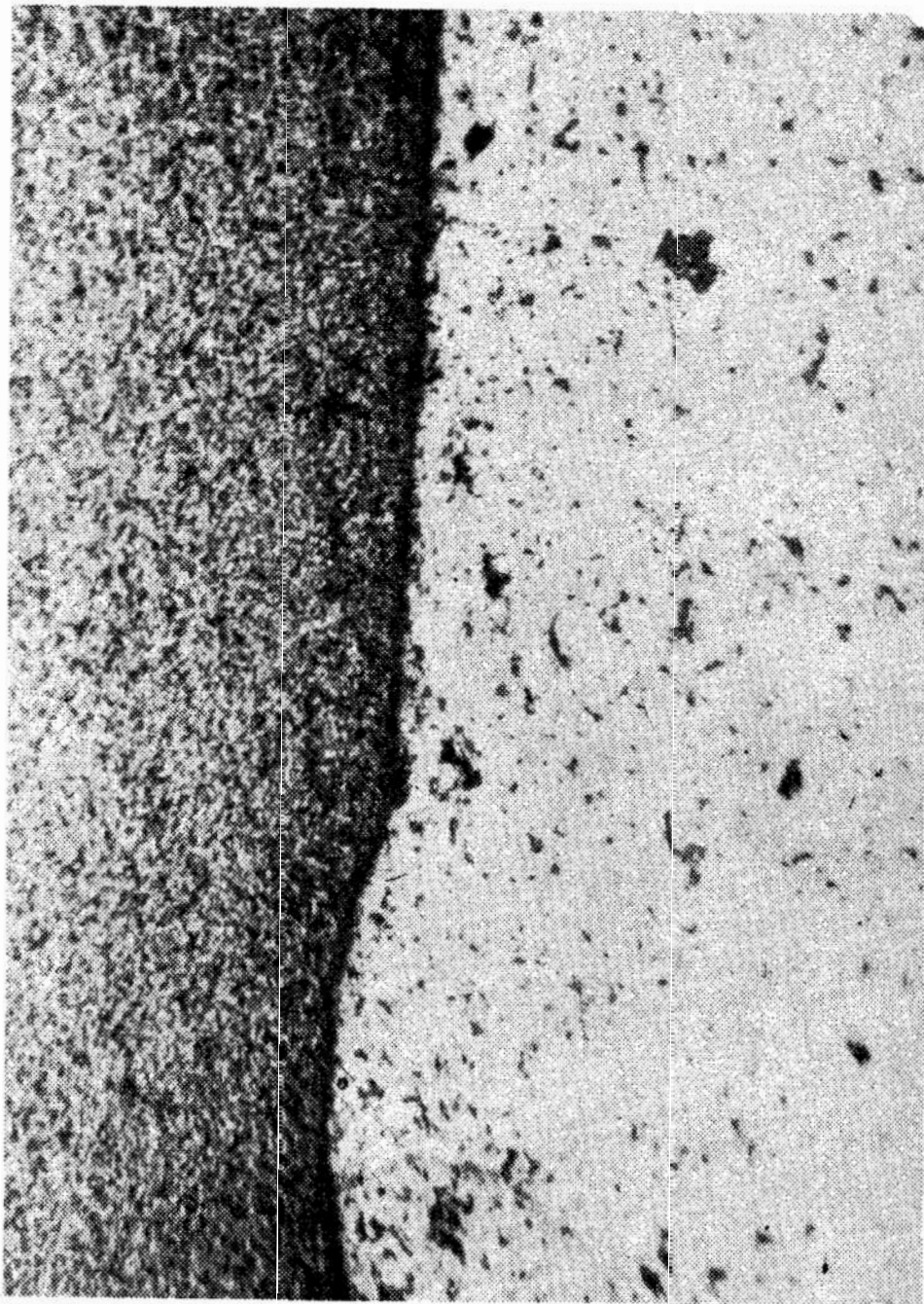
Przeprowadzone badania rozpoznawcze wykazały możliwość i celowość wytwarzania trwałych połączeń węglików z metalem oprawy techniką spiekania pod ciśnieniem. Uzyskane wartości wytrzymałości złącz na ścinanie mieściły się w pobliżu górnej granicy wytrzymałości złącz lutowanych tradycyjnie. Technika ta nadaje się do wytwarzania połączeń o dużej odporności termicznej co umożliwia lepsze wykorzystanie wkładek skrawających. Stosując odpowiednie parametry technologiczne, można uformować z proszku element narzędzia, nie różniący się właściwościami od materiałów litych. Równoczesne stosowanie nacisku i temperatury ułatwia utworzenie złącza. Istnieje możliwość stosowania innego materiału oprawy niż Fe i uzyskanie złącza o żądanych właściwościach. Przewidziane są dalsze prace nad ustaleniem optymalnych parametrów technologicznych oraz stosowaniem warstw przejściowych umożliwiających osiągnięcie połączeń o bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej.



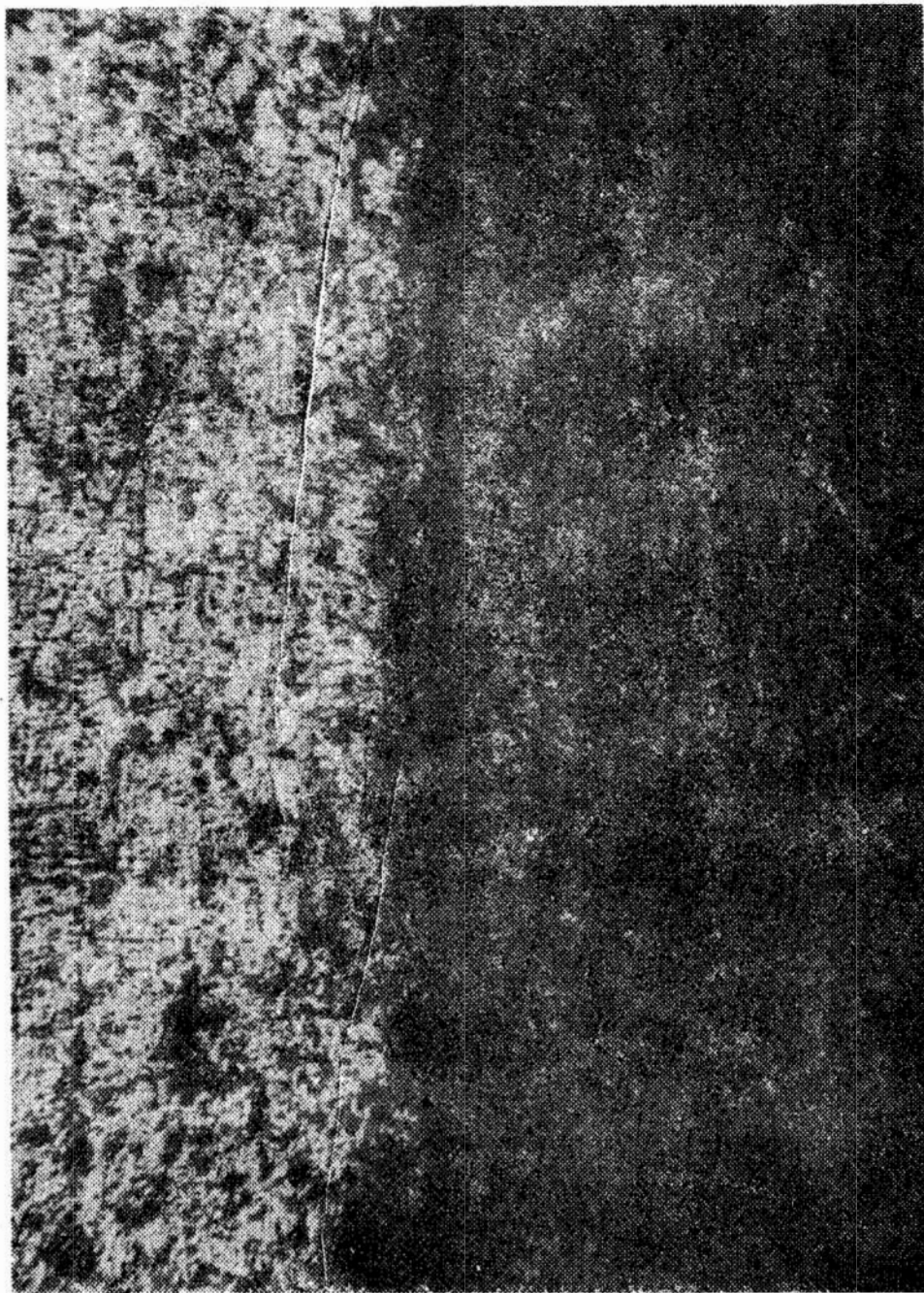
Rys. 8. Twardość próbki nr 1



Rys.9 Twardość próbki nr 4



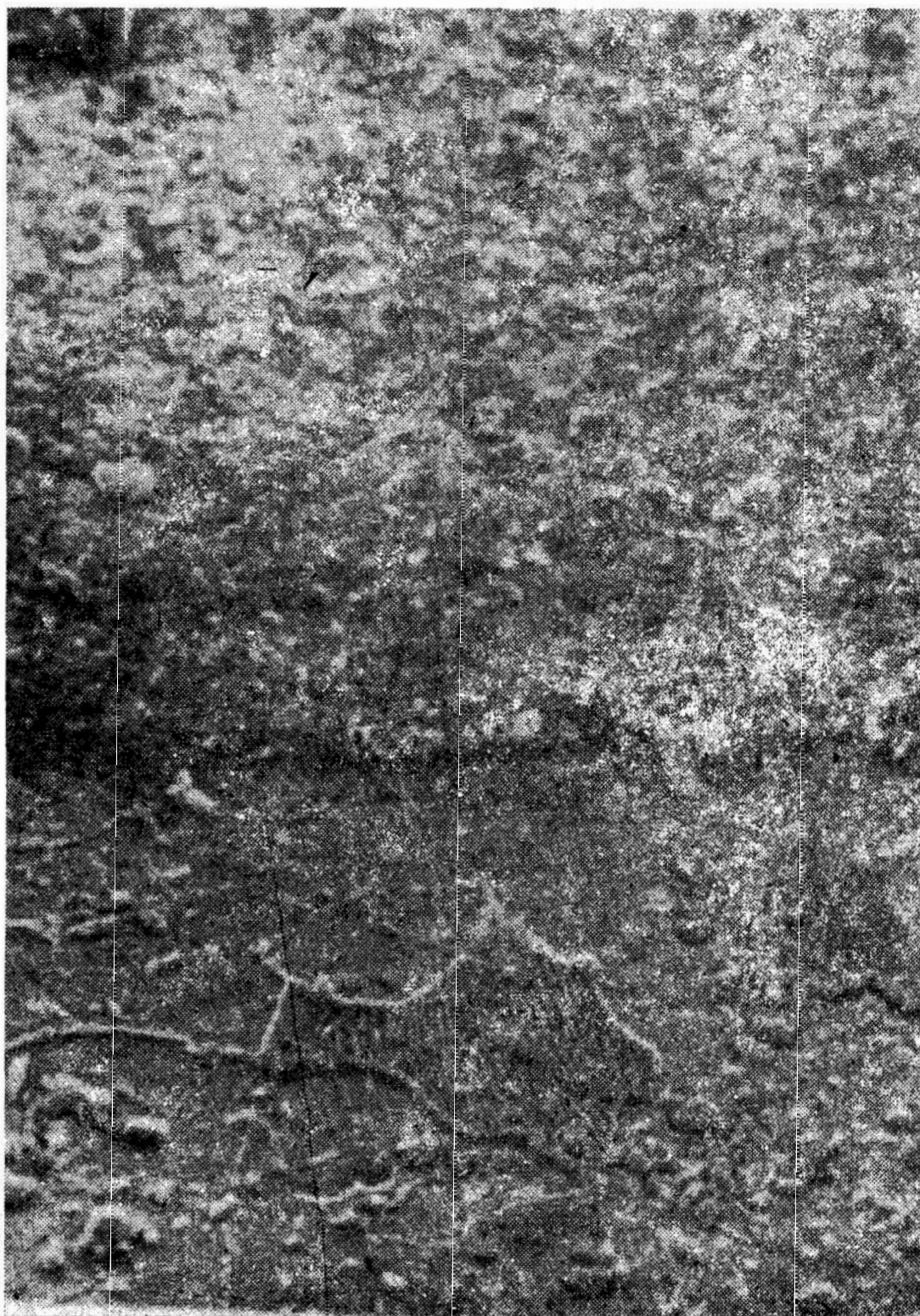
Rys. 10. Próbka nr 1 nietrawiona x 90.



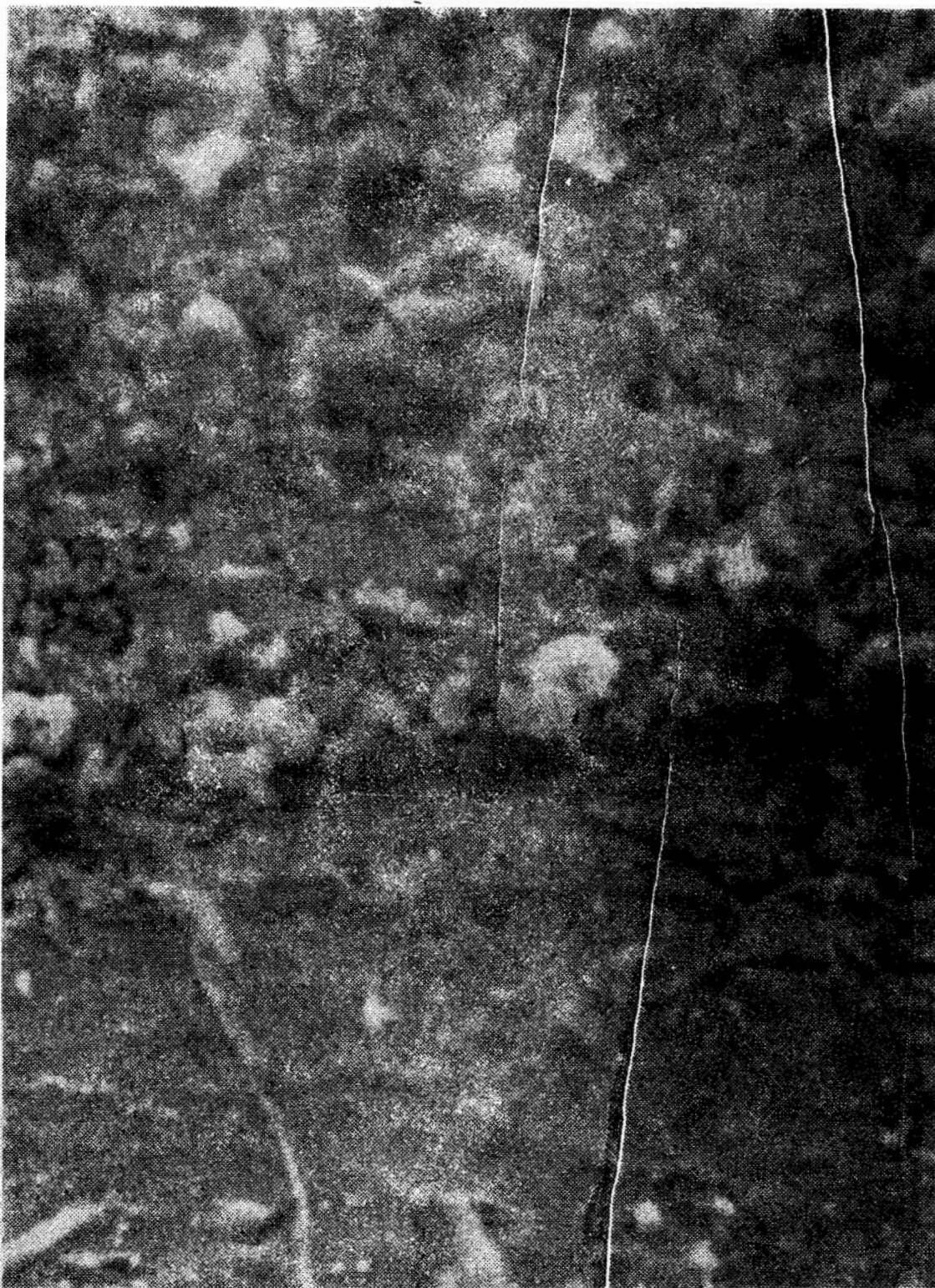
Rys. 11. Próbka nr 1 trawiona x 150.



Rys. 12. Próbka nr 1 trawiona x 600.



Rys. 13. Próbka nr 1 trawiona żelazo poniżej złącza x 1000.



Rys. 14. Próbka nr 1 trawiona żelazo poniżej złącza x 3000.



Rys. 15. Struktura elementu metalowego /Fe/ próbki nr 5.
Trawiono . Widoczne odciski pomiaru twardości x 90.

Literatura.

1. Bukat A. Rutkowski W: Teoretyczne podstawy procesów spiekania "Śląsk" Katowice 1974.
2. Chodziejew J.W. Razkazow J.W: Dyfuzjonowa swarka twierdych spławow typu karbid wolframa kobalt so stalju. Konferencja metalurgii proszków w Polsce. Zakopane 1975.
3. Ciszewski A. Radomski T: Lutowanie WNT Warszawa 1974.
4. Gibas T. Kalinka A, Kowal A: Badania strukturalne lutowia w układzie łączącym spiekany węgiel ze stałą, z uwzględnieniem segregacji składników, własności i warunków lutowania. Konferencja metalurgii proszków. Zakopane 1975.
5. Kieffer R. Hotop W: Metalurgia proszków i materiały spiekane. PWT Katowice 1951.
6. Kuźliński Z: Badanie możliwości osadzenia węglików spiekanych w metalu techniką spiekania pod ciśnieniem, praca dyplomowa WSInż. Koszalin 1978.
7. Pampuch R: Podstawy inżynierii materiałów ceramicznych PWN Warszawa 1971.
8. Rutkowski W: Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien PWN Warszawa 1977.
9. Sterma F: Urządzenie d-o spiekania pod ciśnieniem proszków Al_2O_3 . Materiały elektroniczne nr 4/12/1975.
10. Sterma F. Jakowlew B: Badania procesu zagęszczania i własności spiekanej pod ciśnieniem ceramiki korundowej - Al_2O_3 . Materiały elektroniczne nr 1/17/1977.
11. Stjenberg K: Some relation between the structure and mechanical properties of WC-TiC-Co. Powder Metall nr 25 1970.
12. Weith W: Hardmetals for Heavy-Duty Drawing Dies WIRE Issue E5. Prost and Meiner - Verlag Coburg 1976.
13. PN-69/H-89500-Węgliki spiekane. Gatunki.
14. PN-71/H-97033. Żelazo. Proszek rozpylany.

Z. Cybulski, T. Rakowska

Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie.

**NOWE KWASY *o*- BENZHYDRYLOBENZOESOWE O WŁAŚCIWOŚCIACH
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH.**

Streszczenie.

Otrzymano dwa nowe kwasy *o*-benzyhydrolobenzoesowe: kwas *o*-2-hydroksy-5-chlorobenzhydrolo/benzoesowy i kwas *o*/4-hydroksy-3-chlorobenzhydrolo/benzoesowy/, udowodniono ich budowę oraz zbadano przewodnictwo elektryczne.

Abstract.

Two new *o*-benzhydrolobenzoic acids was obtained: *o*-2/hydroxy-3-chlorobenzhydroly/benzoic acid and *o*-/4-hydroxy-3-chlorobenzhydroly /benzoic acid. The astructure of acids was determined and their conductivity was investigated.

Содержание

Были получены две новых *o*-бензгидридбензойные кислоты: *o*-(2-окси-5-хлорбензгидрид)бензойная кислота и *o*-(4-окси-3-хлорбензгидрид)-бензойная кислота, доказано их строение и исследована их электропроводность.

Wstęp.

Spośród wielu właściwości związków organicznych coraz bardziej istotne stają się ich właściwości elektryczne. Szeroko prowadzone badania przewodnictwa elektrycznego związków organicznych [6,7] a szczególnie zawierających elektrony, pozwoliły stwierdzić, że wzrost liczby elektronów w cząsteczce powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego [8].

Badania, które posłużyły do utwarzania modelu przewodnictwa elektrycznego związków organicznych przeprowadzono na kryształach antracenu [9] i jego pochodnych [10] oraz prostych poli-/fenylenów/ [11]. Na podstawie badania przewodnictwa soli fioletu krystalicznego stwierdzono, że istotny wpływ wywiera rodzaj anionu związanego z organiczną częścią cząsteczki [12,13].

Znaczne przewodnictwo elektryczne wykazują polimery posiadające wiązanie $-C=N-$. Obserwuje się, że przewodnictwu sprzyjają także układy chinonowe [14].

Wzrost ilości pierścieni aromatycznych w polimerze powoduje również wzrost przewodnictwa, co wykazali Pohl i Engelhardt [14,15] na produktach kondensacji bezwodnika piromelitowego z różnymi wielopierścieniowymi węglowododami aromatycznymi.

Przewodnictwo elektryczne polimerów wiąże się z ilością niesparowanych elektronów. Wysokie przewodnictwo może także wystąpić w układzie wiązań sprzężonych, które wskazują w temperaturze pokojowej duże stężenie niesparowanych elektronów. Pohl [16] nazwał taki stan ekasprzężeniem; wiąże on przewodnictwo niektórych polimerów ze stężeniem niesparowanych spinów /s/półempiryczną zależnością:

$$s = 7 \cdot 10^{20} \sqrt[5]{\sigma}$$

Lyons [17] i Fox [18] wyrazili sugestię, że wyraźną rolę w procesie rodzenia się nośników prądu w kryształach molekularnych odgrywają stany /kompleksy/ z przeniesieniem ładunku.

Blumenfeld i Banderowski [19,20] zauważyli, że magnetyczne i elektryczne właściwości związków z wiązaniami sprzężonymi są określone przez lokalne stany, identyfikowane jako stany z przeniesieniem ładunku /charge transfer/ między oddzielnymi fragmentami sprzężenia w cząsteczce lub między cząsteczkami.

Matsunge [21], Blumenfeld i inni [22] dali eksperymentalne dowody potwierdzające tworzenie się autokompleksów międzycząsteczkami aromatycznymi.

Blumenfeld [22] stwierdził obecność niesparowanych elektronów w barwnikach trójfenylometanowych.

Tworzenie się lokalnych ośrodków z przeniesieniem ładunku /kompleksów "charge transfer" / w związkach niskocząsteczkowych następuje w trakcie wzrostu kryształu i można je uważać za dyslokacje. Polimery ftaleinowe /produkty polikondensacji/ są najmniej zbadane mimo budowy, która umożliwia wytwarzanie kompleksów z przeniesieniem ładunku /"charge transfer"/.

Mc Neill [23] wiąże przewodnictwo polimerów ftaleinowych głównie z pierścieniami laktonowymi znajdującymi się w sąsiedztwie grupy hydroksylowej.

Wg badań Bąbrowskiego [24] właściwości elektryczne polimerów ftaleinowych można wyjaśnić mechanizmem wynikającym z tworzenia się kompleksów z przeniesieniem ładunku. Powstawanie tych kompleksów będzie wpływać nie tylko na ruch elektronów między sąsiednimi cząsteczkami, ale będzie również stabilizować stan rodnikowy polimeru.

Wytworzenie kompleksu z przeniesieniem ładunku jest możliwe nawet w przypadku ftalein nieskokocząsteczkowych, jednak tylko w fazie krystalicznej. Struktury jednorodnikowe powstają podczas wzrostu kryształu i zostają utrwalone w postaci dyslokacji, co potwierdziły badania Daviesa i innych [25] w przypadku fluoresceiny, hydrochinonoftaleiny i innych ftalein.

W świetle dotychczasowych badań postanowiono podjąć próbę syntezy i określenia rodzaju przewodnictwa elektrycznego dotychczas nie opisanych w literaturze kwasów: o-/2-hydroksy 5-chlorobenzhydrolo/ benzoosowego /I.3/ o-/4-hydroksy-3-chlorobenzhydrolo /benzoosowego /II.3/ jako przedstawicieli związków grupy pochodnych trójfenylometanu.

Część doświadczalna

Odczynniki i aparatura.

Kwas o-benzoilbenzoosowy -- półprodukt do otrzymywania 3-fenyl-3-aryloftalidów otrzymano z Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy. Oczyszczono go przez krystalizację z rozcieńczonego etanolu.

Widma ir zostały wykonane na spektrofotometrze UR-10/Carl Zeiss Jena/ w oleju parafinowym i sześciochlorobutadienie 26 . Pomiar zależności przewodnictwa właściwego od ciśnienia prasowania próbek zostały przeprowadzone w atmosferze azotu na elektrometrze typ 219 A. Próbki prasowano pod ciśnieniem 5000 kg/cm².

Elektrody mocowano srebrową pastą schnącą w niskich temperaturach.

Spadek napięcia na próbkach mierzony był na woltomierzu cyfrowym typ V 534.

Temperaturę mierzono za pomocą termopary Cu-konstantan.

Preparatyka.

3-Fenylo-3/2-hydroksy-5-chlorofenylo/ftalid/I/.

W kolbce kulistej stopiono 4 g kwasu o-benzoilbenzoesowego z 4 cm³ p-chlorofenolu. Dodano 5 g bezw. ZnCl₂ i ogrzewano przez 8 godzin w temp. 120°C. Pozostałą gęstą masę rozpuszczono w lod. kwasie octowym, wylano do wody, a nadmiar p-chlorofenolu oddestylowano z parą wodną.

Po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu uzyskano bezbarwn krysztale o t.t. 241-242,5°C. Wydajność około 70%.

Związek rozpuszcza się w metanolu, acetonie, a po ogrzaniu w etanolu, kwasie octowym, benzenie i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₀H₁₃O₃Cl/336,5/

Obliczono: 71,0% C, 3,9% H, 10,5% Cl.

Otrzymano: 71,4% C, 4,1% H, 10,7% Cl.

Octan ftalidu I /I.1/

W kolbce kulistej rozpuszczono 1 g związku I w 80 cm³ bezwodnika octowego i dodano 0,5 g bezw. octanu sodowego. Całość ogrzewano w temp. 100°C przez 3 godziny. Następnie zawartość kolbki wylano do wody, a wytrącony osad krystalizowano z etanolu. Otrzymano bezbarwne krysztale o t.t. 158,5-160°C. Wydajność ok. 87%.

Związek rozpuszcza się w acetonie, benzenie, czterochlorku węgla, a po ogrzaniu w metanolu, etanolu i kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₅O₄Cl/388,5/

Obliczono: 69,8% C, 4,0% H, 9,4% Cl.

Otrzymano: 70,2% C, 4,4% H, 9,8% Cl.

Eter metylowy ftalidu I /I.2/.

W kolbce kulistej umieszczono 1 g ftalidu I, 50 cm³ acetonu, 3 cm³ jodku metylowego i 2 g węglanu potasowego. Zawartość kolbki ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin, następnie wylano do wody, a wytrącony, gęsty olej rozpuszczono w gorącym etanolu. Wydajność około 90%.

Związek rozpuszcza się w acetonie, benzenie a po ogrzaniu w etanolu, kwasie octowym i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₁H₁₅O₃Cl/350,5/

Obliczono: 71,9% C, 4,25% H, 10,1% Cl.

Otrzymano: 71,8% C, 4,7% H, 9,8% Cl.

Kwas o-72-hydroksy-5-chlorobenzhydrolo/benzoesowy/I,3/.

w kolbce kulistej ogrzewano pod chłodnicą zwrotną 5 g ftalidu I z 5 g pyłu cynkowego w 100 cm³ 80% kwasu octowego przez 5 godzin. Po przesączeniu roztwór wylano do wody, a wytrącony biały osad krystalizowano z rozc. etanolu. Uzyskano bezbarwne kryształy o t.t. 156-157,5°C. Wydajność ok. Wydajność ok. 78%.

Związek rozpuszcza się w etanolu, acetonie, chloroformie, a po ogrzaniu w kwasie octowym, benzenie i toluenie.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₀H₁₅O₃Cl /338,5/

Obliczono: 70,9% C, 4,5% H, 10,5% Cl.

Otrzymano: 70,5% C, 4,6% H, 10,5% Cl.

Octan kwasu I,3. /I 3a/

Octan I.3a otrzymano przez 5-cio godzinne ogrzewanie 1g kwasu I.3 z 20 cm³ bezwodnika octowego w temp. wrzenia. Z rozc. etanolu uzyskano bezbarwne kryształy o tt. 173,5-175°C. Wydajność ok. 86%.

Związek rozpuszcza się etanolu, acetonie, chloroformie, a po ogrzaniu w benzenie, toluenie i kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₇O₄Cl/380,5/

Obliczono: 69,4% C, 4,5% H, 9,4% Cl.

Otrzymano: 69,5% C, 4,7% H, 9,2% Cl.

takton kwasu α , -fenylo - α , -/2-hydroksy-5-chlorofenylo/
-o-toluilowego I.3b.

W kolebce umieszczono 1 g związku I.3, dodano 20 cm³ bezwodnika octowego, 2 g bezw. octanu sodowego i ogrzewano przez 5 godz. w temp. 120°C. Zawartość kolbki wylano do wody stale mieszając, a wytrącony, gęsty olej rozpuszczono w rozc. etanolu. Uzyskano bezbarwne kryształy o t.t. 202,5-204°C. Wydajność ok. 83%.

Związek rozpuszcza się w etanolu, kwasie octowym, acetonie, benzenie i chloroformie. Nie rozpuszcza się w ługu.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₀H₁₃O₂Cl/320,5/

Obliczono: 74,9% C, 4,1%H, 11,1%Cl

Otrzymano: 74,5% C, 4,0% H, 11,0% Cl.

3-Fenylo-3-/4-hydroksy-3-chlorofenylo/ftalid/II/.

Ftalid II otrzymano przed kondensacją kwasu o-benzollobenzoowego z o-chlorofenolem podobnie jak ftalid I. Po kilkakrotnej krystalizacji z kwasu octowego uzyskano bezbarwne kryształy o t.t. 152-153,5°C. Wydajność ok. 80%.

Związek rozpuszcza się w etanolu, acetonie, a po ogrzaniu w kwasie octowym, benzenie, toluenie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₀H₁₃O₃Cl/336,5/

Obliczono: 71,0% C, 3,9%H, 10,5%Cl.

Otrzymano: 71,2% C, 4,0% H, 10,3% Cl.

Octan ftalidu II/II.1/.

Octan II.1 otrzymano z ftalidu II podobnie jak octan I.1. Z etanolu otrzymano bezbarwne kryształy o t.t. 171,7 - 173°C. Wydajność ok. 86%.

Związek rozpuszcza się w kwasie octowym, acetonie, benzenie i chloroformie, a na gorąco w etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₅O₄Cl/378,5/

Obliczono: 69,8% C, 4,0%H, 9,4%Cl.

Otrzymano: 69,9% C, 4,3% H, 9,7% Cl.

Eter metylowy ftalidu II/II.2/

Eter metylowy II.2. otrzymano z ftalidu II podobnie jak eter I.2. Z etanolu uzyskano bezbarwne kryształy o t.t. 120,5-122°C. Wydajność ok. 74%.

Związek rozpuszcza się w etanolu, kwasie octowym, acetonie, benzynie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{21}H_{15}O_3Cl/350,5/$

Obliczono: 71,9% C, 4,25% H, 10,1% Cl.

Otrzymano: 71,9% C, 4,7% H, 9,9% Cl.

Kwas o-/4-hydroksy-3-chlorobenzhydrylo/benzoosowy/II.3/.

Kwas II.3. otrzymano przez redukcję ftalidu II podobnie jak kwas I.3. Z rozc. etanolu uzyskano bezbarwne igły o t.t. 172,5-174,5°C. Wydajność ok. 82%.

Związek rozpuszcza się w metanolu, etanolu, kwasie octowym, acetonie, chloroformie i benzynie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{20}H_{15}O_3Cl/330,5/$

Obliczono: 70,9% C, 4,4% H, 10,5% Cl.

Otrzymano: 70,7% C, 4,6% H, 10,3% Cl.

Octan kwasu II.3. /II.3a/

a/ Octan II.3a otrzymano z kwasu II.3 podobnie jak octan I.3a. Z rozc. etanolu uzyskano bezbarwne igły o t.t. 177-178,5°C. Wydajność ok. 81%.

b/ Octan II.3a otrzymano także przez 5-cio godzinne ogrzewanie 1 g kwasu II.3 z 20 cm³ bezwodnika octowego z dodatkiem 2 g bezwodnego octanu sodowego. Z rozc. etanolu uzyskano bezbarwne kryształy /igły/ o t.t. 177-178,5°C. Wydajność ok. 80%.

Związek rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie, benzynie, toluenie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{17}O_4Cl/380,5/$

Obliczono: 69,4% C, 4,5% H, 9,4 Cl.

Otrzymano: synteza: a/ 69,1% C, 4,9% H, 9,0% Cl

synteza b/ 69,3% C, 4,4% H, 9,2% Cl.

przewodnictwo elektryczne.

Pomiary parametrów elektrycznych miały na celu stwierdzenie czy związki I.3. i II.3 można zaliczyć do materiałów półprzewodnikowych. Dokonano następujących pomiarów: pomiar zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury oraz pomiar zależności przewodnictwa właściwego od ciśnienia prasowania próbek^{*}.

Pomiary zależności przewodnictwa właściwego od ciśnienia prasowania próbek zostały przeprowadzone dla dwóch rodzajów próbek: tabletek sprasowanych pod ciśnieniem 3000 kg/cm² i tabletek sprasowanych pod ciśnieniem 5000 kg/cm².

W celu uzyskania dobrego kontaktu o małym oporze elektrycznym pokryto dwie przeciwległe strony tabletek pastą srebrową, schnącą w temp. pokojowej.

Przewodnictwo właściwe obliczono ze wzoru:

$$\sigma = \frac{I \delta}{U \cdot s}$$

I - natężenie prądu,

δ - Odległość między elektrodami,

U - napięcie przyłożone do elektrod, między którymi znajduje się badana próbka,

s - powierzchnia elektrod,

Ponieważ próbki wykazywały małą wartość przewodnictwa $10^{-1} \Omega^{-1}$ w temp. ptoczenia, zbadano zmiany przewodnictwa w temp. powyżej 25°C. Pomiar polegał na odczycie spadku napięcia na oporniku wzorcowym R_w włączonym szeregowo z badaną próbką.

Próbka wraz z opornikiem zasilana była napięciem stałym

$U_s = 400V$.

Próbkę umieszczono w komorze teflomowej ogrzewanej azotem. Spadek napięcia U_w na oporniku R_w pozwala obliczyć wartość prądu płynącego przez próbkę.

$$I_w = \frac{U_w}{R_w}$$

Znając wartość prądu płynącego w obwodzie obliczono wartość przewodnictwa właściwego

$$\sigma = \frac{I_w \delta}{(U_s - U_w) \cdot s} \quad [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$$

δ - odległość między elektrodami

s - powierzchnia elektrod

$U_s - U_w$ - spadek napięcia na próbce

* Pomiary wykonał mgr inż. Cz. Karpiński

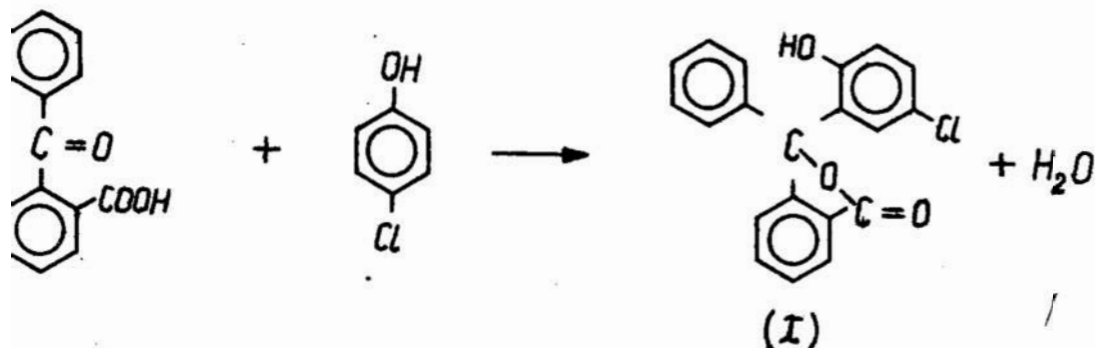
Wszystkie pomiary przeprowadzono trzykrotnie. Na wykresie /rys. 2/ podano wartości średnie z trzech pomiarów. Stwierdzono, że tabletki prasowane pod ciśnieniem 3000 kG/cm² wykazywały 100 razy mniejsze przewodnictwo właściwe od próbek prasowanych pod ciśnieniem 5000 kG/cm².

Omówienie wyników i wnioski.

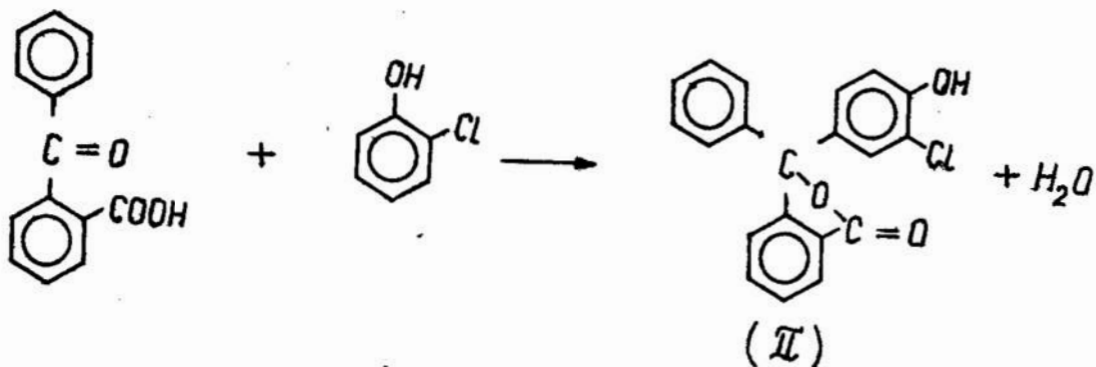
Kwasy o-benzhydrylobenzoowe otrzymano przez redukcję układu γ -laktonowego ftalein do grupy karboksylowej [1,2,3]. Dotychczas nie opisano w literaturze zarówno kwasu o-/2-hydroksy-5-chlorobenzhydrolo/benzoowego/I.3/, jak i kwasu o-/4-hydroksy-3-chlorobenzhydrolo/benzoowego/II.3/.

Zgodnie z regułą podstawników, przez kondensację kwasu o-benzoilbenzoowego z p-chlorofenolem uzyskano 3-fenyl-3-/2-hydroksy-5chlorofenyl-ftalid/I/, a przez kondensację kwasu o-benzoilbenzoowego z o-chlorofenolem odpowiednio: 3-fenyl-3-/4-hydroksy-3-chlorofenyl-ftalid/II/.

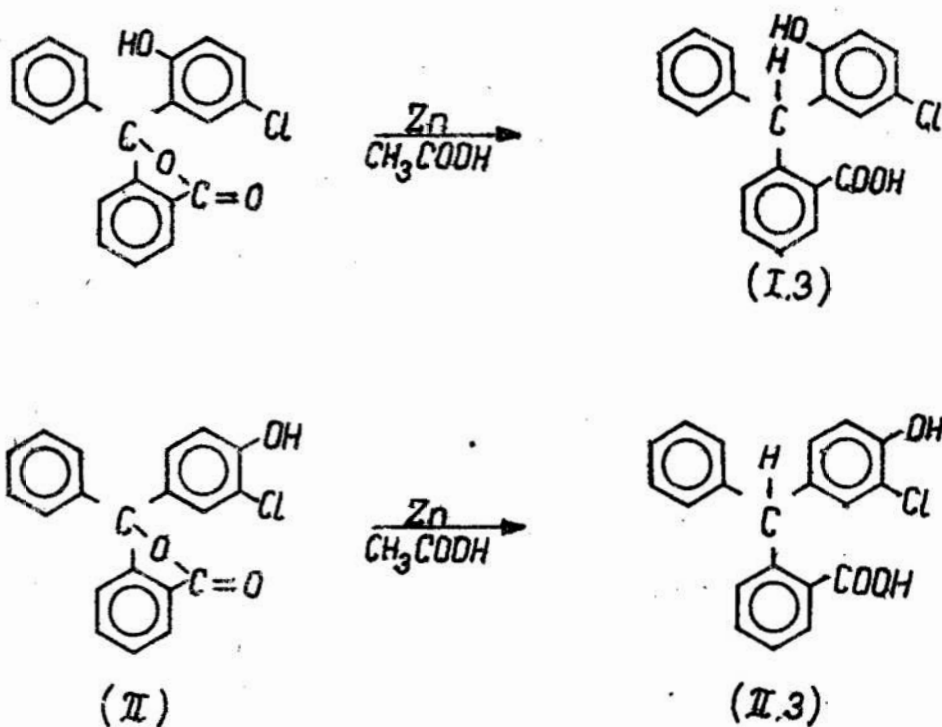
W pierwszym przypadku ma miejsce następujący przebieg reakcji:



W przypadku drugim:



W wyniku redukcji ftalidów /I/i /II/ wodorem uzyskanym w reakcji kwasu octowego z pyłem cynkowym powstają odpowiednio kwasy /I.3/ i /II.3/, zgodnie z równaniami:



W oparciu o prace Orndorffa [2], Hubachera [4] i Blicke [5] można ustalić położenie grup funkcyjnych w powyższych nowych związkach. Z prac tych wynika, że podstawione kwasy o-benzhydrylobenzoeseowe z bezwodnikiem octowym, w zależności od położenia grupy -OH i środka odciągającego wodę, tworzą różne związki acetylowe.

Kwasy o-benzhydrylobenzoeseowe zawierające grupę -OH- w położeniu para w stosunku do centralnego atomu węgla tworzą octany podczas ogrzewania ich z bezwodnikiem octowym, jak również z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodowego.

Kwasy o-benzhydrylobenzoeseowe z grupą -OH w położeniu orto w stosunku do centralnego atomu węgla ogrzewane z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodowego tworzą ξ -laktony.

Związek I.3 ogrzewany z bezwodnikiem octowym utworzył octan, a ogrzewany z bezwodnikiem octowym z dodatkiem octanu sodowego utworzył ϵ -lakton kwasu α -fenylo- α - /2-hydroksy-5-chlorofenylo/-
-O-toluilowego. Budowę otrzymanego octanu i ϵ -laktonu potwierdziły
widma ir oraz widma pmr. W widmie pmr octanu kwasu I.3. /rys.1/
wystąpiły następujące sygnały protonów: singlet $\delta_{\max} = 1,875$ ppm
pochodzący od trzech protonów grupy - OCOCH₃; multiplet $\delta_{\max} =$
6,975 ppm pochodzący od 12 protonów aromatycznych.
W widmie pmr ϵ -laktonu wystąpiły sygnały protonów: singlet $\delta_{\max} = 5$
ppm pochodzący od pojedynczego protonu przy centralnym atomie
węgla; multiplet $\delta_{\max} = 7,1$ ppm pochodzący od 12 protonów
aromatycznych.

Utworzenie ϵ -laktonu dowodzi, że w cząsteczce ftalidu I
grupa - OH znajduje się w położeniu orto w stosunku do centralnego
atomu węgla.

Kwas II.3 podczas ogrzewania z: a/ bezwodnikiem octowym
b/ bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodowego utworzył
octan II.3a. Octany uzyskane w syntezach a/ i b/ były identycznymi
związkami, co potwierdziły widma ir. temperatury topnienia i wyniki
analizy elementarnej. W ten sposób ustalono, że w cząsteczce
ftalidu II grupa -OH znajduje się w położeniu para w stosunku
do centralnego atomu węgla.

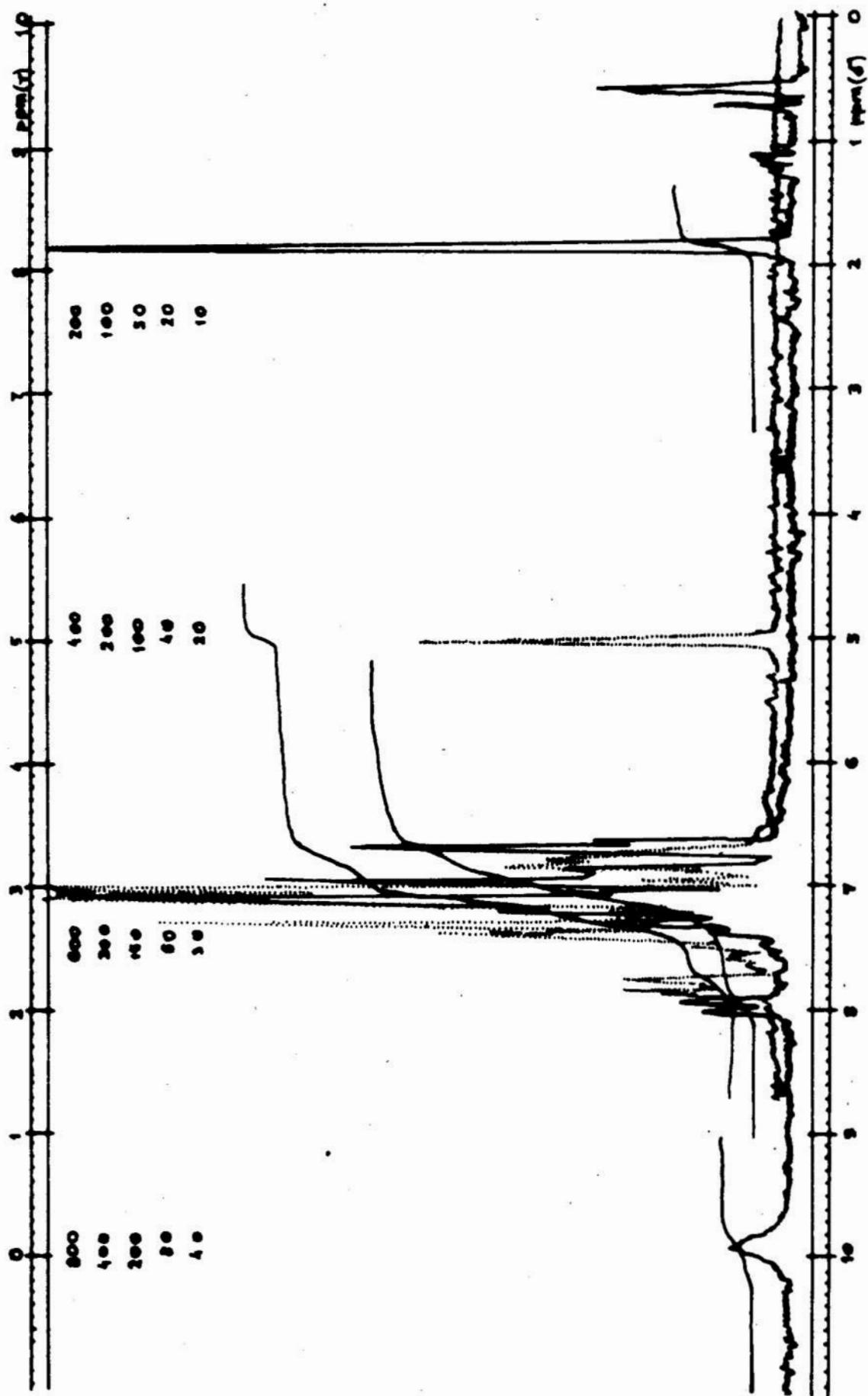
Otrzymane octany oraz etery metylowe ftalidów I i II potwierdzi-
ły istnienie grupy -OH w cząsteczkach tych związków.

Badania dotyczące zależności temperaturowej przewodnictwa
związków I.3 i II.3 wykazały wzrost przewodnictwa ze wzrostem
temperatury.

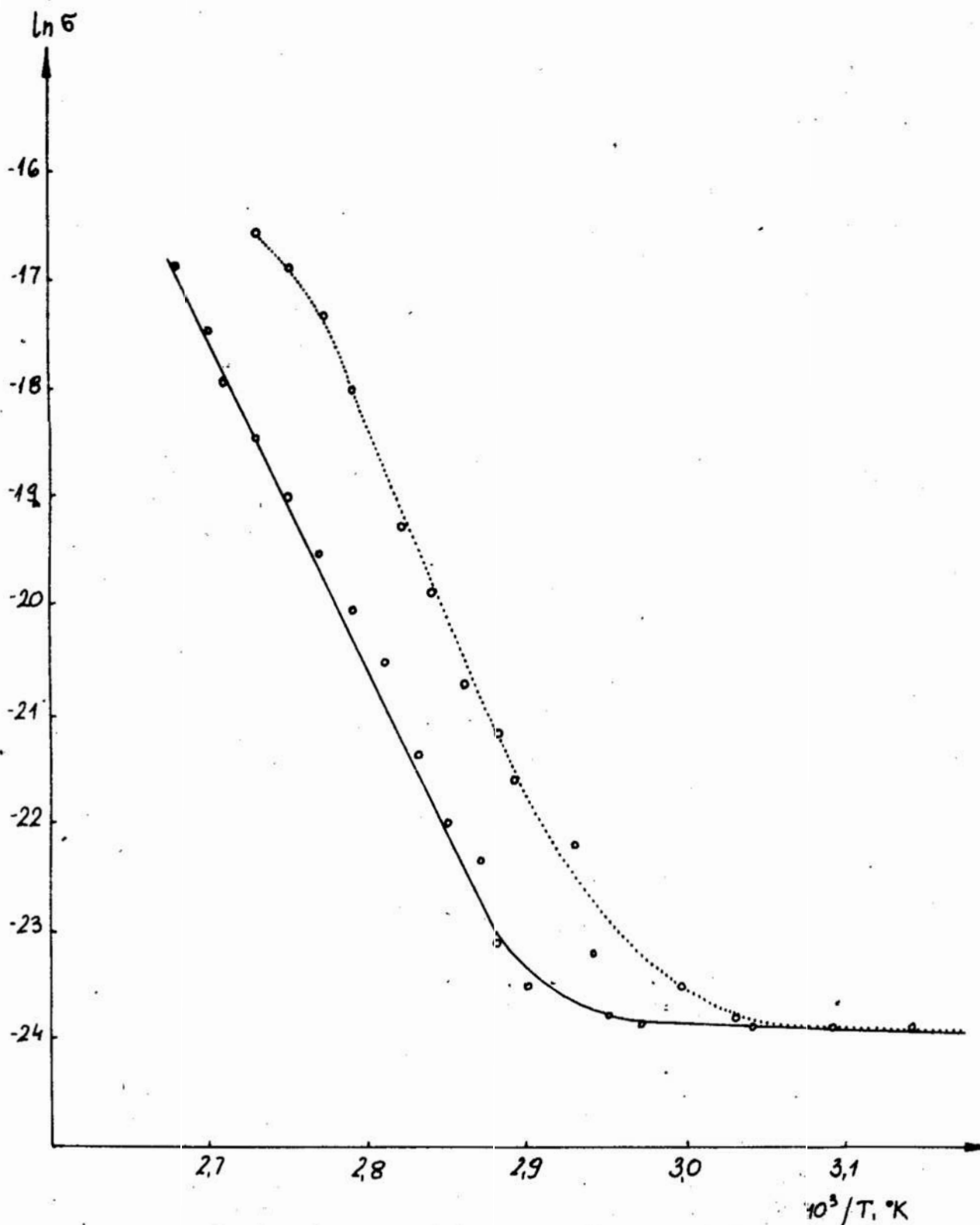
Przeprowadzono pomiary dla próbek sprasowanych pod ciśnieniem
5000kg/cm² w zakresie temperatur od 323°K do 377°K.

W przedziale tym zaobserwowano szybki wzrost przewodnictwa właści-
wego od wartości ok. $9 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ do $5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

W zakresie temp. od ok. 323 do 377°K związki I.3 i II.3 zachowują
się jak półprzewodniki.



Rys. 1. Widma pnr : związku I 3a — ; związku I 3b w $CDCl_3$



Rys 2. Wyniki pomiarów zależności przewodnictwa od temperatury
..... związek I 3
— związek II 3

Podsumowanie

Zsyntezowano i oczyszczono przez krystalizację następujące związki:

- 3-fenyl-3-(2-hydroksy-5-chlorofenyl)ftalid/I/,
- octan 3-fenyl-3-(2-hydroksy-5-chlorofenyl)ftalidu/I.1/,
- eter metylowy 3-fenyl-3-(2-hydroksy-5-chlorofenyl)ftalidu/I.2/,
- kwas o-(2-hydroksy-5-chlorobenzyl)benzoesowy/I.3/,
- octan kwasu o-(2-hydroksy-5-chlorobenzyl)benzoesowego/I.3a/,
- ϵ -laktone kwasu α -fenyl- α -(2-hydroksy-5-chlorofenyl)- α -toluylowego/I.3b/,
- 3-fenyl-3-(4-hydroksy-3-chlorofenyl)ftalid/II/,
- octan 3-fenyl-3-(4-hydroksy-3-chlorofenyl)ftalidu/II.1/,
- eter metylowy 3-fenyl-3-(4-hydroksy-3-chlorofenyl)ftalidu/II.2/
- kwas o-(4-hydroksy-3-chlorobenzyl)benzoesowy/II.3/.
- octan kwasu o-(4-hydroksy-3-chlorobenzyl)benzoesowego/II.3a/

Udowodniono budowę nowych związków I i II.

Przeprowadzono pomiary przewodnictwa właściwego związków I.3. i II.3 - próbek sprasowanych pod ciśnieniem 3000 i 5000 kg/cm². i zbadano wpływ tego ciśnienia na przewodnictwo właściwe.

Wykonano pomiary zależności temperaturowej przewodnictwa związków I.3 i II.3 w zakresie temp. od 323 do 377°K. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że związki te należą do grupy półprzewodników organicznych.

Literatura.

1. Pechmann F.H. , Ber., 13 ,1608/1880/
2. Orndorff W.R., Berrett W.R., J,AM.Chem.Soc., 46,2483/1924/
3. Blicke F.F., Swischer R.D.,J.Am.Chem.Soc.,56,923/1934/
4. Hubacher M.H.,J.Org.Chem.,23,1400/1958/
5. Blicke F.F. Warzyński R.J. J.Am.Chem.Soc.62,3191/1940/
6. Kryszewski M., Półprzewodniki wielocząsteczkowe, PWN,Warszawa. 1968
7. Organiczeskije półprzewodniki,izdatielstwo"Nauka",Moskwa 1968.
8. Inokuchi H, Akamatu H., Electrical Conductivity of Organic Semiconductors, W.Seitz Turnbull,Solid State Physica,t.12, Academic Press Inc., New York-London 1961.
9. Joffe A., J.Phys. Chem.Solids, 8, 6/1959/,
- 10.Thalton G.D.,Jarnogin R.C. Silver M., J.Phys.Chem.,66,2461/1962/
- 11.Katz J.L., Rice S.A., Choi S., Jortner J.J.,J.Chem. Phys, 39,1683/1963/.
- 12.Pigoń K., Wiadomości chem., 10,454/1956/.
- 13.Chojnacki H., Wiadomości Chem., 18,91/1964/.
- 14.Pohl H.A.,Ott D.A., J.Phys.Chem.,66.2121/1962/
- 15.Pohl H.A.Engelhardt E.H. J.Phys.Chem. 66,2085/1962/
- 16.Pohl H.A.,Charthoff R.P., J.Polimer Sci.72,2887/1964/
- 17.Lyons L.E.,J.Chem.Soc.5001/1957/
- 18.Lyons L.E.,J.Chem.Soc.,5001/1957/
- 19.Fox D.,J.Phys.Chem.Solids,8,439/1959/
- 20.Blumenfeld L.A.,Benderowski W.A.,Dokł.Akad.Nauk ZSRR, 144,813/1962/.
- 21.Benderowski W.A.Blumenfeld L.A.Żurn.Strukt.Chem.4,405/1963/
- 22.Matsunge Y.,Canad.J.Chem.,37,1003/1960/
- 23.Czerniakowski F.P.,Kałmauson A.E.Blumenfeld L.A.,Optika i spektoskopia, 9,786/1960/.
- 24.Mc Neill R.,Weiss D.Em,Australian J.Chem.12.643/1959/
- 25.Dąbrowski R.,Otrzymywanie i badanie przewodnictwa polimerów ftaleinowych/rozp.dokt./ WAT 1965.
- 26.Davies M.,Jones L.,J.Chem.Soc.,120/1954/
- 27.Rakowska T.,Syntezy i widma absorpcyjne 3-fenyl-3-arylo-ftalidów /rozp.dokt/UMK Toruń 1974.

Z. Cybulski H. Malinowska, W. Sieniński ,
J. Strzelecka
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

MATERIAŁ POLERSKI Z ODPADÓW PRODUKCYJNYCH.

Streszczenie.

W wyniku termicznej przeróbki stałych odpadów z oczyszczalni ścieków z procesu trawienia stali, otrzymano ścierniwo nadające się do obróbki gładkościowej niektórych metali i ich stopów.

Abstract.

During the etching of steel a by-product originates, which one be used as a polishing material. This material is suitable for polishing treatment of some iron and copper alloys.

Содержание

В результате термической обработки отбросов твердого состояния из процесса травления стали был получен абразив, пригодный для точной поверхностной обработки некоторых металлов и их сплавов.

Wstęp.

Polerowanie ściernie jest najszerszej stosowaną metodą ostatecznego wykańczania powierzchni silnie obciążonych części maszyn, szczególnie w tych przypadkach, gdzie ważną rolę odgrywa wytrzymałość zmęczeniowa tych części/1/. Poza tym polerowanie stosuje się tam, gdzie chodzi o uzyskanie efektu połysku, poprawienie użyteczności a także wyglądu estetycznego przedmiotu.

Dla materiału ściernego istotną sprawą jest wielkość, twardość i kształt ziarna ścierniwa/2,3,4/.

Wyróżnia się materiały ściernie naturalne i syntetyczne. Te ostatnie posiadają często bardziej jednorodną budowę, lepszą twardość, jednolity skład oraz lepszą jakość niż materiały naturalne/2,3/. Liczni autorzy zwracają uwagę nie tylko na skład chemiczny ścierniwa, który może być materiałem chemicznie jednorodnym lub niejednorodnym, zawierającym niewielkie ilości domieszek, ale wręcz zalecają używanie ścierniw mieszanych/2,3/ lub z dodatkiem czynnika aktywnego chemicznie jak np. wyższych kwasów tłuszczowych/5/.

Jednym z materiałów polerskich są tlenki żelaza/1-3/ w postaci naturalnego ścierniwa krokusu/tzw. róż polerski/ o konsystencji stałej, zawierającego w czystym stanie około 70% żelaza w postaci tlenków, jak i syntetycznego, który jest odmianą krokusu naturalnego. Krokus syntetyczny otrzymuje się z $FeCl_3$, $FeSO_4$ lub FeC_2O_4 . Różni się on od naturalnego barwą, własnościami polerskimi i stopniem rozdrobnienia. Znaczny wpływ na własności polerskie krokusu syntetycznego wywierają warunki procesu wytwarzania a mianowicie: temperatura, czas utleniania, rodzaj katalizatora/2/.

Tlenków żelaza jako ścierniwa używa się w postaci czystej lub w mieszaninie, gdyż pozwalają uzyskać dużą gładkość obrabianych powierzchni przy polerowaniu/3,6/.

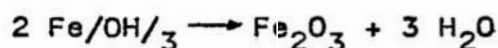
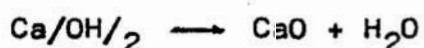
Spośród past polerskich produkowanych w Polsce tylko dwie /pasty polernicze C i A₄/, posiadają w swoim składzie tlenek żelaza. Celem niniejszej pracy były badania nad wykorzystaniem stałych odpadów z procesów chemigraficznych do produkcji past polerskich. Odpady te stanowią substancję o konsystencji brunatnej pasty z nielicznymi białymi grudkami. Fazę ciekłą stanowi woda/ok.63,3%/, stałą zaś - głównie związki żelaza.

Metodyka badań i wyniki

A. Wytwarzanie i sprawdzanie jakości mikroproszku.

Wstępnymi etapami do uzyskania materiału polerskiego były:

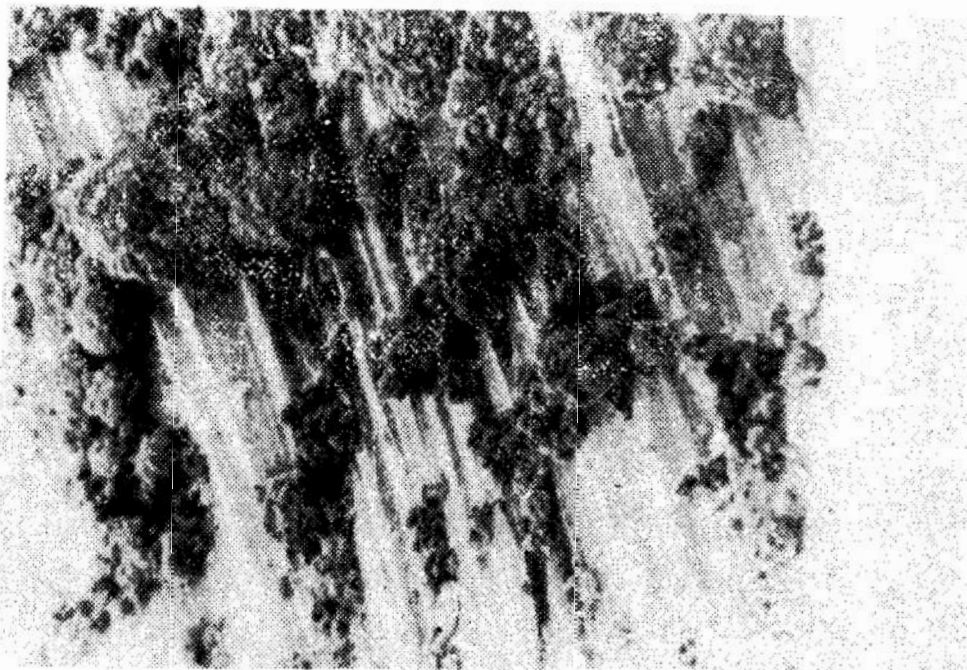
- 1/ suszenie w 393K - w celu odprowadzenia wody,
 - 2/ prażenie w temp. 873K-w celu rozłożenia wodorotlenków, tlenków zasadowych oraz węglanów.
- Proces ten w myśl reakcji:



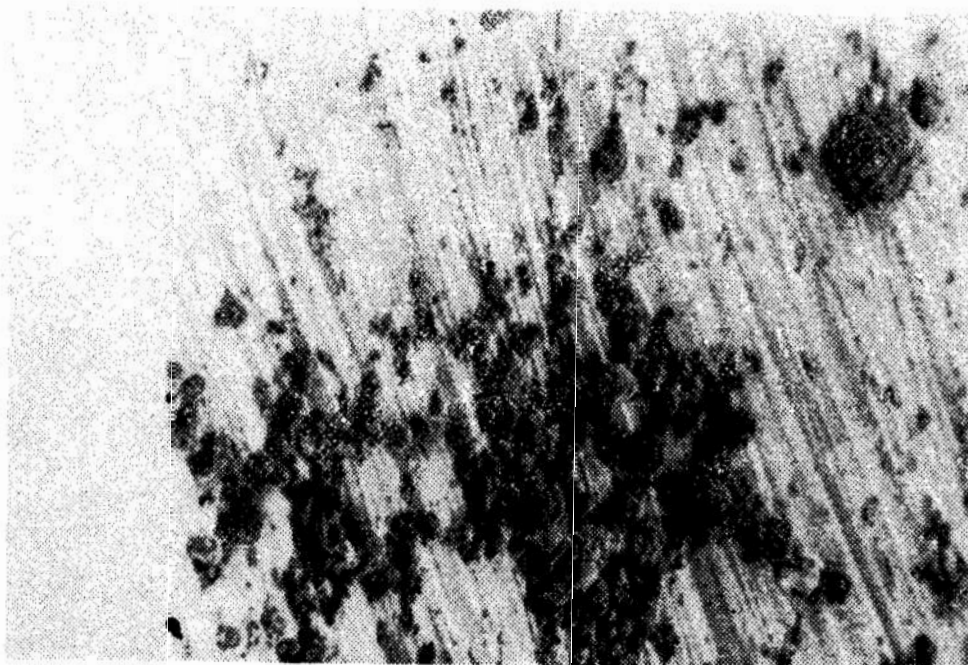
proceedzi do uzyskania maksymalnej ilości tlenków oraz utlenienia Fe^{2+} do Fe^{3+} . Węglanów i związków wapniowych jest niewiele w porównaniu z tlenkami żelaza. Ich udział/szczególnie węglanu wapniowego/ sprzyja wygładzaniu powierzchni polerowanej/ znacznie mniejsza twardość niż tlenków żelaza /2/.

3/ rozdrobnienie odpadu w młynie kulowym - w celu zbadania przydatności materiału do polerowania. Do rozdrobnienia zastosowano młyn o pojemności 6 dm^3 o 915 obrotach/h i średnicy kul 25 mm. W celu sprawdzenia skuteczności rozdrabniającej młyna mielenia prowadzono w czasie 6,12,20h.

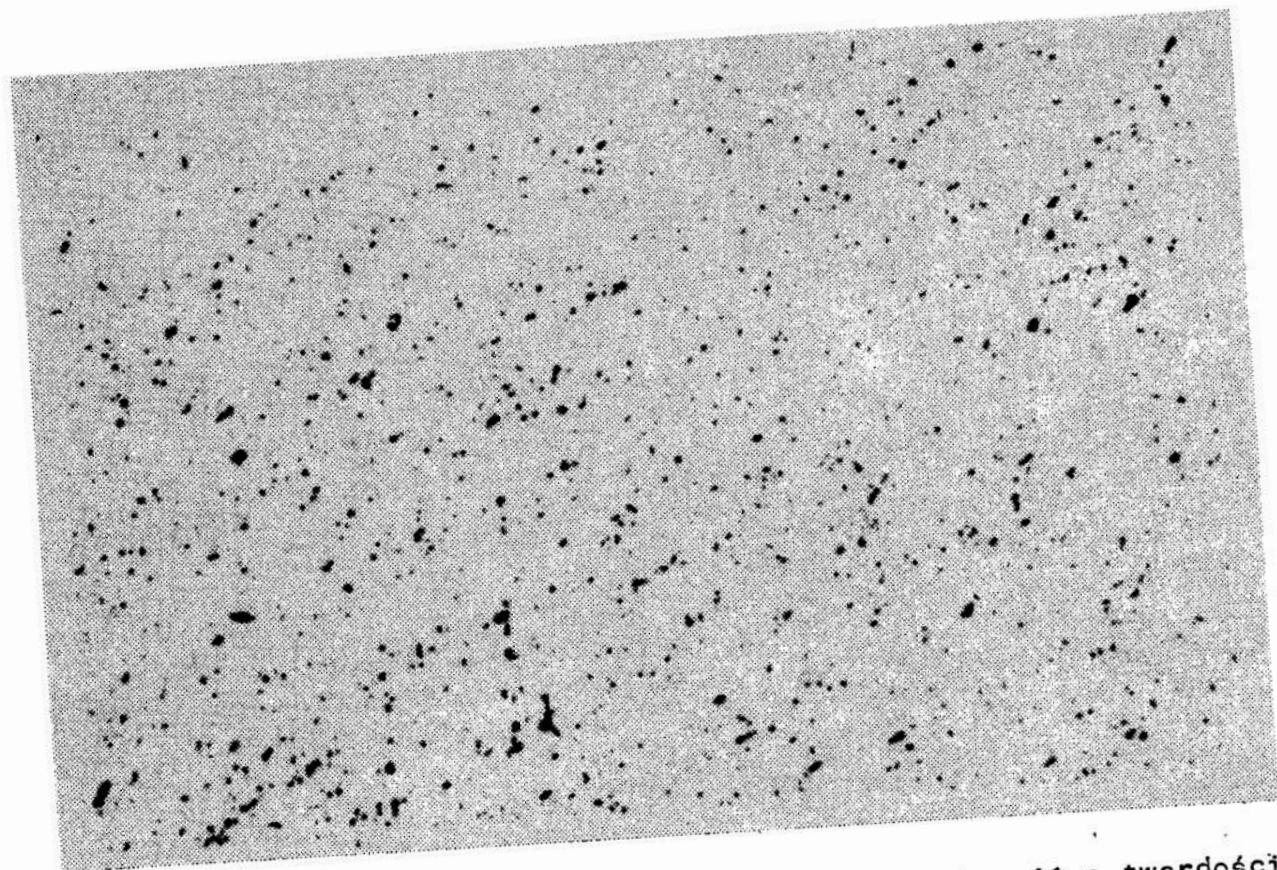
W wyniku analizy sitowej stwierdzono, że ok. 100% rozdrobnionego materiału przechodziło przez oczka o wymiarze 75 μm . Analiza granulometryczna mikroproszku wykazała, że ilość prpszku o przekroju 0,5 μm nie zależała od czasu mielenia powyżej 6h. Obraz ziarna mikroproszków mielonych 6h przedstawiono na fotografiach mikroskopowych 1 i 2.



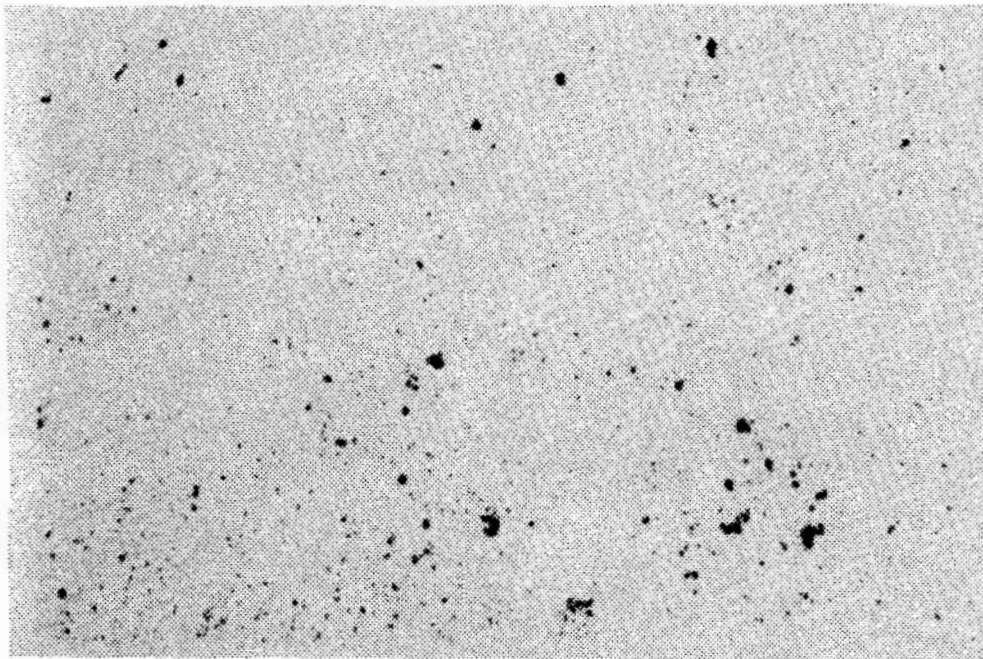
Fot. 1. Obraz ziarna po rozdrobnieniu w młynie
- powiększenie 2000x /1cm - 5 μm /



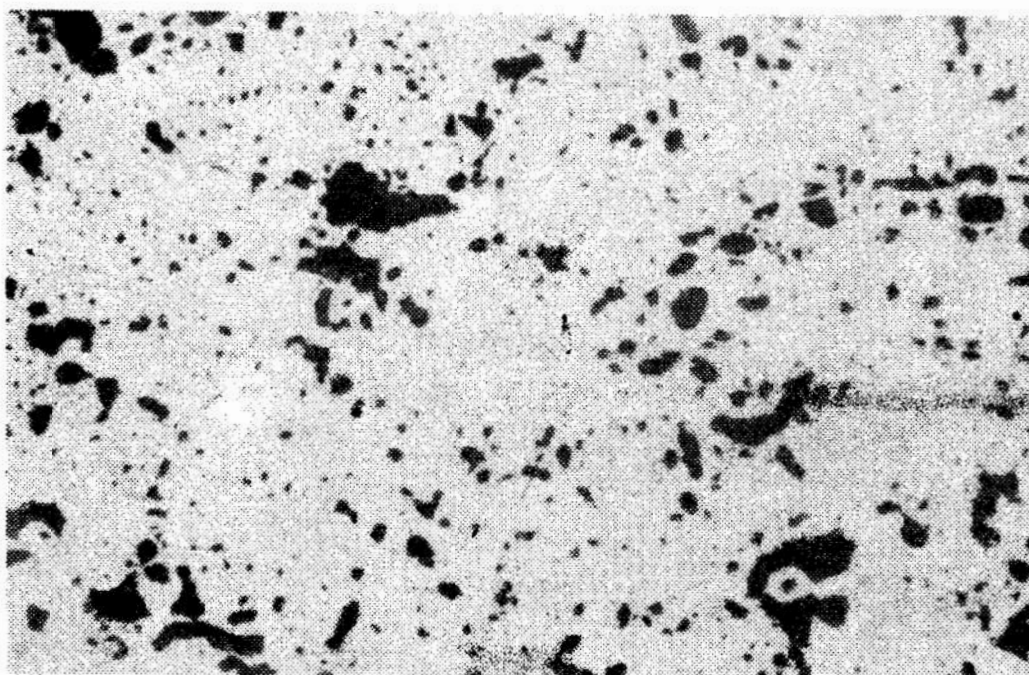
Fot.2. Obraz ziarna po rozdrobnieniu w młynie
- powiększenie 700x /1cm - 14,3 μm /.



Fot. 3. Powierzchnia polerowana - stal N-11 o twardości ok. 80 HRB/powiększenie 300x/.



Fot.4. Powierzchnia polerowana-stal-hartowana 45 o zawartości węgla o 0,4% o twardości 22,8 HRC/powiększenie 300x/.



Fot.5. Powierzchnia polerowana-brąz B0 30 o twardości ok. 46,5 HRB /powiększenie 300x/

Zamieszczone powyżej fotografie /3,4,5/ próbek po polerowaniu otrzymanym ścierniwem nie wykazują obecności rys, które zawierały próbki przed polerowaniem. W wyniku polerowania powierzchnia została wygładzona.

Badania polerskie mikroproszków przeprowadzono na polerke z wykładziną filcową zgodnie z literaturą /7-9/.

Polerowano w czasie $t=5$ min przy nacisku na tarczę $1,5 \text{ kg/cm}^2$. Mikroproszek przed wprowadzeniem na polerkę zmieszano z wodą w stosunku wagowym 1:250. Próby polerskie przeprowadzono na próbkach stali N 11, stali hartowanej 45 i brązie BO 30. Zestawienie wyników podaje tablica 1 i fotografie 3,4,5.

B. Wytwarzanie past polerskich.

Jako podstawę do sporządzania past polerskich przyjęto receptury podane w literaturze /1-3/.

Do wytwarzania ich wzięto mikroproszki z materiału wyprażonego w czasie 4h w temp. 673K i 2h przy temp. 873K.

Najkorzystniejszym okazał się następujący skład pasty polerskiej:

Materiał ścierny	24,5%
Wosk	14,5%
Parafina.....	14,5%
Łój zwierzęcy	2,8%
Nafta	43,7%

Wnioski

1/Materiał odpadowy z oczyszczalni ścieków po wstępnym wysuszeniu w temp. 393K i wyprażeniu w temp.673K-873K nadaje się do wytwarzania materiałów ściernych sypkich, płynnych a także stałych związanych lepiszczem organicznym jak wosk i parafina.

2/Otrzymane ścierniwo nadaje się do obróbki gładkościowej brązu BO 30 o twardości 46 HRB, stali N 11 o twardości 88 HRB i stali hartowanej 45 o twardości 22,3 HRC.

Tablica 1.

Wyniki badań polerskich:

Materiał polerowany	Scierniwo	Odpady suszone w temp. 393K. Frakcja 75 um	Odpady prażone Frakcja 75 um	
			temp. 673K w czasie 4h	temp. 873K w czasie 2 h
stal N 11				
87 HRB	twierdosc średnia	nie usuwa rys	zglad popraw- ny fot.3.	zglad popraw- ny
88 HRB	<u>88</u> HRB			
89 HRB				
stal hartowana 45				
zawartosc węgla 0,4%				
21,0HRC	twierdosc średnia	nie usuwa rys	zglad popraw- ny fot.4	zglad popraw- ny
23,5HRC	22,8HRC			
24,0 HRC				
brąz BO 30				
45,5 HRB	twierdosc średnia	rysy	zglad popraw- ny fot.5	zglad popraw- ny
44,0 HRB	46,5 HRB			
50,0 HRB				

Literatura

1. E. Górski - Obróbka gładkościowa, WNT Warszawa 1970.
2. M. Rodziejewicz - Mechaniczne polerowanie metali, WNT Warszawa 1968
3. J. Kaczmarek - Podstawy obróbki wiórowej, ściernej i erozyjnej WNT, Warszawa 1970,
4. T. M. Wałkowska - Issledowanije wlijanija formy ałmaznowe ziarna na pokazateli procjessa dowodki. U.D.K. 621,923,74.
5. N. F. Karpow - Wlijanije zianych kisłot na proiwwoditielnost dowocznych operacij stanki i instrument 40, Nr 2, 1971.
6. Jankowski, Skupiński - Materiały i wyroby ścierne.
7. Z. Wendoff - Materiałoznawstwo z obróbką cieplną PWN, Warszawa.
8. K. Sągowski, J. Piasecki, Z. Wojtowicz - Atlas struktur znormalizowanych stopów odlewniczych WNT - Warszawa 1972.
9. F. Staub - Atlas struktur stali, WNT Warszawa 1964.

J. Staśkiewicz, Z. Galocz, A. Czyżniewski
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie.

STANOWISKO DO OTRZYMYWANIA CIENKICH WARSTW DWUTLENKU CYNY
CZYSTYCH I DOMIESZKOWANYCH , METODA PIROHYDROLITYCZNA.

Streszczenie.

W pracy przedstawiono stanowisko do otrzymywania cienkich warstw dwutlenku cyny czystych i domieszkowanych, metodą pirohydrolityczną. Omówiono jego konstrukcję i możliwości technologiczne.

Abstract.

In work an arrangement for thin films of SnO_2 pure and doped by pyrohydrolytic method is presented. A construction details and technological performances are discussed too.

Содержание

В работе представлена установка для получения тонких пленок двуокиси олова, чистых и легированных методом пиролиза. Описана конструкция установки и ее технологические возможности.

Wzrost zainteresowania cienkimi, przezroczystymi warstwami dwutlenku cyny, jaki obserwuje się w ostatnich latach ze względu na coraz szersze stosowanie ich w nowych rozwiązaniach technicznych w różnych dziedzinach /ogniwa słoneczne, fotodiody, przezroczyste elektrody w różnych układach itd./ spowodował podjęcie szeroko zakrojonych prac technologicznych zmierzających do określenia optymalnych warunków otrzymywania warstw o żądanych, powtarzalnych parametrach. Prace te pozostają w bezpośrednim związku z intensyfikacją badań nad ich własnościami fizycznymi. Znajduje to odbicie we wzrastającej ilości prac publikowanych na ten temat:

Zasadniczo do otrzymywania warstw dwutlenku cyny stosuje się, odpowiednio przystosowane, wszystkie znane metody techniki cienkowiekowej, i tak na przykład opisy technik rozpylania SnO_2 czy Sn w celu uzyskania cienkich warstw można znaleźć w pracach /1,2,3/. Naparowywanie cienkich warstw dwutlenku cyny przedstawione jest między innymi w pracach /4,5,6/.

Ze względu na złożoność wykorzystywanej w wyżej wymienionych metodach aparatury, koszty tych prac są znaczne, tak że część badaczy ucieka się chętnie do technik prostszych i tańszych.

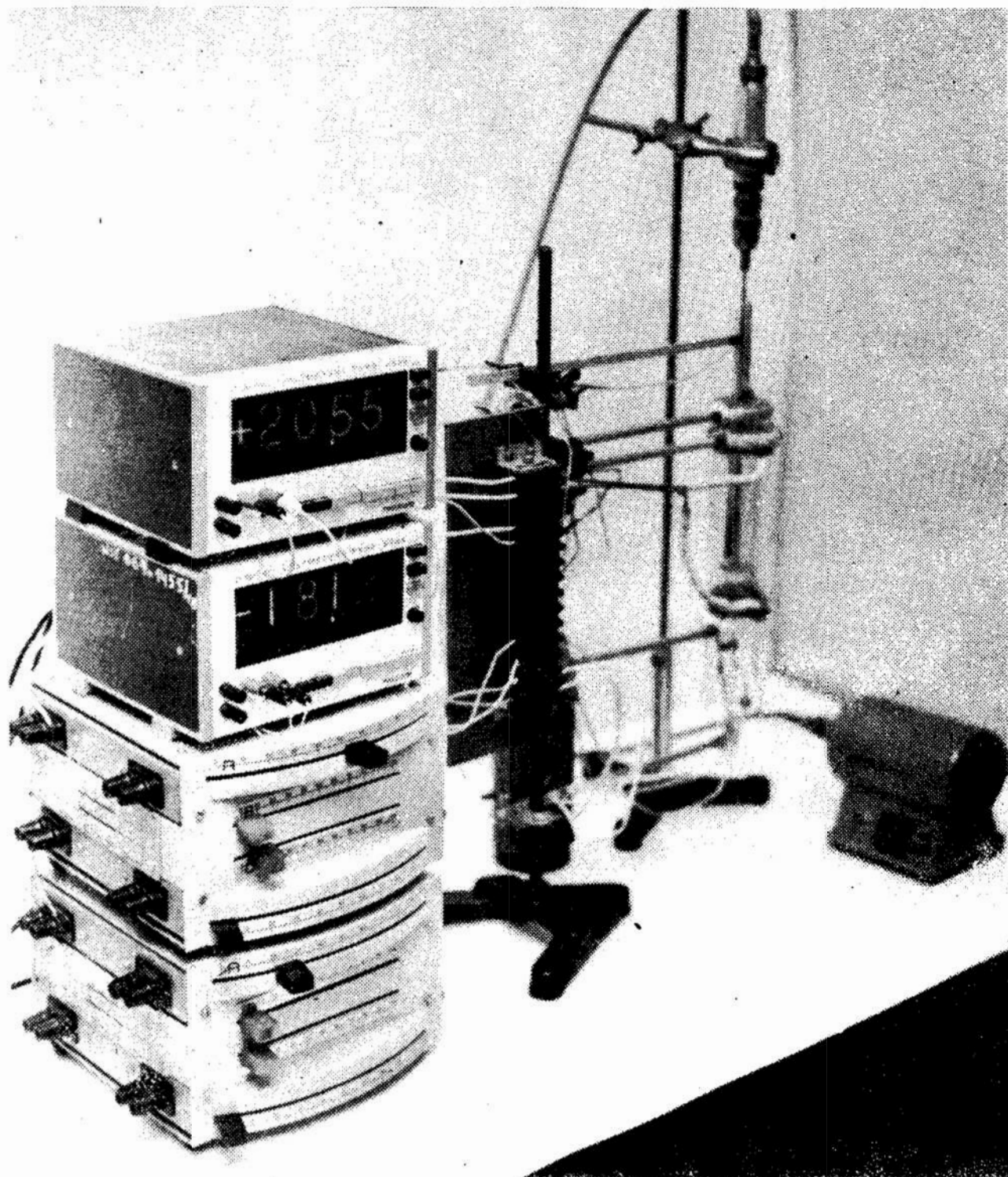
Takimi metodami są: tzw. metoda aerozolowa /7,8,9,10,11/ oraz metoda pirohydrolytyczna /10,12,13/.

Pierwsza z nich polega, ogólnie rzecz biorąc, na nanoszeniu na podgrzane podłoże, przy pomocy odpowiedniej dyszy, aerozolu złożonego z gazu nośnego i zazwyczaj roztworu czterochlorku cyny w substancjach hydrolizujących. W wyniku hydrolizy na aktywnym podłożu otrzymuje się cienkie, polikrystaliczne warstwy SnO_2 .

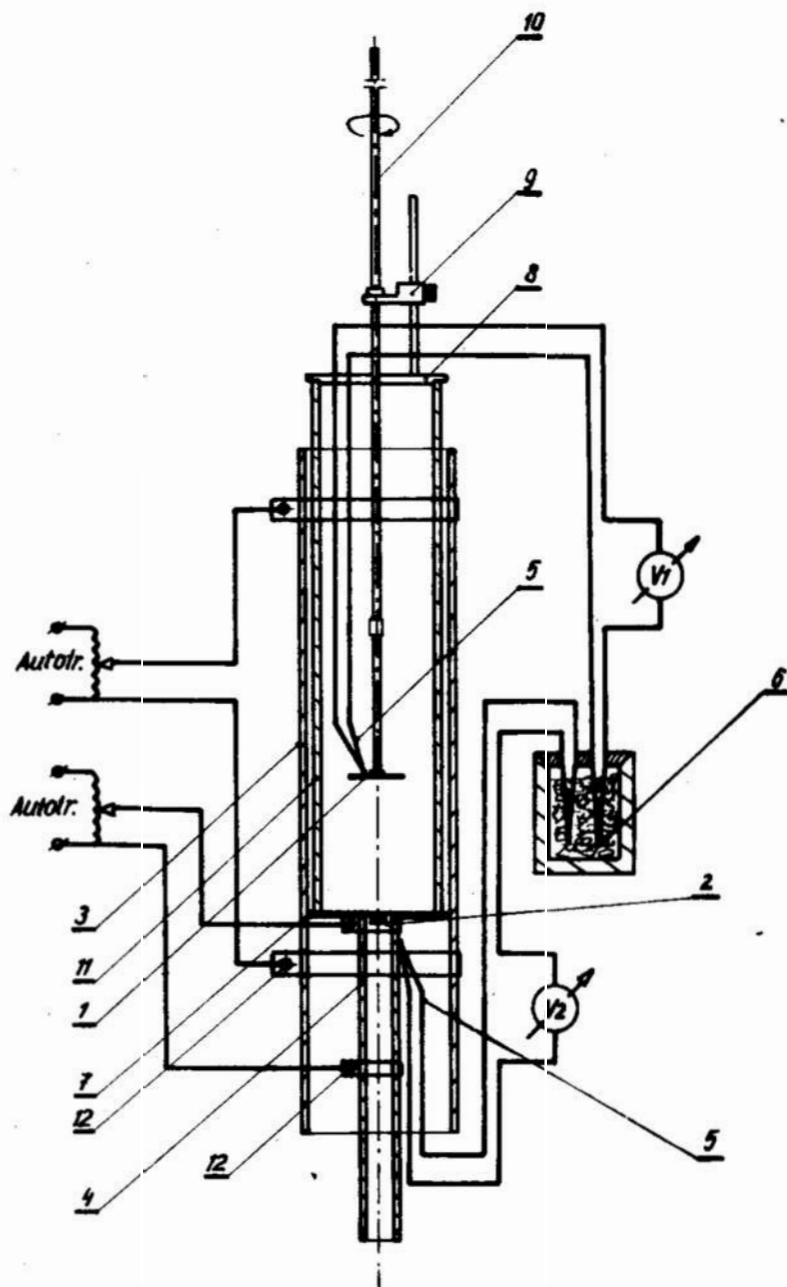
Opisowi skonstruowanego stanowiska technologicznego, do stosowania drugiej z wymienionych metod, poświęcona jest niniejsza praca.

Ogólnie rzecz biorąc metoda ta polega na odparowaniu w dwusferowym piecu mieszaniny odpowiednio przygotowanych chlorków i domieszek na ogrzane do określonej temperatury podłoże szklane bądź ceramiczne.

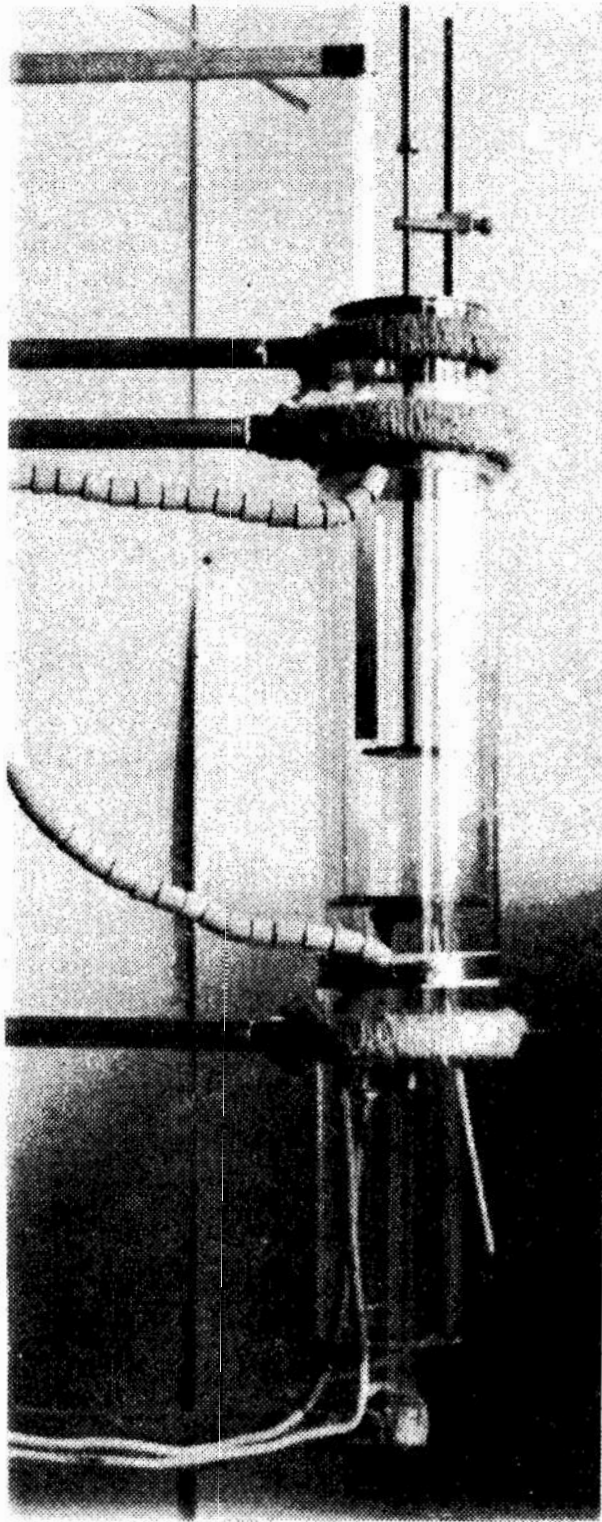
Opracowane przez nas stanowisko do otrzymywania warstw dwutlenku cyny czystych i domieszkowanych metodą pirohydrolytyczną przedstawia fotografia 1 i rys.1. Fotografia 2 i rysunek 2 przedstawiają widok i konstrukcję dwustrefowego pieca urządzenia.



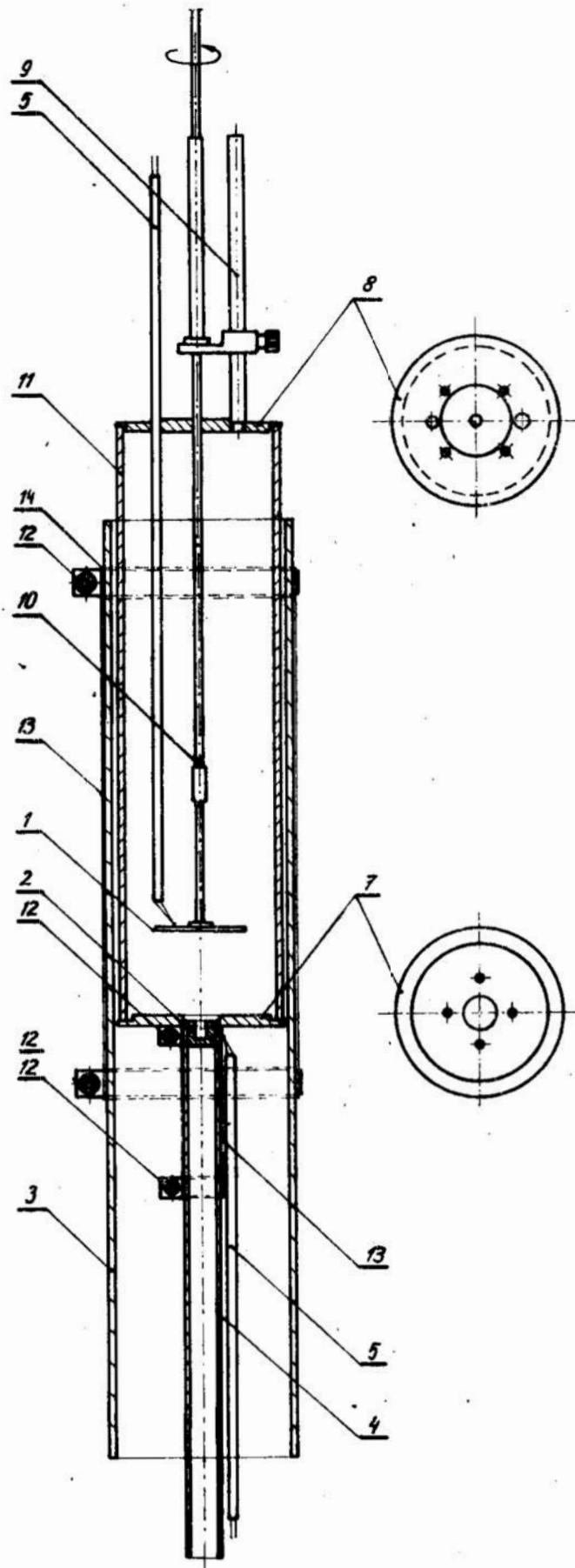
Fot. 1. Widok ogólny stanowiska do otrzymywania cienkich warstw SnO_2 metodą rozkładu pirchydrolitycznego.



Rys. 1. Schemat stanowiska do pirohydrolietycznego otrzymywania warstw SnO_2 . Opis rysunku znajduje się w tekście.



Fot.2. Element stanowiska: piec dwustrefowy.



Rys.2. Przekroje dwustrefowego pieca. Opis w tekście

Stanowisko przedstawione na rys. 1 składa się z dwustrefowego pieca, układu zasilania stref grzejnych, układu pomiaru i kontroli temperatury podłoża i wyparnika oraz układu obrotu podłoża.

Dwustrefowy piec grzejny/rysunek 2/ zbudowany jest na rurach kwarcowych /3/ i /4/ pokrytych elektroprowadzącą, przezroczystą warstwą dwutlenku cyny domieszkowanej antymonem/13/ spełniającą rolę grzejnika pieca. Kontakt elektryczny do warstwy zapewniają wpalone elektrody srebrne /14/ i obejmy zaciskowe /12/ wykonane ze stali nierdzewnej.

Strefy pieca oddzielone są przegrodą/7/ wykonaną ze stali kwasoodpornej, na której opiera się wewnętrzna koncentryczna względem osi pieca wymienna rura ze szkła termisil/11/ stanowiąca komorę roboczą. Zapobiega ona między innymi osadzeniu się produktów reakcji na rurze grzejnej /3/.

Piec przykryty jest z góry pokrywą /8/ ze stali kwasoodpornej. Otwory w przegrodzie oraz w pokrywie poprawiają rozkład par w górnej strefie pieca i służą do odprowadzania gazowych produktów reakcji.

Stolik podłożowy/1/ wykonany jest z ceramiki alundowej i przymocowany jest do końca osi/10/ wykonanej ze stali kwasoodpornej, którą wprawia się w ruch obrotowy przy pomocy silnika elektrycznego. Istnieje możliwość regulacji odległości podłoża od wypornika oraz zmian szybkości obrotów osi. W dolną strefę pieca wsuwany jest wyparnik /2/ wykonany z kwarcu. Temperatura podłoża oraz dolnej strefy pieca kontrolowana jest termoparami nikiel-chromnikiel. Wskaźnikami siły termoelektrycznej są woltomierze cyfrowe V-534 /V1 i V2/ o oporności wejściowej rzędu 100 Ω , produkcji Meratronik. "Zimne" końce termopar umieszczone są w mieszaninie wody z lodem.

Procedura otrzymywania warstw w opisywanym stanowisku jest następująca:

Podłoże szklane na które nanosi się warstwę poddawane jest procesowi oczyszczania chemicznego na które składają się następujące czynności:

- 1/ Gotowanie w 25% roztworze HCL przez pół godziny,
- 2/ płukanie w wodzie destylowanej,
- 3/ przemywanie w trójchloroetylenie,
- 4/ płukanie w wodzie destylowanej,
- 5/ obróbka cieplna w 0,5 n HNO_3 w temperaturze 80°C przez 3 godz,

6/ płukanie w wodzie destylowanej,

7/ suszenie gorącym powietrzem.

Zestaw chlorków odparowywanych z wyparnika na podgrzane podłoże przygotowano następująco:

- 1/ Odważano stosowane ilości /zależnie od pożądanego składu procentowego warstwy / SnCl_2 i SbCl_3 /
- 2/ całość stapiano w parownicy porcelanowej homogenizując mieszaninę przy pomocy mieszadła mechanicznego. Proces stapiania przeprowadzono trzykrotnie,
- 3/ otrzymany materiał w postaci grudek ucierano do stanu sypkiego w moździerzu agatowym,
- 4/ przygotowany zestaw chlorków przechowywano w szczelnym, suchym naczyniu.

Przygotowane według wyżej opisanej procedury podłoże, mocowano do ceramicznego stolika przy pomocy ziemi krzemkowej i wprawiano w ruch obrotowy o częstości około 20 obrotów na minutę.

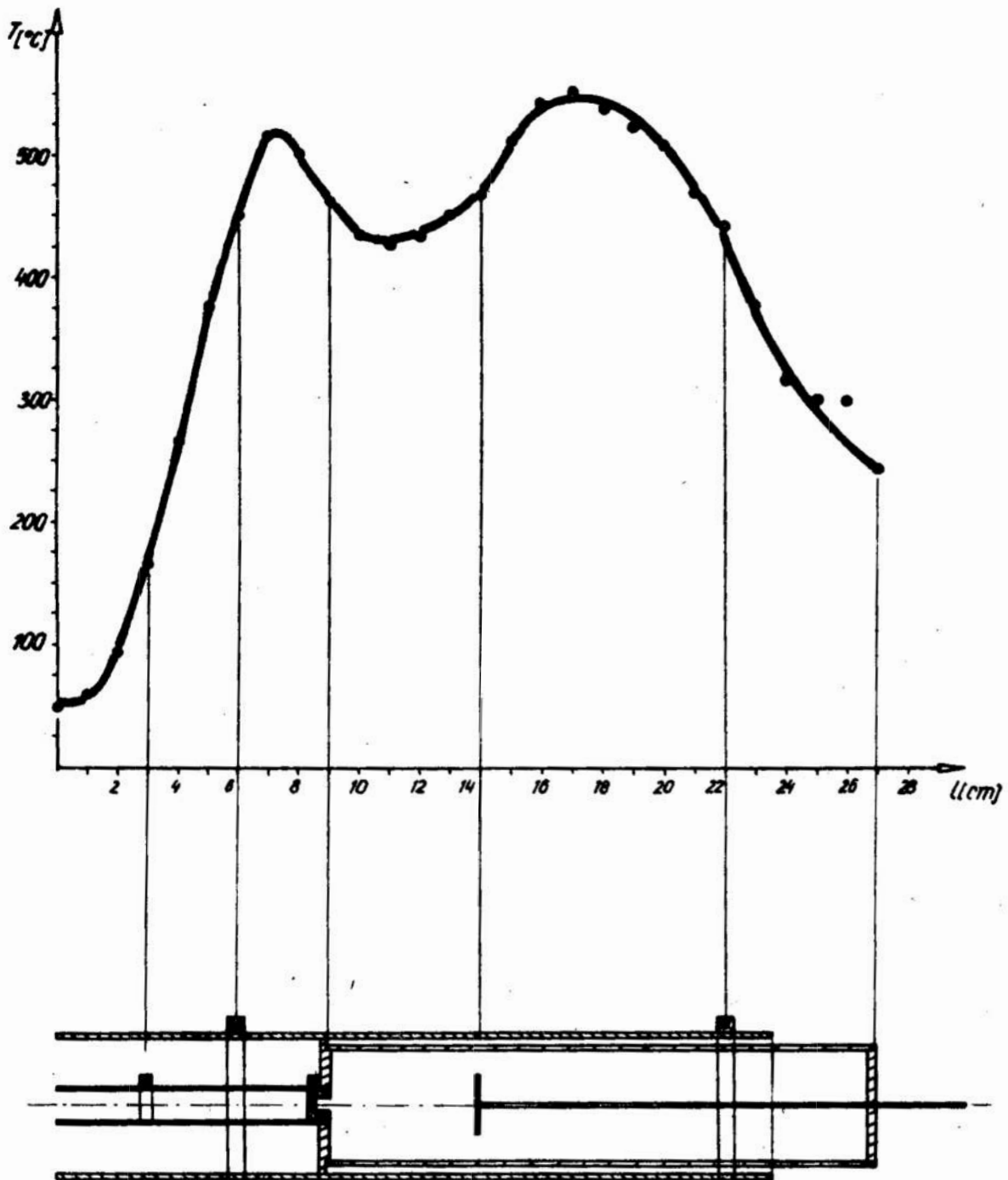
Temperaturę w górnej strefie pieca ustalano zależnie od potrzeb w granicach od 420°C do 500°C , zaś w dolnej strefie od 380°C do 400°C . Dokładność stabilizacji temperatury wynosiła $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Rozkład temperatury wzdłuż osi pieca przedstawiono na rys.3. Charakterystyka ta mierzona była dla najwyższej temperatury w górnej strefie pieca równej 550°C .

Przygotowany, według opisanego sposobu, zestaw chlorków odważano bardzo dokładnie i umieszczano w wyparniku.

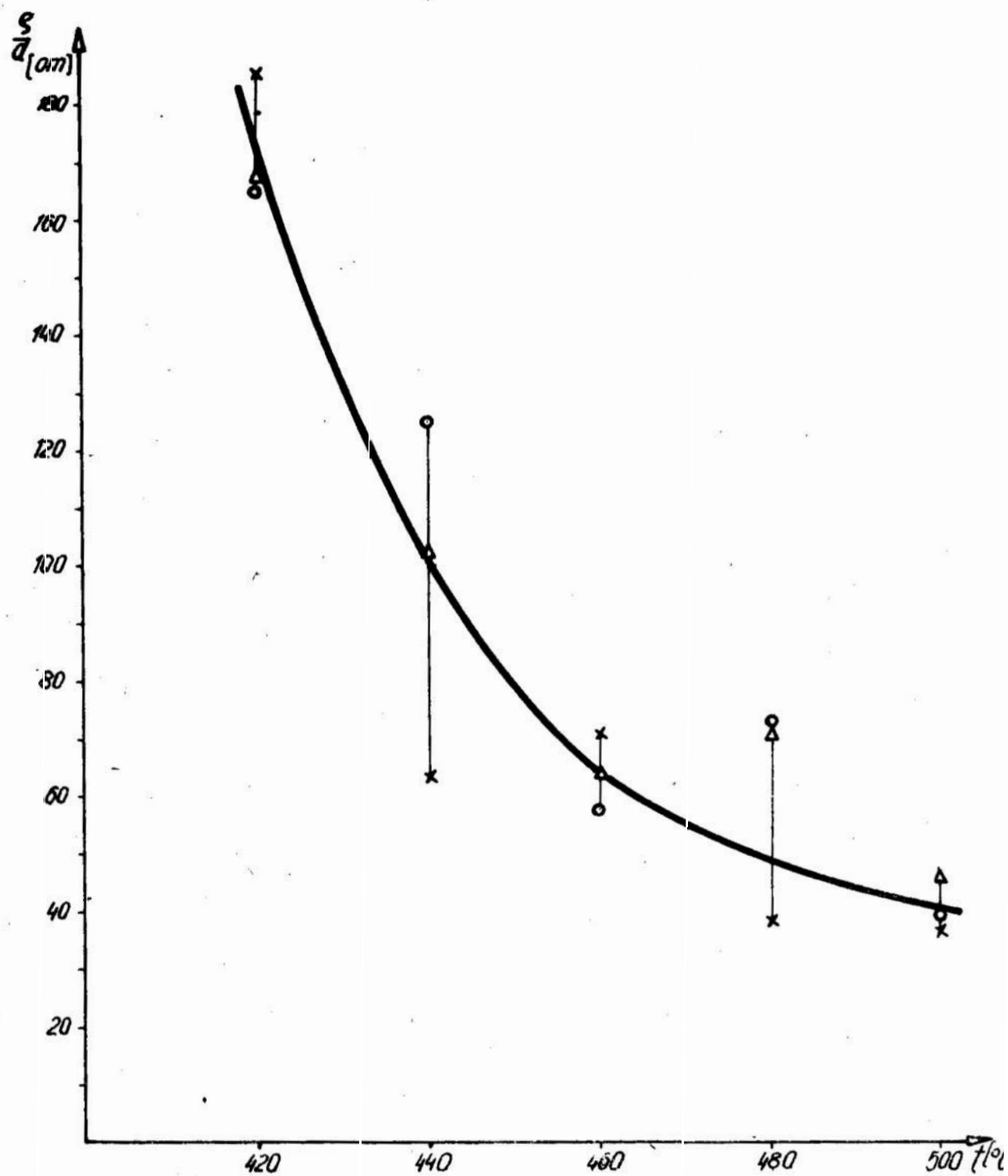
Po uzyskaniu wymaganych temperatur w obydwu strefach pieca wuwano wyparnik z zestawem chlorków w dolną strefę pieca. Czas naporowywania ustalono na 10 minut; przez następne 15 minut podłoże z naniesioną warstwą było wygrzewane w tej samej temperaturze. Odległość podłoża od wyparnika wynosiła 5 cm. Grubość otrzymywanych warstw równa była w przybliżeniu 1 mikrometr.

Wykonano szereg prób otrzymywania warstw SnO_2 ; Sb tą metodą przy różnych warunkach technologicznych tzn. zmieniano następujące parametry:

1. Skład i ilość zestawu chlorków w wyparniku,
2. Temperaturę w dolnej strefie grzejnika,
3. Temperaturę w górnej strefie grzejnika,
4. Odległość podłoża od wyparnika,
5. Prędkość obrotową podłoża,
6. Czas naporowywania warstwy.



Rys.3. Charakterystyka termiczna pieca.



Rys. 4. Zależność oporności na kwadrat warstw $\text{SnO}_2/\text{Sb}/$ w funkcji temperatury podłoża.

Należy podkreślić, że manewrowanie nawet niewielkimi zmianami któregokolwiek z wymienionych parametrów procesu technologicznego powoduje bardzo duże zmiany własności fizycznych otrzymywanych warstw. Na przykład oporność na kwadrat może zmieniać się od 10 do 10^6 oma, przy tej samej grubości warstwy.

Celem pracy była konstrukcja takiego stanowiska technologicznego, które umożliwiałoby otrzymywanie warstw o powtarzalnych własnościach. Kontrolowano oporność właściwą warstw.

Na rys. 4 przedstawiono zależność oporności na kwadrat dla serii warstw dwutlenku cyny domieszkowanych 6% wagowymi antymonu od temperatury w której utrzymywane było podłoże w czasie naparowywania. Pozostałe parametry procesu były stałe. Wybrano następujące temperatury: 420°C , 440°C , 460°C , 480°C , 500°C . Każdy punkt temperaturowy reprezentują 3 próbki otrzymane kolejno; nie są to próbki selekcjonowane. Można traktować je zatem jako losowe. Ich mała populacja usprawiedliwiona jest wstępnym charakterem badań i długotrwałością procesu ich otrzymywania.

Oporność właściwa warstw mierzona była metodą czterosondową z dokładnością 2%. Opis stanowiska skonstruowanego do tego celu będzie opublikowany oddzielnie/.

Zależność przedstawiona na rysunku 4 jest zgodna z przewidywaniami teoretycznymi, istotny jest jednak tutaj rozrzut wartości oporności dla danej serii. Nie jest on jeszcze zadawalający. Dla celów kontroli opideanej technologii przewiduje się wykorzystanie innych metod pomiarowych. Badane też będą większe populacje próbek.

Literatura:

1. E.Giani and R.Kelly, J.Elektrochem. Soc.,121,394,1974.
2. Vainshtein F.N.; Optiko-Mechan.Prom. Nr 1,46,1967.
3. J.L.Vossen and J.J. O'Neill . Jr., RCA Rev,29,149,1968.
4. Kentaro Ito i Hidetoshi Tsuchiya;Japan J.Appl.Phys.Vol.14. No.7.1975.
5. T.Nishimo and Y.Hamakawa: Jap.J.Appl.Phys.,9,1085,1970.
6. Katsube Y.,Katsube S. J.Vac.Soc.Japon.9,443,1966.
7. Mc.Master, H.A.,USA-Pat.2429420 Libbey-Owens-Ford Glass Comp, 1947.
8. Engl.Pat. 682342 Libbey-Owens-Ford Glass Comp.,1952.
9. Mochel J.M.USA-Pat 2564707 Corning Glass Works,1951.
- 10.I.I.Borisowa, O.K.-Botwinkin, F.A,Własenko: Stieкло,Trudn In - Ta stiekla T1 Strojizdat 18,1967.
- 11.Hasuck Kim, H.A.Lahtinen: Journal of the American Ceramic Soc.V58 No1-2,1975.
- 12.B.P.Krzyżanowski, Awtorief.kand.diss.,L.SZ.I.im.Lensowieta 1961.
- 13.E.M.Ponkpatiew, W.P. Riumin, N.P.Szczelkina:Technologia półprzewodnikowych słojev dwuokisi ołoa,M.,Energia ,1969.

J. Staśkiewicz, A. Czyżniewski, Z. Galocz
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

URZĄDZENIE DO POMIARU OPORNOŚCI WŁAŚCIWEJ PÓŁPRZEWODNIKÓW
METODĄ CZTEROSONDOWĄ.

Streszczenie.

W pracy opisano stanowisko do pomiaru oporności właściwej półprzewodników metodą czterosondową. Podano parametry urządzenia i przedstawiono rezultaty jego zastosowania do pomiaru rozkładu oporności właściwej cienkich warstw dwutlenku cyny domieszkowanej antymonem / SnO_2 : Sb/.

Abstract:

A construction of an apparatus for electrical resistivity measurements of semiconductors by four probe method are described as well as some results of application to resistivity distribution measurements of thin layers of SnO_2 :Sb. Also some parameters of apparatus are presented.

Содержание

В работе представлена установка для измерения удельного сопротивления полупроводников четырехзондовым методом. Исследовались параметры установки и представляются результаты ее применения для измерения удельного сопротивления тонких пленок двуокиси олова с добавками сурьмы.

Jednym z najpowszechniej obecnie stosowanych sposobów pomiaru oporności właściwej półprzewodników jest metoda czterech sond. Pozwala ona na określanie oporności właściwej w zakresie od około 10^{-3} do około 10^3 om·cm z dokładnością do kilku części procenta/1/, a przy zastosowaniu odpowiedniego układu mechanicznego dla przemieszczenia głowicy lub próbki może być użyta do badania rozkładu oporności właściwej materiałów, co ma szczególnie ważne znaczenie dla kontroli procesów technologicznych.

Podstawy teoretyczne tej metody zostały opracowane przez L.Valdesa w 1954r. /2/, a następnie rozwijane były przez wielu autorów /3,4,5,6/. Prace te dotyczą adaptacji ostatecznych wyrażen na oporność próbki do konkretnych warunków fizycznych jej określania tzn. uwzględniają między innymi wpływ różnego uporządkowania sond, stosunki między odległościami sond, a wymiarami geometrycznymi próbki, wpływ różnego rodzaju podłoża, rozkładu niejednorodności w materiale itd. Znajduje to wyraz w różnych formułach na oporność właściwą oraz w wyrażeniach na odpowiednie funkcje poprawkowe uwzględniające wyżej wymienione czynniki.

Równie złożone jak teoretyczne są problemy natury technicznej związane z praktycznym, poprawnym wykonaniem pomiaru oporności właściwej metodą czterech sond. Dotyczą one zarówno konstrukcji odpowiedniego urządzenia, wykorzystanego elektronicznego układu pomiarowego jak i odpowiedniego przygotowania próbki.

Istotnymi czynnikami wpływającymi tak na dokładność jak i rozdzielczość metody to: materiał z jakiego wykonano ostrza sond, średnice ostrz sond, ich kształt, odległości między sondami i ich stałość, oporności przejściowe na styku: badany materiał - sondy, stałość nacisku sond, stan powierzchni próbki, charakter rozkładu niejednorodności w materiale.

Problemy te są rozwiązywane w różny sposób. Istnieją, dostępne handlowo, kompletne urządzenia tego typu, jednakże mają one zazwyczaj ograniczony, z różnych powodów, zakres stosowalności. Regułą jest samodzielne budowanie stosownego układu pomiarowego, pozwala to bowiem uwzględnić szczególne, zależne od potrzeb wymagania.

W pracy przedstawiono konstrukcję i układ pomiarowy urządzenia do badania oporności właściwej w oparciu o metodę czterech sond, które zbudowano w celu kontroli procesu pirohydrolytycznego otrzymywania cienkich warstw SnO_2 domieszkowanych Sb poprzez badanie rozkładu oporności właściwej na warstwach.

Całość układu pomiarowego przedstawiona jest na fotografii 1. Fotografia 2 pokazuje sam stolik manipulacyjny urządzenia wraz z głowicą pomiarową. Jego szczegóły techniczne przedstawia rysunek 1. Stolik ten składa się z podstawy /14/ na której umieszczone są wsporniki /10/ i /13/. Elementy te wykonane są ze szkła organicznego. Wsporniki służą do mocowania stalowej belki /4/ umożliwiając podnoszenie i utrzymywanie jej przy wymianie próbki. Na podstawie umocowany jest także obrotowy mikroskopowy stolik X-Y/2/. Na stalowej belce umieszczona jest głowica pomiarowa/1/ z sondami oraz przesuwany ciężarek/3/ służący do ustalania nacisku sond na próbkę, która znajduje się w centralnej części stolika X-Y. i przytrzymywana jest do niego przez układ podciśnieniowy/część tego układu/12/ przedstawia rysunek 1b/. Doprowadzenia elektryczne do głowicy zapewnia czterożyłowy, ekranowany przewód/9/ zakończony wtykami /11/.

Głowica, przedstawiona bardziej szczegółowo na rys. 1c. złożona jest z konstrukcji nośnej /7/ wykonanej ze szkła organicznego, w której płaskiej, przedniej części znajdują się umieszczone w otworach /4/ przesuwane wzdłuż osi otworów sondy platynowe/5/, drut platynowy o średnicy $0,30 \pm 0,5\text{mm}$. Połączone są one przy pomocy zacisków mechanicznych/8/ z przewodami elektrycznymi/6/. Końce sond znajdują się na jednej linii prostej i zakończone są kulkami o średnicy $0,35 \pm 0,05\text{mm}$. Nacisk głowicy na próbkę może być regulowany w zakresie 50-500 G. Dokładność przesuwu stolika w obydwu kierunkach jest jednakowa i wynosi $\pm 0,1\text{ mm}$.

Wybór platyny jako materiału na sondy podyktowany został jej trwałością chemiczną zapewniającą nietworzenie się tlenków zwiększających oporność przejścia sondy - próbka. Kulisty kształt sond zapewnił eliminację uszkodzeń mechanicznych cienkich /około $1\ \mu\text{m}$ / badanych warstw.

Układ pomiarowy przedstawiony na rys. 2 składa się ze stolika manipulacyjnego/na rysunku zaznaczone próbką/2/ i sondy/1/, zasilacza stałoprądowego/4/ regulowanego w zakresie 0,1+1,2mA zasilacza napięciowego/3/, opornika wzorcowego/5/ 1 om, typ RW-1 klasy 0,01/, który wraz z woltomierzem V1 służy do kontroli prądu płynącego przez zewnętrzne ostrza sond i próbkę. Przełącznik /6/ umożliwia zmianę biegunowości napięcia zasilającego, zaś woltomierz V2 służy do pomiaru spadku napięcia na wewnętrznych sondach. Woltomierze V1 i V2 to woltomierze cyfrowe V-534 produkcji "Meratronik" o oporności wewnętrznej 10^9 omów.

Przy pomocy opisanego układu przeprowadzono badania cienkich warstw dwutlenku cyny domieszkowanej antymonem. Warstwy były nanoszone na podłoże szklane/szkiełka mikroskopowe/ o wymiarach 18 x 18 mm. Grubość warstw szacuje się na około 1 μ m.

W celu wykrycia ewentualnych silnych gradientów oporności lub złączeń fizycznych między sondami sprawdzano zależność napięcia na sondach wewnętrznych od prądu płynącego przez próbkę. Przykład takiej charakterystyki dla warstwy SnO₂ z 6% domieszką przedstawia rys. 3.

Na rysunku 4 przedstawiony jest przykład zmierzonego rozkładu oporności na innej próbce o takiej samej koncentracji domieszki lecz otrzymanej w innych warunkach technologicznych. Pomiar był dokonywany wzdłuż jednej z przekątnych próbki, przy czym linia sond była równoległa do tej przekątnej.

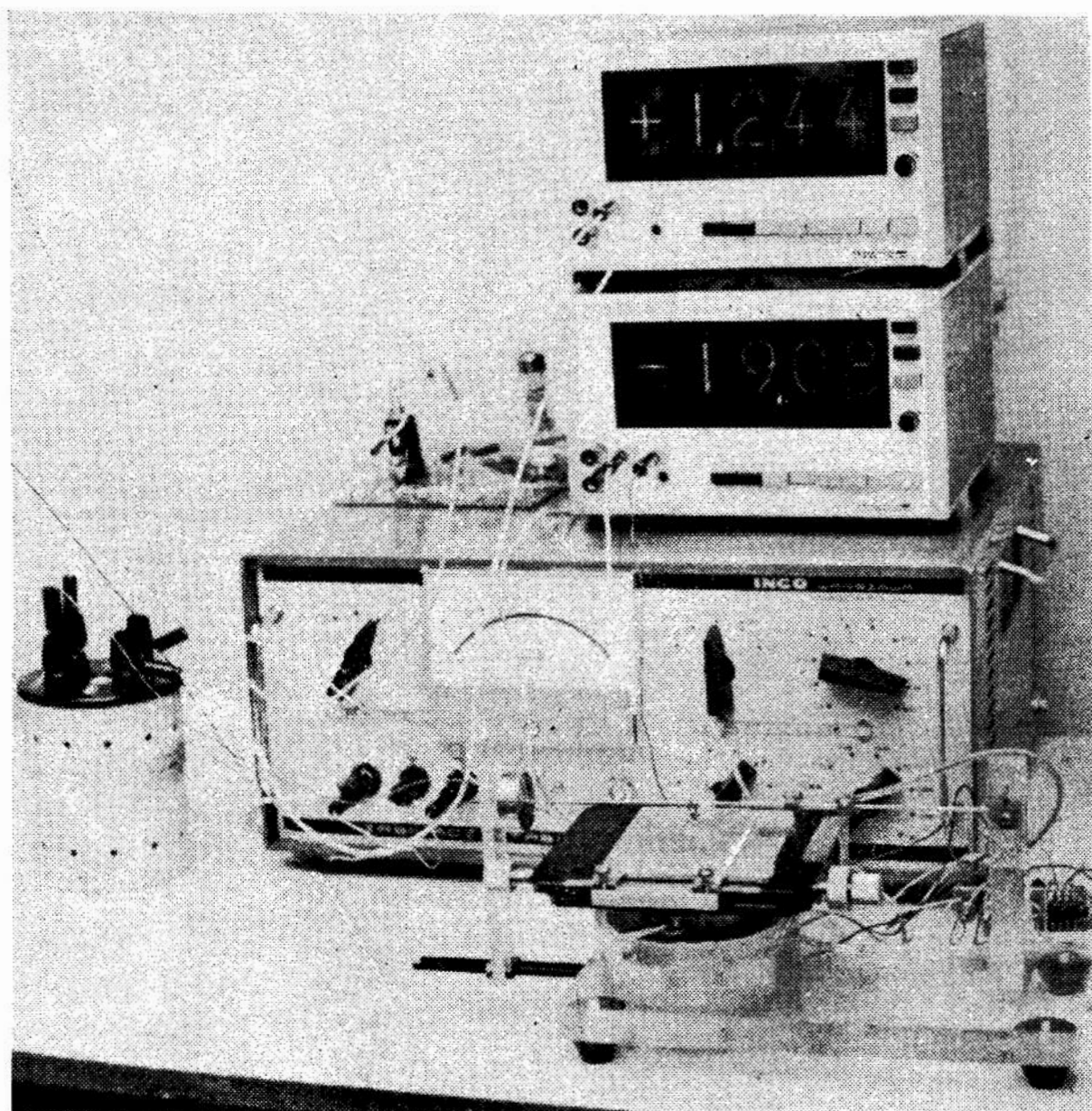
Ponieważ nieznany jest jeszcze obecnie rozkład grubości warstwy wzdłuż tej linii/całość pomiarów zostanie opublikowana oddzielnie/ na rysunku przedstawiono zależność stosunku oporności właściwej do grubości warstwy, który jest opornością warstwy / w sensie lokalnym/.

Wartość tę obliczono ze wzoru /7/:

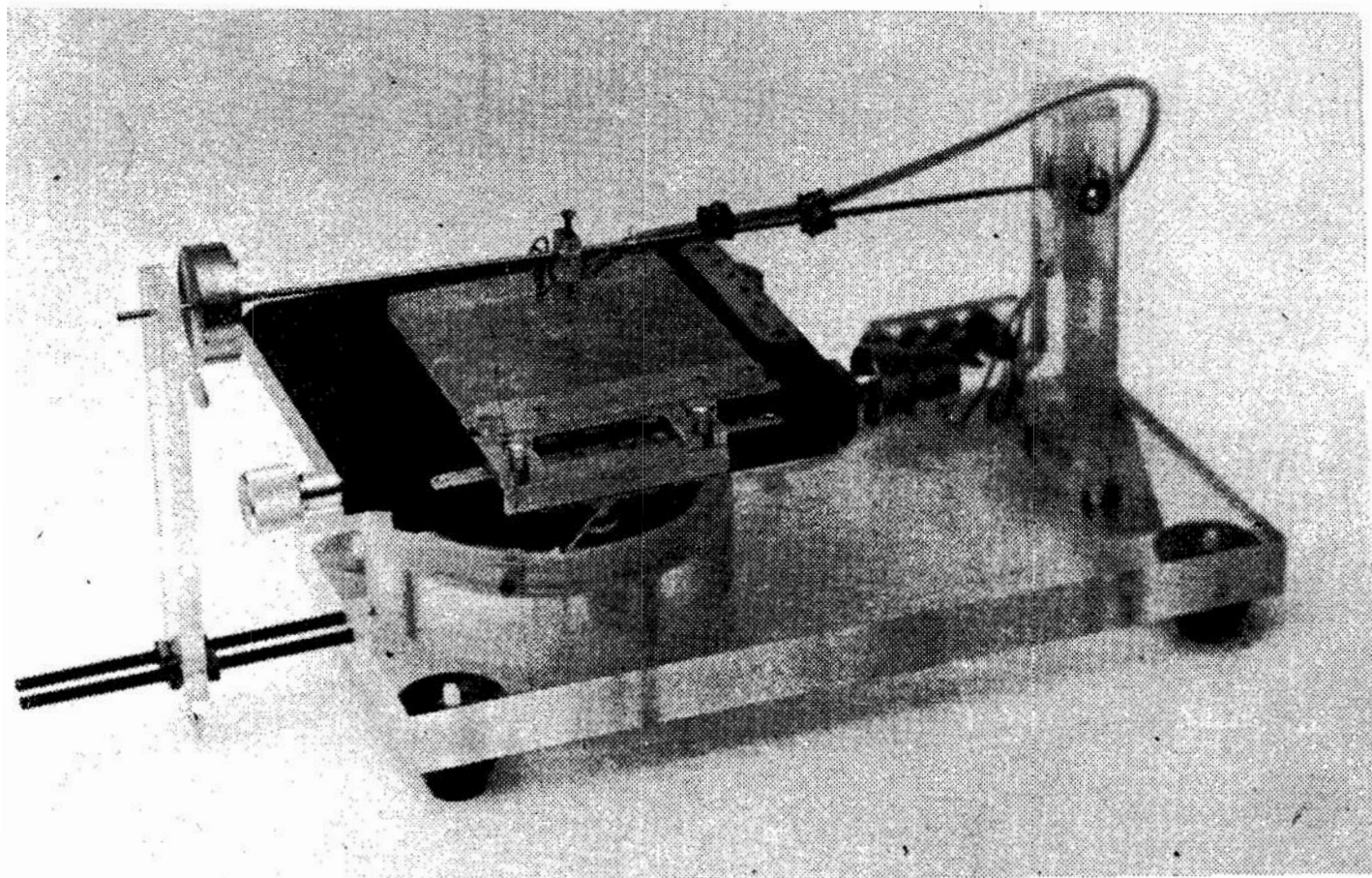
$$g = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d$$

w którym: V - napięcie mierzone na sondach wewnętrznych
I - prąd płynący przez sondy zewnętrzne i warstwę
d - grubość próbki

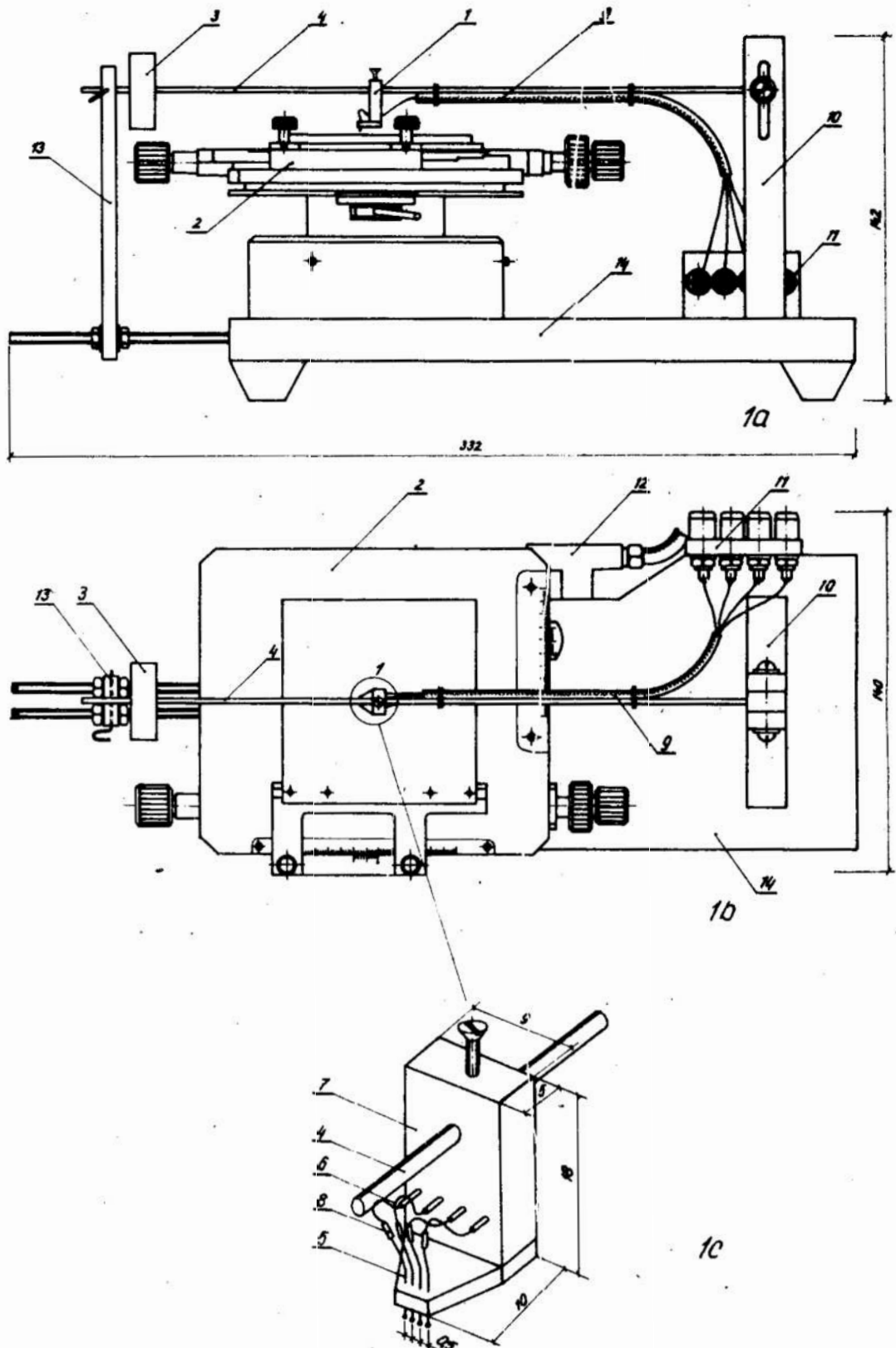
We wzorze nie uwzględniono funkcji poprawkowych. Oszacowano względny błąd pomiaru, który jest mniejszy od 2%, co kwalifikuje opisane wyżej urządzenie i wybraną metodę pomiarową do przeprowadzania poprawnych pomiarów rozkładu oporności właściwej badanych warstw.



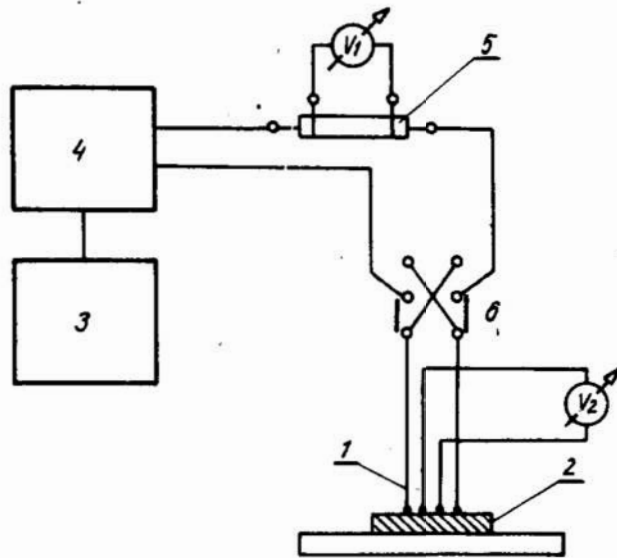
Fot. 1. Widok ogólny układu do pomiaru oporności właściwej półprzewodników metodą czterosondową.



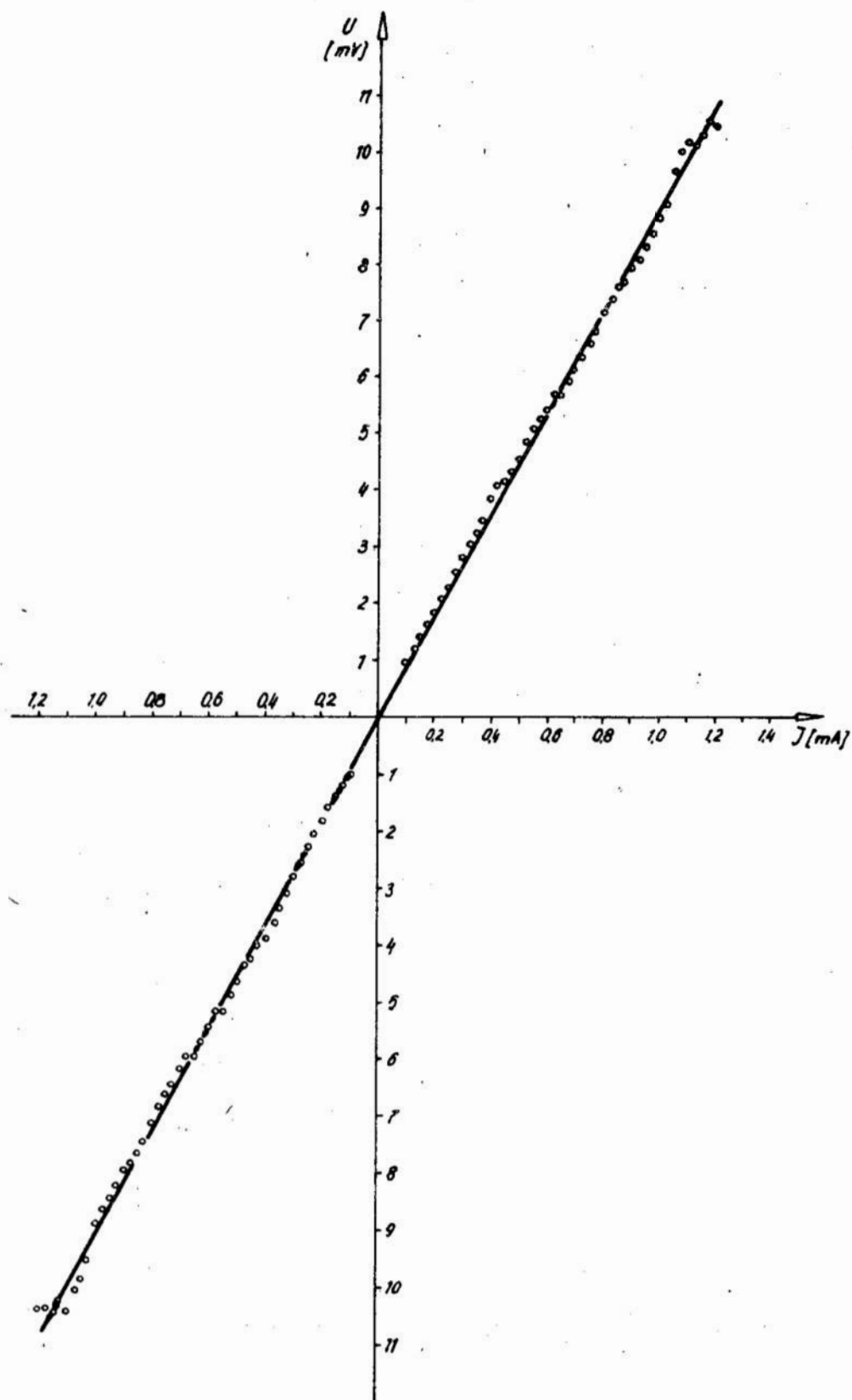
Fot. 2. Stolik manipulacyjny z głowicą czterosondy.



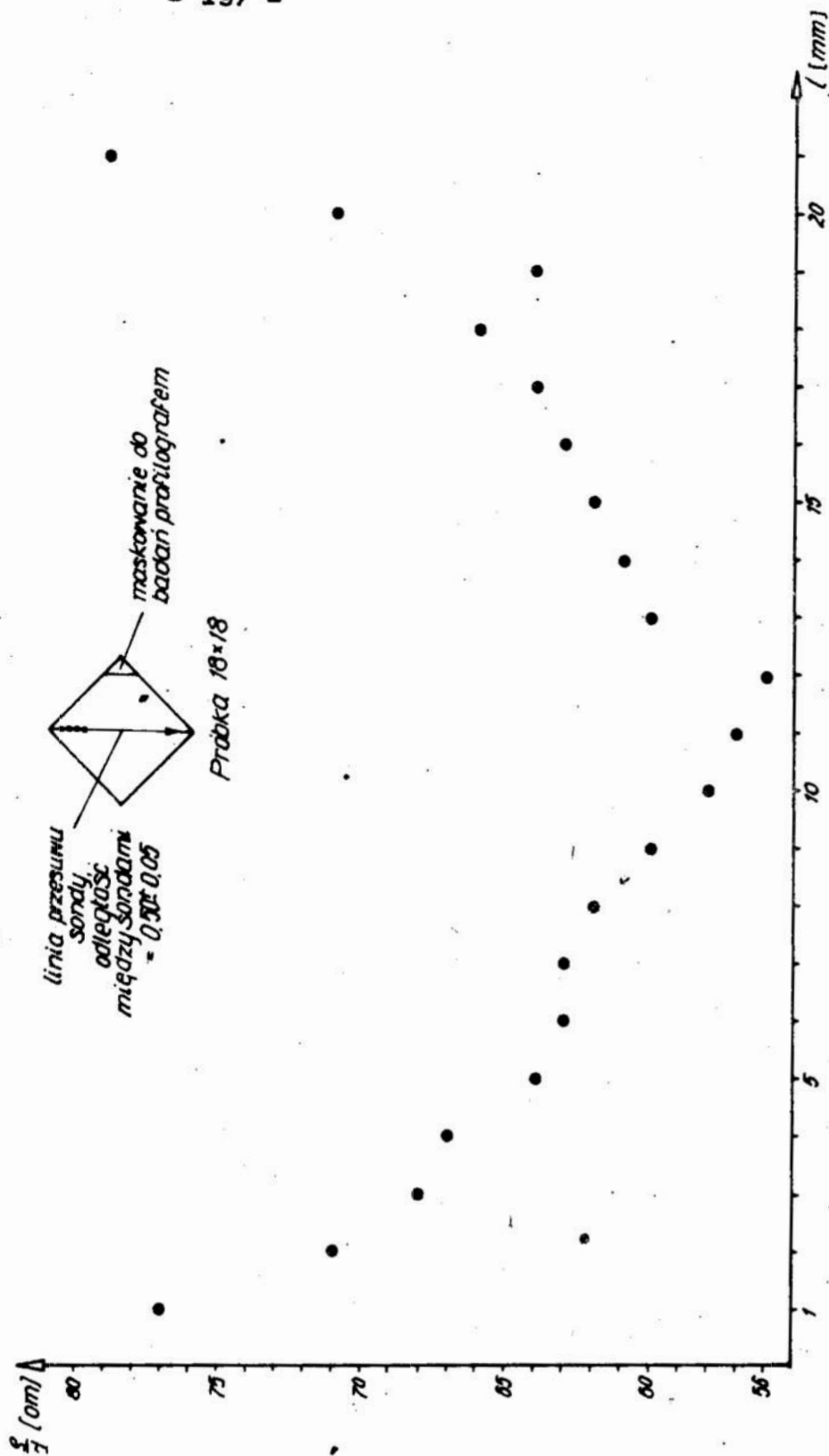
Rys.1. Stolik manipulacyjny urządzenia do pomiaru oporności metodą czterosondową. Wymiary podane w mm; opis rysunku w tekście. 1a/ widok z boku, ; 1b/- widok z góry; 1c - głowica.



Rys.2. Schemat układu elektrycznego urządzenia do pomiaru oporności metodą czterosondową. Opis w tekście.



Rys.3. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla warstwy $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Pomiar przy pomocy opisanego urządzenia.



rys.4. Rozkład oporności wzdłuż przekątnej wybranej warstwy $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Pomiar wykonano co 1 mm. W górnej części rysunku przedstawiono widok próbki z linią pomiarową.

Literatura:

1. N.F.Kowtioniuk, J.A.Koncowoj: "Pomiary parametrów materiałów półprzewodnikowych" PWN, Warszawa 1973.
2. L.Vildes., Proc.IRE; 42, 1954.
3. Souetaca M. a.o; J.Just. El ctr. Com.Eners Japan;38,3,1955
4. Vandhan D.E.; Brit.J.App.Phys., 12,8,1961.
5. Hansen E.B.; Appl.Scient.Res.,138,,2,1960.
6. Handler P; Appl. Phys.Letters, 3,6,1963.
7. K.Seeger"Semiconductor Physics" Springer-Verlag,Vien, New York 1973.

SPIS TREŚCI

1. A. Kwiatkowski, A. Gilewicz-Zjawisko odparowania i kondensacji ferrytów cynkowo-niklowych $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4-Zn_{0,53}Ni_{0,47}Fe_2O_4$	2
2. Z. Cybulski, B. Goluch, W. Gulbiński, W. Siemiński, E. Szypowska-Współczynnik dyfuzyjności termicznej niektórych trój- i ostroskładnikowych siarczków i selenków metali przejściowych.....	10
3. J. Żmijan, J. Ignaciuk-Teoria magnonowych stanów zlokalizowanych na dyslokacji w ferromagnetyku	18
4. J. Żmijan, J. Ignaciuk-Obliczenia numeryczne widma magnonów zlokalizowanych na dyslokacji w ferromagnetyku.....	30
5. W. Precht, J. Ratajski, R. Olik-Badania wpływu gęstości dyslokacji oraz koncentracji azotu na procesy wydzielania azotków $Fe_{16}N_2$ z przesyconego roztworu stałego α Fe-N.	42
6. Z. Herman, J. Karasińska-Kwiatkowska-Wybrane własności tworzywa: żywica epoksydowa-węglík krzemu w zależności od zawartości i wielkości ziarna węgla krzemu	59
7. D. Herman, A. Kwiatkowski-Z badań nad zabezpieczeniem warstwą tworzywa dewitryfikacyjnego ziarna z węgla krzemu przed utlenianiem w procesie spiekania ze spoiwem ceramicznym.....	71
8. J. Morawski, B. Olbrych-Wpływ rozdrabniania strumieniowego na charakterystykę ziarnową Al_2O_3	86
9. A. Bakoń-Wiązanie ziarna diamentowych spoiwem ceramicznym	98
10. Z. Cybulski, H. Malinowska, W. Siemiński, J. Strzelecka-Wydajność procesu utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} w żugach potrawianych w zależności od rodzaju utleniania	121
11. F. Sterma, Z. Kukliński-Badania nad możliwością opracowania w żelazie kształtek z węglików spiekanych techniką spiekania pod ciśnieniem	128
12. Z. Cybulski, T. Rakowska-Nowe kwasy o-benzohydrylobenzoesowe o własnościach półprzewodnikowych	151
13. Z. Cybulski, H. Malinowska, W. Siemiński, J. Strzelecka-Materiał polerski z odpadów produkcyjnych	166
14. J. Staśkiewicz, Z. Galoż, A. Czyżniewski-Stanowisko do otrzymywania cienkich warstw dwutlenku cyny, czystych i domieszkowanych pirohydrolityczną	175

15. J. Staśkiewicz, A. Czyżmiewski, Z. Galocz - Urządzenie do pomiaru oporności właściwej półprzewodników metodą czterosondową... 187