

ZESZYTY
NAUKOWE

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA
W KOSZALINIE

PRACE
INSTYTUTU INŻYNIERII
MATERIAŁOWEJ



[4]

1/2/76
1/1JM

KOSZALIN 1976

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA
w Koszalinie

PRACE
INSTYTUTU INŻYNIERII
MATERIAŁOWEJ

1/2/76

Zeszyty naukowe: INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Zespół redakcyjny: doc. dr *Antoni Kwiatkowski*
doc. dr *Józefa Karasińska-Kwiatkowska*
mgr *Stanisława Rodziewicz-Rzepa*
mgr *Wiesław Kowalczyk*

Redaktor naukowy doc. dr A. Kwiatkowski

Wydano za zgodą Rektora WSInż. Koszalin

WYDAWNICTWO UCZELNIANE WYŻSZEJ SZKOŁY INŻYNIERSKIEJ
75-620 Koszalin, ul. Raclawicka 15—17

Druk: Prasowe Zakłady Graficzne RSW „Prasa — Książka — Ruch” w Koszalinie
Zam. D-1524, nakł. 150 egz., B-5, ark. druk. 6,5, I-2

SPIS TREŚCI

<i>Zygmunt Cybulski</i> — Roztwory stałe $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuJ}$	5
Recenzent — <i>Marian Malicki</i>	
<i>Zygmunt Cybulski</i> — Roztwory stałe $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuBr}$	8
Recenzent — <i>Antoni Kwiatkowski</i>	
<i>Zygmunt Cybulski</i> — Synteza i wstępne badania krystalograficzne AgCrTiSe_2 .	12
Recenzent — <i>Antoni Kwiatkowski</i>	
<i>Antoni Kwiatkowski, Janina Reszka, Włodzimierz Szwej</i> — Zastosowanie mikroskopu scaningowego do badania niektórych defektów mechanicznych przy gładkościowej obróbce ferrytów	14
Recenzent — <i>Włodzimierz Wolski</i>	
<i>Antoni Kwiatkowski, Janina Reszka, Włodzimierz Szwej</i> — Z badań nad porowatością ferrytów cynkowo-niklowych	18
Recenzent — <i>Włodzimierz Wolski</i>	
<i>Antoni Kwiatkowski, Daniela Herman, Kazimierz Reszka</i> — Tworzywo szklano-ceramiczne do zastosowań w elektronice	22
Recenzent — <i>Andrzej Szymański</i>	
<i>Antoni Kwiatkowski, Stanisława Rodziewicz Rzepa</i> — Z badań nad zmianami morfologicznymi tworzywa wysokoglinowego wywołanych obróbką termiczną	31
Recenzent — <i>Andrzej Szymański</i>	
<i>Janina Reszka, Kazimierz Reszka</i> — Zastosowanie mikroskopu scaningowego do identyfikacji koagulacyjnego mechanizmu tworzenia się warstw cienkich	37
Recenzent — <i>Antoni Kwiatkowski</i>	
<i>Jerzy Morawski</i> — Wpływ wielkości ziarn tlenku glinu na chropowatość powierzchni wysokokorundowych podłoży układów scalonych	46
Recenzent — <i>Franciszek Sterma</i>	
<i>Ireńa Derentowicz, Józefa Karasińska-Kwiatkowska, Antoni Kwiatkowski</i> — Z badań nad wpływem dodatków związków powierzchniowo-czynnych na fizykochemiczne i mechaniczne właściwości zawiesin i warstw magnetycznych z $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	56
Recenzent — <i>Włodzimierz Wolski</i>	

- Stanisław Klimczyk, P. Adamski, R. Czyżewski* — Badanie wzrostu sferolitów w procesie izotermicznej krystalizacji pelargonianu cholesterylu . 75
Recenzent — *Jerzy Jatzak*
- Stanisław Klimczyk, P. Adamski* — Badanie stałych Avrami pelargonianu cholesterylu metodą mikroskopową 93
Recenzent — *Andrzej Lipiński*

Zygmunt Cybulski

Zakład Chemii Fizycznej
Instytutu Inżynierii Materiałowej WSI
75 620 Koszalin

ROZTWORY STAŁE $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuJ}$

STRESZCZENIE

Otrzymano roztwory stałe, których skład stechiometryczny wyrażają następujące wzory: Cu_5SJ_3 , $\text{Cu}_{4,8}\text{S}_{0,8}\text{J}_{3,2}$, $\text{Cu}_{4,67}\text{S}_{0,67}\text{J}_{3,34}$. Wszystkie trzy krystalizują w typie blendy cynkowej.

Panu prof. H. Hahnowi z Uniwersytetu Hohenheim dziękuję⁴ za umożliwienie wykonania tej pracy w jego Instytucie.

РЕЗЮМЕ

Получено твёрдые растворы, которых стехиометрический состав образуют следующие: Cu_5SJ_3 , $\text{Cu}_{4,8}\text{S}_{0,8}\text{J}_{3,2}$, $\text{Cu}_{4,67}\text{S}_{0,67}\text{J}_{3,34}$.

Все они кристаллизуются в структуре цинковой бленды.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden hergestellt folgende Mischkristalle Cu_5SJ_3 , $\text{Cu}_{4,8}\text{S}_{0,8}\text{J}_{3,2}$, $\text{Cu}_{4,67}\text{S}_{0,67}\text{J}_{3,34}$. Die Mischkristalle Kristallisieren in eine zinkblende Struktur.

Z przeprowadzonych badań nad układami złożonymi z faz chalkogenowych i halogenowych połączeń pierwiastków przejściowych pierwszej grupy układu okresowego wynika, że istnieje możliwość uzyskania takich związków jak tellurohalogenki złota (3) oraz seleno- i tellurohalogenki miedzi (1, 2). Celem tej pracy było uzyskanie odpowiedzi czy siarczki miedzi (I) i jodek miedzi (I) tworzą kryształy mieszane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Cu_2S uzyskano w wyniku bezpośredniej syntezy proszku miedzi z siarką sublimowaną. CuJ — zastosowano preparat firmy Merck.

$\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuJ}$: Siarczek miedzi (I) zmieszano w ilości 25,20 oraz 17% mol. z odpowiadającymi tym ilościom ilościami CuJ . Tak uzyskane trzy mieszaniny $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuJ}$ sprasowano w postać tabletek i wyżarzano je bez dostępu powietrza w piecu elektrycznym przez dwa tygodnie w temp. do 620°C . Do analizy metodą Debye'a-Scherrera zastosowano kamerę o promieniu 57,3 mm. Intensywność prążków oceniono szacunkowo.

WYNIKI I ICH INTERPRETACJA

Jak wynika z diagramu Debye'a-Scherrera (rys. 1) oraz ciężarów właściwych oznaczonych piknometrycznie i obliczonych z danych rentgenograficznych (tab. 1), siarczek miedzi (I) i jodek miedzi (I) tworzą kryształy mieszane. Te ostatnie są typu blendy cynkowej z kationami w węzłach i położeniach międzywęzłowych a anionami wyłącznie w węzłach sieci kryształu. Debyeogramy otrzymanych roztworów stałych nie wykazują prążków mogących świadczyć o ich nadstrukturze.

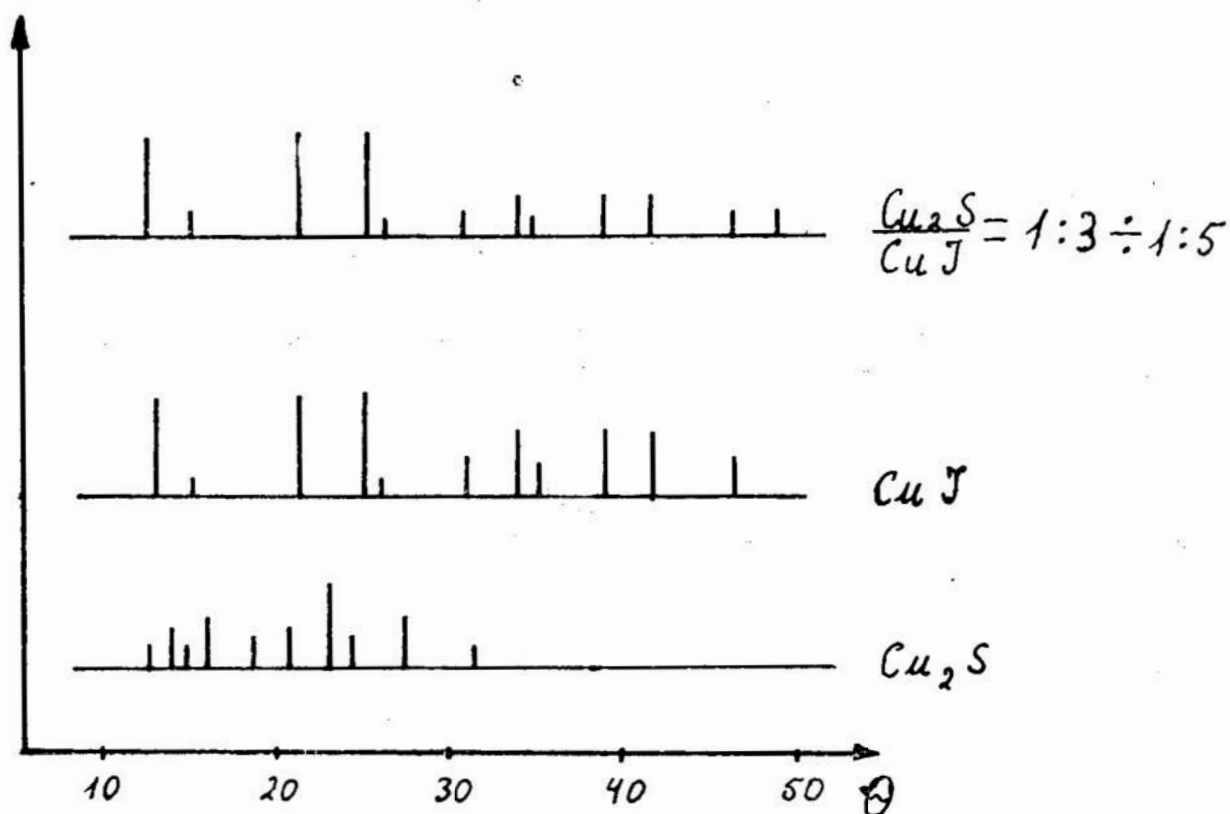


Diagram Debye'a — Scherrer'a dla układu $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuJ}$ w odniesieniu do substancji wyjściowych.

Tablica 1

DANE KRYSTALOGRAFICZNE BADANYCH ROZTWORÓW STAŁYCH

Skład stechiometryczny	Ciężar właściwy		Liczba cząst. w kom. elem.	a
	Pik.	Rtg.		
Cu_5SJ_3	5,42	5,54	1	6,05
$\text{Cu}_{4,8}\text{S}_{0,8}\text{J}_{3,2}$	5,35	5,50	1	6,05
$\text{Cu}_{4,67}\text{S}_{0,67}\text{J}_{3,34}$	5,50	5,54	1	6,05

REFERENCES

1. A. Rabenau, H. Rau, Philips Tech. Rev. 30(No4), 89, (1969).
2. A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein, Z. anorg. allg. Chem. 374(1), 43, (1970).
3. A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein, J. Less-Com. Metals 21, 395, (1970).

Zygmunt Cybulski

Zakład Chemii Fizycznej
Instytutu Inżynierii Materiałowej WSI
75 620 Koszalin

ROZTWORY STAŁE $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuBr}$

STRESZCZENIE

W wyniku wyżarzania bez dostępu powietrza mieszaniny składające się z Cu_2S w ilości 22,1% mol, 26,6% mol i 33,33% mol, oraz odpowiadających tym ilościom ilości CuBr , otrzymano nowe roztwory stałe. Skład stechiometryczny tych roztworów ustalony rentgenograficznie wyrażają następujące wzory: $\text{Cu}_4\text{S}_{0,4}\text{Br}_{2,6}$, $\text{Cu}_{3,9}\text{S}_{1,7}\text{Br}_{2,3}$, $\text{Cu}_{7,8}\text{S}_{1,8}\text{Br}_{5,2}$. Wszystkie trzy roztwory stałe krystalizują w typie blendy cynkowej.

Panu prof. dr inż. Harry Hadnowi z Uniwersytetu Hohenheim w Stuttgarcie dziękuję uprzejmie za umożliwienie mi wykonania tej pracy w kierowanym przez niego Instytucie.

РЕЗЮМЕ

В наследстве проведенных термохимических реакции в безвоздушном средстве смеси Cu_2S в количестве 22,1; 26,6; и 33,33% моль с соответствующими количествами CuBr , получено новые твёрдые растворы.

Стехиометрический состав этих растворов исследовано рентгенографически и выражено следующими формулами: $\text{Cu}_4\text{S}_{0,4}\text{Br}_{2,6}$, $\text{Cu}_{3,9}\text{S}_{1,7}\text{Br}_{2,3}$, $\text{Cu}_{7,8}\text{S}_{1,8}\text{Br}_{5,2}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung Cu_2S in Mengen von 22,1, 26,6 und 33,33 mol % und entsprechenden Mengen CuBr wurden folgende Mischkristalle erhalten: $\text{Cu}_4\text{S}_{0,4}\text{Br}_{2,6}$, $\text{Cu}_{3,9}\text{S}_{1,7}\text{Br}_{2,3}$, $\text{Cu}_{7,8}\text{S}_{1,8}\text{Br}_{5,2}$.

Die Verbindungen Kristallisieren in eine zinkblende Struktur.

Z przeprowadzanych badań nad układami złożonymi z chalcogenków metali przejściowych pierwszej grupy układu okresowego widać,

że istnieje możliwość otrzymania szeregu związków. Otrzymano tellurohalogenki złota (1) oraz seleno- i tellurohalogenki miedzi (2, 3).

Prowadzone przez G. G. Urazowa i L. A. Czelidze (4) badania nad układem $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{—Ag}_2\text{S}$, jak i prace wykonane przez A. K. Grubee'go i S. N. Flengas'a nad układem $\text{Cu}_2\text{S—CuCl}$ (5) nie doprowadziły jednak do uzyskania nowych związków w tych przypadkach. Podjęte przez nas badania nad układem $\text{Cu}_2\text{S—CuJ}$ doprowadziły do uzyskania rozтворów stałych o ściśle określonym składzie stechiometrycznym (6).

W dalszym ciągu prac nad układami złożonymi z chalcogenków i halogenków miedzi zbadano możliwość uzyskania kryształów mieszanych w układzie $\text{Cu}_2\text{S—CuBr}$.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Siarczek miedzi (Cu_2S) uzyskano analogicznie jak poprzednio (6) z pierwiastków.

Bromek miedzi (CuBr) — zastosowano preparat firmy Merck cz.d.a. $\text{Cu}_2\text{S—CuBr}$ — Siarczek miedzi (I) zmieszano w moździerzu agatowym z bromkiem miedzi (I) w stosunkach podanych w tabl. 1. Dobrze utarte składniki sprasowano w postaci tabletki. Tabletki zatopiono w rurze szklanej bez dostępu powietrza i wyżarzano przez okres i w temperaturach podanych w tab. 1. Identyfikacji jakościowej otrzymanych rozтворów stałych dokonano metodą Debye'a-Scherrera, stosując kamerę o promieniu 57,3 mm. Intensywność prążków oceniano szacunkowo. Wyniki analizy diagramu Debye'a-Scherrera przedstawiono graficznie na rys. 1. Gęstość oznaczono piknometrycznie.

WYNIKI I ICH INTERPRETACJA

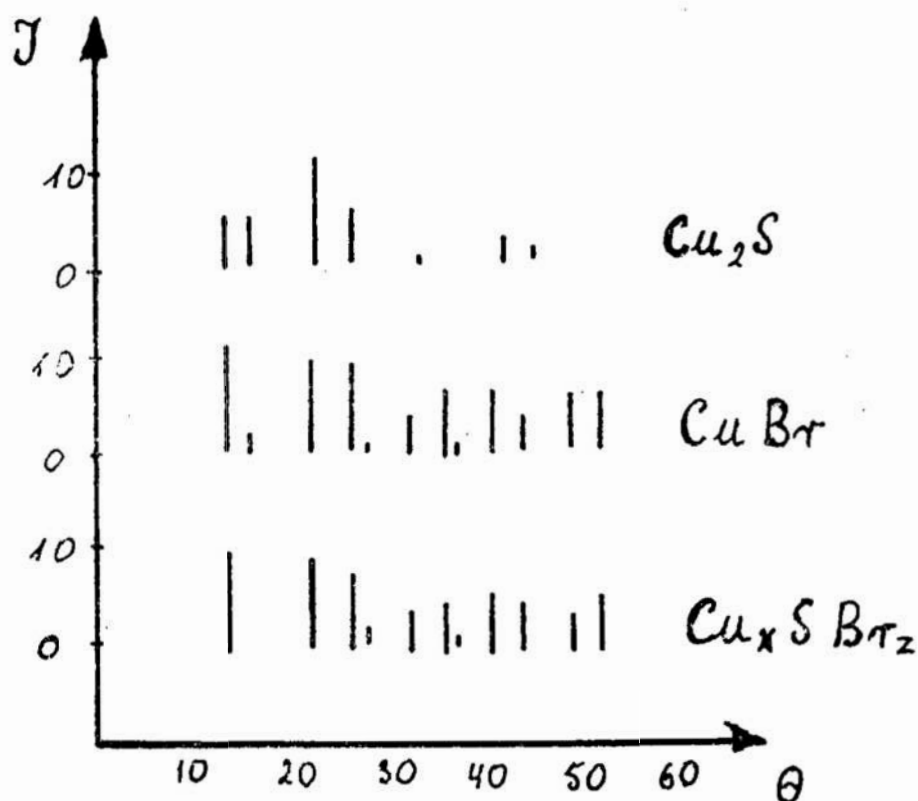
Na podstawie uzyskanych danych (tab. 1) wynika, że siarczek miedzi (I) i bromek miedzi (I) tworzą kryształy mieszane.

Otrzymane debye'ogramy trójskładnikowych kryształów mieszanych $\text{Cu}_2\text{S/CuBr}$ są identyczne z debye'ogramami CuBr (rys. 1) i nie wykazują prążków, które mogłyby świadczyć o nadstrukturze. Obliczona na tej podstawie stała sieciowa równa jest stałej sieciowej kryształu CuBr i wynosi 5,63Å. Wzory stechiometryczne z danych rentgenowskich przedstawiono w tab. 1. Niewielka różnica promieni jonowych siarczkowego (S^{2-}) i bromkowego (Br^{-1}), która wynosi 5,64%, wskazuje na możliwości wzajemnego zastępowania się tych jonów w położeniach węzłowych. (Przyjęto promienie jonowe podane przez Paulinga).

DANE FIZYKO-CHEMICZNE ROZTWORÓW STAŁYCH
Cu₂S w CuBr

Skład stechiometryczny	Barwa proszku	aA	% mol Cu ₂ S	Ciężary właściwe		Liczba cząst. w kom. element.	Tem. praż. °C	Czas praż.
				pikno-metr.	Rtg			
Cu ₄ S _{0,4} Br _{2,6}	czarny	5,63	33,33	5,26	5,04	2	870:220	6 dni
Cu _{3,9} S _{1,7} Br _{2,3}	ciemno-brązowa	5,63	26,60	5,11	5,21	2	870:220	6 dni
Cu _{7,8} S _{1,8} Br _{5,2}	ciemno-brązowa	5,63	22,10	5,30	5,23	1	870:220	6 dni

* dla przypadku położeń międzywęzłowych jonów Cu⁺¹



Kąty Θ i szacunkowo określono intensywności prążków $Cu_xS Br_z$ w porównaniu do substancji wyjściowych na podstawie rentgenogramu wg Debye'a — Scherrera.

Obliczone teoretycznie ciężary właściwe dla przypadku luk anionowych w położeniach węzłowych odbiegają znacznie od wyników doświadczalnych, co wyklucza tego typu strukturę. Natomiast gęstości wy-

znaczone piknometrycznie są w zgodności z gęstościami obliczonymi teoretycznie dla kryształu typu blendy cynkowej gdy jony miedzi zajmują obok swych naturalnych miejsc w węzłach sieci kryształu także położenia międzywęzłowe.

LITERATURA

1. A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein: Telluride halides of gold; *J. Less-Com. Metals* 21, 395, (1970).
2. A. Rabenau, H. Rau: Crystal growth and chemical synthesis under hydrothermal conditions; *Philips Technical Review* 30 (No 4), 89, (1969).
3. A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein: Über Chalkogenidhalogenide des Kupfers, *Z. anorg. allg. Chem.* 374(1), 43, (1970).
4. G. G. Urazow, L. A. Czelidze, Issledowanije wzaimnej sistjemy $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{Cl}_2 + \text{Cu}_2\text{S}$ metodami tjermiczeskogo analiza i mikrostruktury, *Akad. Nauk SSSR. Izwestia sektora Fizykochemicznego Analiza*, XIII, 265.
5. A. K. Grubee, S. N. Flengas, Electrical and structural properties of metal sulfides in chloride metss. The systems $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuCl}$ and $\text{FeS} - \text{FeCl}_2$; *J. Electrochem. Soc.* 119 (No 5), 631, (1972).
6. Z. Cybulski, Crystal mixed $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuJ}$ — *Roczniki Chemii* (w druku).

Zygmunt Cybulski

Zakład Chemii Fizycznej
Instytutu Inżynierii Materiałowej WSI
75 620 Koszalin

SYNTEZA I WSTĘPNE BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE Ag Cr Ti Se₄

STRESZCZENIE

W wyniku syntezy selenu z metalicznym srebrem, chromem i tytanem otrzymano przez wyżarzanie do temp. 1100°C Ag Cr Ti Se₄ krystalizujący w układzie heksagonalnym.

РЕЗЮМЕ

В результате проведенных термодимических реакции в безвоздушном средстве смеси Ag, Cr, Ti и Se получено соединение которого стехиометрический состав образует формула AgCrTiSe₄.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung stöchiometrischen Mengen von Ag, Cr, Ti u. Se wurde Ag, Cr, Ti, Se₄ hergestellt. Die Verbindung hat eine Hexagonalgitter mit $\frac{c}{a} = 1,84$,

Wcześniej prowadzone przez Hahna i jego współpracowników (1) badania nad syntezą i strukturą czteroskładnikowych chalcogenków 1-, 3- i 4-ro wartościowych metali nie doprowadziły do otrzymania w czystej postaci Ag Cr Ti X₄, Ag Cr Zr X₄ gdzie X = Se lub S prawdopodobnie ze względu na niewłaściwe warunki syntezy.

W wyniku ponownie podjętej pracy nad syntezą tych związków uzyskano Ag Cr Ti Se₄ w czystej postaci.

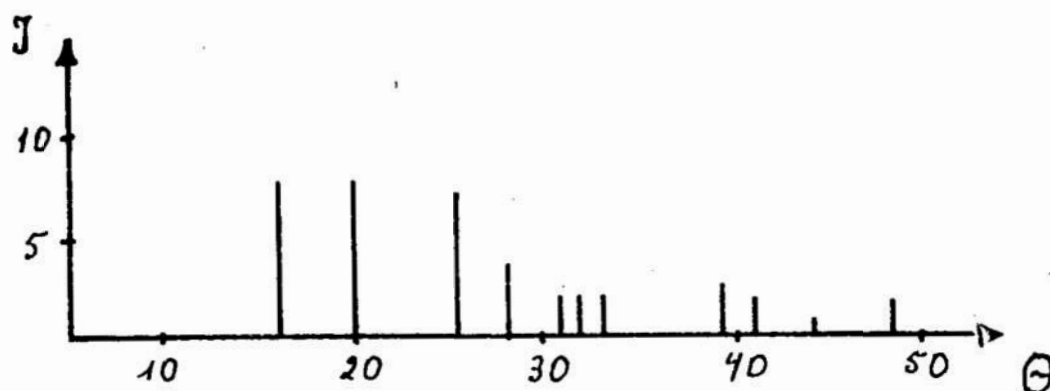
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Srebro, chrom i tytan zastosowane do syntezy były wysokiej czystości preparatami handlowymi cz.d.a. Selen jak poprzednio (1) oczyszczono przez destylację.

Stechiometryczną mieszaninę pierwiastków wyżarzano bez dostępu powietrza w ampule ze szkła kwarcowego najpierw przez 3 tygodnie w temperaturze do 500°C i uzyskaną chemicznie niejednorodną substancję roztało i dobrze wymieszano w moździerzu. Następnie sprasowano w postać tabletki i ponownie wyżarzano ale tym razem w temperaturze do 1100°C przez okres 3 miesięcy. Do badań rentgenograficznych użyto promieni $\text{Cu}_K\alpha$ i kamery o promieniu 57,3 mm. Stałe sieciowe oznaczono metodą Weissenberga i precesyjną.

WYNIKI I ICH INTERPRETACJA

W wyniku syntezy otrzymano chemicznie jednorodną polikrystaliczną substancję o barwie stalowo-szarej i ciężarze właściwym $d_4^{25} = 5,61$ i $d_R = 5,59$, krystalizującą w układzie heksagonalnym o stałych sieciowych: $a = 3,56$, $c = 6,56$ i wzorze cząsteczkowym $\text{Ag}_4 \text{Cr Ti Se}_4$.



Kąty θ i szacunkowo określone intensywności prążków dla $\text{Ag}_4 \text{Cr Ti Se}_4$ na podstawie rentgenogramu wg Debye'a — Scherrera

LITERATURA

1. G. Strick, G. Eulenberger, H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. 357(4—6), 338, 1968.

Antoni Kwiatkowski, Janina Reszka, Włodzimierz Szwej

Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Dielektryków

„ZASTOSOWANIE MIKROSKOPU SCANINGOWEGO DO BADANIA NIEKTÓRYCH DEFECTÓW MECHANICZNYCH PRZY GŁADKOŚCIOWEJ OBRÓBCE FERRYTÓW”

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań w mikroskopie scanningowym struktury powierzchni ferrytu cynkowo-niklowego. Ujawnione zostały charakterystyczne defekty na pojedynczych ziarnach po gładkościowej obróbce mechanicznej ferrytu. Wykazano wpływ pierwotnej porowatości ferrytu na chropowatość polerowanej powierzchni.

СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлено результаты исследований с помощью электронного микроскопа структуры поверхности цинк-никелевого феррита. Обнаружено характерные дефекты на единичных зернах после механической обработки поверхности феррита. Выявлено влияние первичной пористости феррита на шероховатость полированной поверхности.

SUMMARY

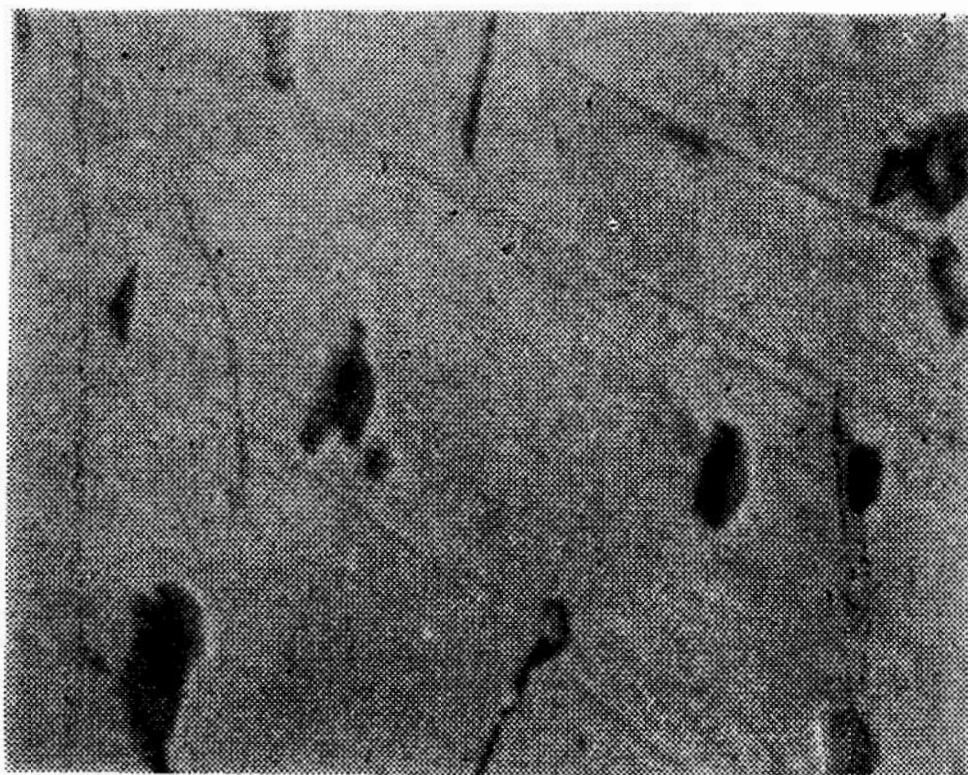
The results of the examinations of Zn-Ni ferrite surface structure in the scanning microscope were presented. After the mechanical smoothing it was revealed the characteristic defects on the single Zn-Ni ferrite grains. The influence of the Zn-Ni ferrite porosity on the surface smoothness was showed.

Rosnące wymagania niezawodności dla urządzeń elektronicznych stosowanych zwłaszcza w automatyzacji i elektronicznej technice obliczeniowej stawiają przed producentami coraz ostrzejsze wymagania w za-

kresie jednorodności i jednolitości materiałów oraz narzucają precyzyjne i delikatniejsze metody obróbki.

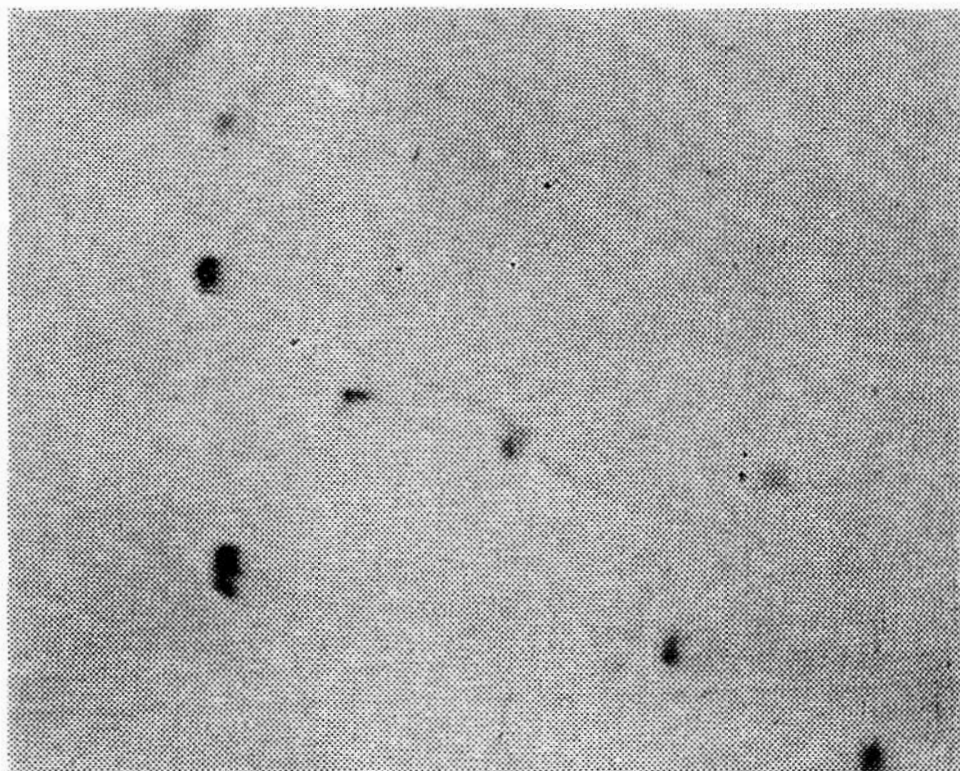
Przedmiotem badania były ferryty do obwodów magnetycznych głównie stosowanych przy zapisie magnetycznym np. na taśmach, cylindrycznych i dyskowych nośnikach zapisu. Badania objęły ferryty na etapie końcowej mechanicznej obróbki gładkościowej $\nabla 14$. Opisany ferryt posiada mikrotwardość 946 kG/mm² wg Viscat'a. Próbki do badań czyszczono w ultradźwiękach. Badania przeprowadzono za pomocą mikroskopu scaningowego JSM-S1 o zdolności rozdzielczej 250 Å i napięciu przyspieszającym 10 kV.

Badania objęły powierzchnię szlifowaną i polerowaną do chropowatości w klasie $\nabla 14$ (fot 1 i 2) i powierzchnię po wytrawieniu (fot. 3 i 4).

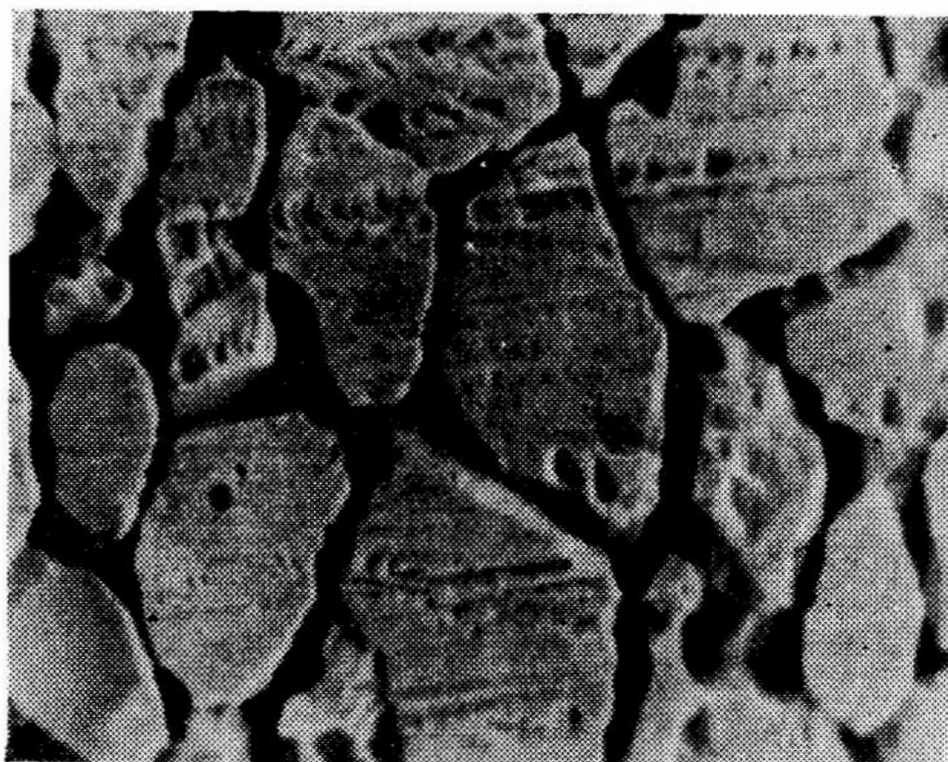


Fot. 1. Pow. $\times 1000$

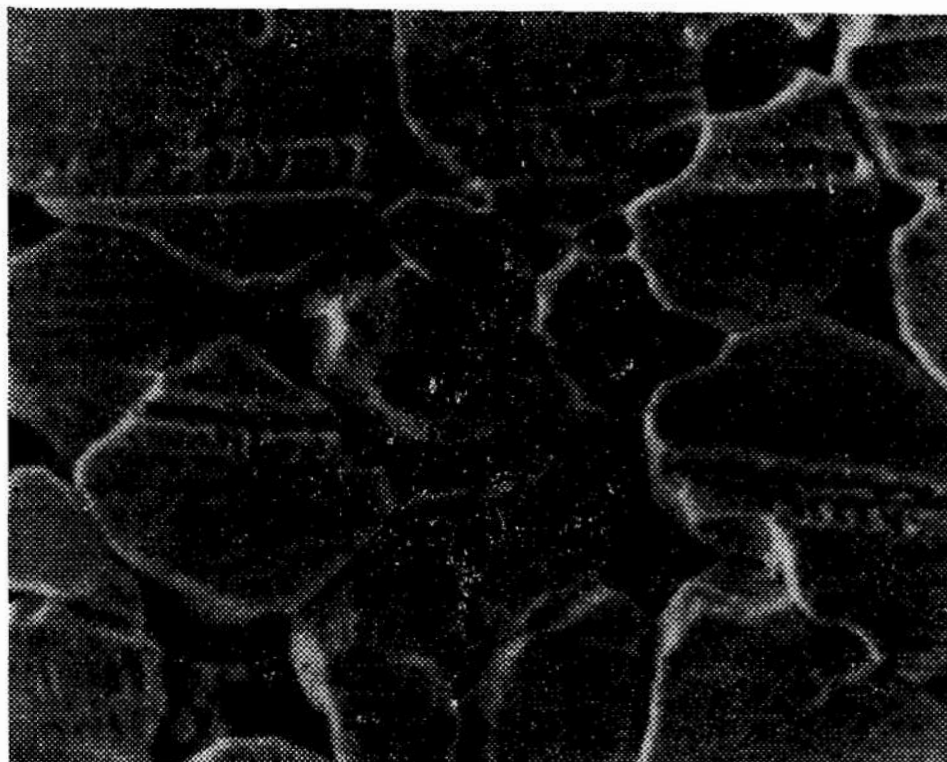
Na fot. 1 widoczne są typowe rysy po obróbce powierzchni proszkami ściernymi, otwarte pory i charakterystyczne liniowe wgłębienia — rozwarte szczeliny między ziarnami ferrytu. Na fot. 2 widać jak wpływa obecność dziur w powierzchni obrabianego ferrytu. Ziarno materiału ściernego zachaczając o krawędź dziury wbija się w powierzchnię i orze ją głęboko. Późniejsze gładzenie nie doprowadza powierzchni do pełnego wyrównania. Destrukcyjne znaczenie obszarów powierzchni jest



Fot. 2. Pow. $\times 1000$



Fot. 3. Pow. $\times 3000$



Fot. 4. Pow. $\times 3000$

szczególnie widoczna na próbce trawionej (fot. 3 i 4), które ukazują jak głęboko uszkodzone są ziarna i jak osłabiona zostaje zwartość spolerowanej powierzchni. Uszkodzone ziarna ulegają pękaniu i wykruszeniu. Niezależnie od tego same rysy stają się źródłem pyłu ferrytowego, który w czasie procesów przemagnesowania jest przyciągany np. w obszar szczeliny głowicy zmieniając jej charakterystykę zapisu i odczytu. Nagromadzone pyły obok wcześniej opisanych odprysków mogą być także przyczyną uszkodzeń nośnika magnetycznego.

Uzyskane wyniki wskazują na konieczność stosowania do obróbki mechanicznej ferrytów o minimalnej porowatości oraz obróbki ścierniej materiałami o zróżnicowanej twardości ziaren i ich wielkości.

Antoni Kwiatkowski, Janina Reszka, Włodzimierz Szwej

Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Dielektryków

„Z BADAŃ NAD POROWATOŚCIĄ FERRYTÓW CYNKOWO-NIKLOWYCH”

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono mechanizm powstawania porów i pęcherzy w ferrycie cynkowo-niklowym oraz badania porowatości ferrytu. Po trawieniu roztworem kwasu solnego powierzchni ferrytu stwierdzono pojawienie się wewnątrz porów charakterystycznych płaszczyzn. Płaszczyzny te można podporządkować wskaźnikom sieciowym typowym dla układu w którym krystalizuje badany ferryt.

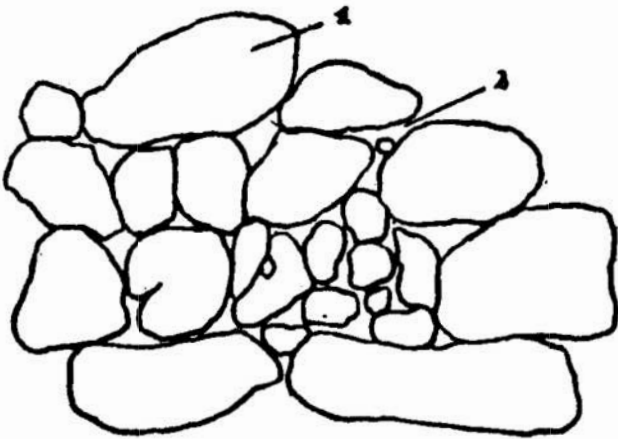
СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлено механизм возникновения пор и пупырей в цинк-никелевом феррите и исследования пористости феррита. После травления поверхности феррита раствором соляной кислоты обнаружено появление внутри пор типовых плоскостей. Плоскости эти можно проиндцировать в зависимости от кристаллографической системы в котором кристаллизуется исследованный феррит.

SUMMARY

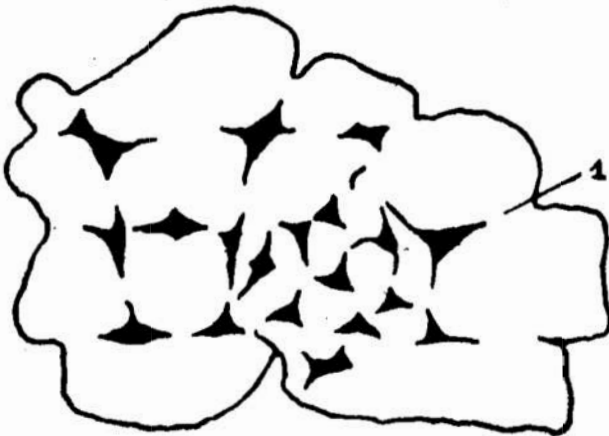
The mechanism of the arising pores and bubbles in the Zn-Ni ferrite and the results of the investigation of the Zn-Ni ferrite porosity were presented. After the etching with hydrochloric acid solution of the characteristic planes were stated. These planes have to be subordinated to the net indexes which were typical for the examined ferrite system.

W miarę zwiększania się obszaru zastosowań polikrystalicznych ferrytów stawia się im coraz wyższe wymagania w zakresie składu chemicznego, jednorodności, wielkości ziaren itp.

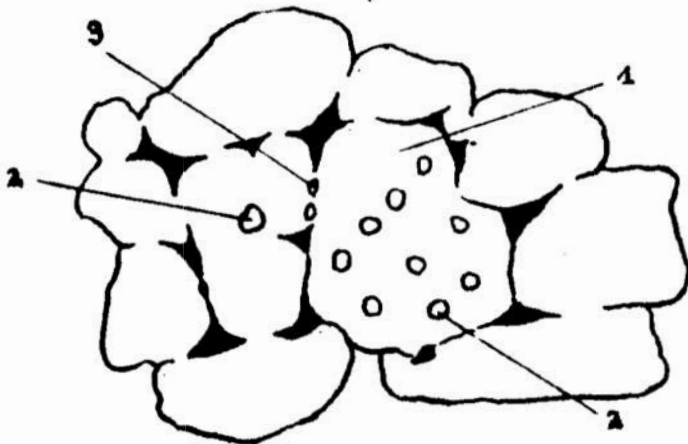


Rys. 1. Mechanizm tworzenia się por i pęcherzy w spiekającym ferrycie,

a) ułożenie ziaren po sprasowaniu:
1 — ziarna, 2 — pory,



b) struktura spieczonej masy ferrytowej:
1 — obszary dyfuzyjnego połączenia ziaren,

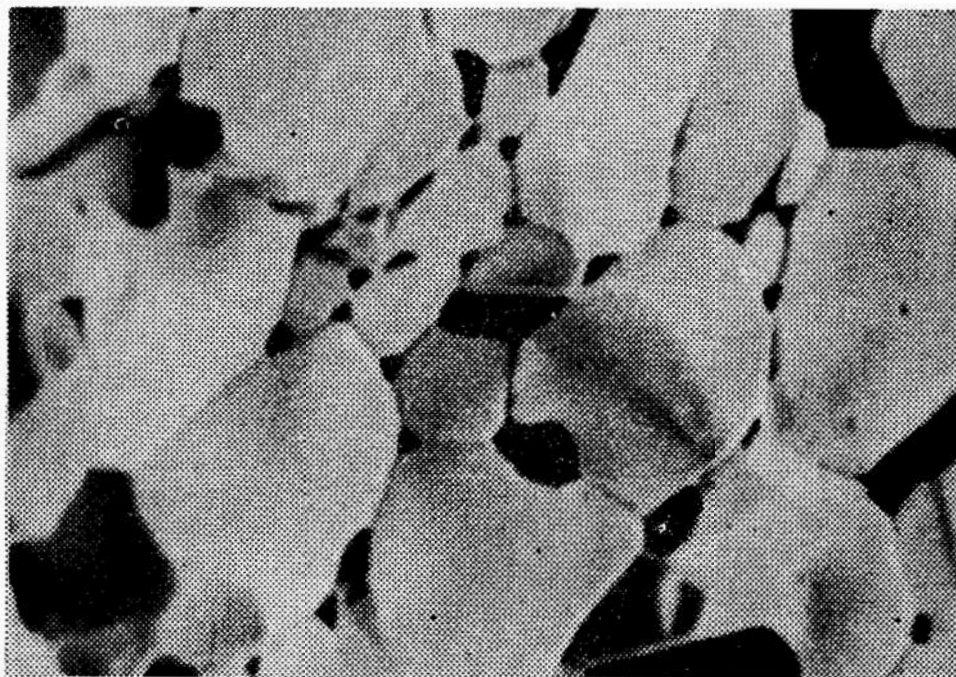


c) struktura spieczonego i termicznie zrekrystalizowanego ferrytu:
1 — ziarno utworzone w wyniku stopienia kilku ziaren, 2 — pęcherze utworzone z por, 3 — pęcherze wytworzone z gazów zdesorbowanych z powierzchni ziaren.

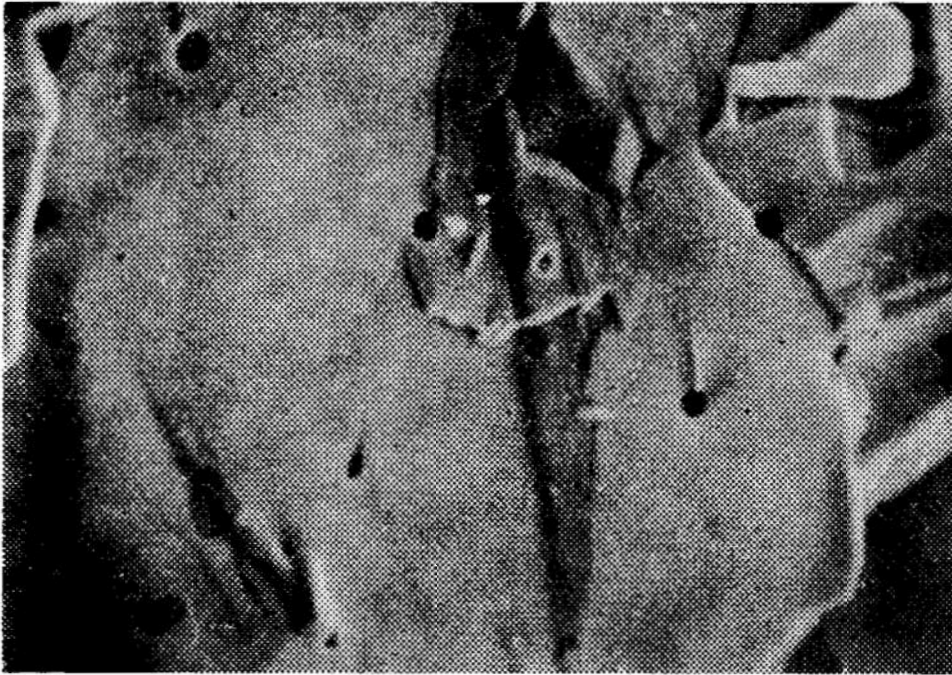
Szczególnie częstymi i szkodliwymi z punktu widzenia właściwości magnetycznych (1) i mechanicznych (2) są pory i pęcherze. Pory powstają w procesie formowania kształtek ferrytowych ze sproszkowanych tlenków. Podczas prasowania nieuniknione jest wytwarzanie się pomiędzy ziarnami wolnych przestrzeni. Ponadto na rozwiniętej powierzchni proszku zaadsorbowane są znaczne ilości gazów. W późniejszych procesach spiekania pory te ulegają zmniejszeniu — zwłaszcza podczas termicznej rekrytalizacji prowadzącej do wzrostu ziaren. Pory pierwotne, a także pęcherze tworzące się ze zdesorbowanego gazu w większości przypadków gromadzą się na granicy styku trzech—czterech ziaren i wzdłuż płaszczyzn ich rozdziału. Jeżeli jednak proces termiczny doprowadzi do stopienia się ze sobą wielu drobnych ziaren, to pory utworzą wewnątrz takiego nowego, dużego ziarna kuliste pęcherze.

Schemat tworzenia się por i pęcherzy przedstawiono na rys. 1. Tworzenie się pęcherzy wewnątrz ziarna występuje z reguły w przypadku odchylenia od reżimu wytwarzania polikrystalicznego ferrytu. Odpowiedni skład chemiczny, kształt, wielkość i gęstość ziaren tlenków wyjściowych, stosowanie atmosfer ochronnych podczas spiekania i rekrytalizacji oraz rygorystycznie przestrzegany reżim temperatury skutecznie zapobiegają tworzeniu się pęcherzy.

Na fot. 1 pokazano przełom ferrytu cynkowo niklowego, w ziarnach którego nie występują pęcherze, a tylko pory pomiędzy ziarnami. Natomiast na fot. 2 widać pęcherze tkwiące wewnątrz ziarna.

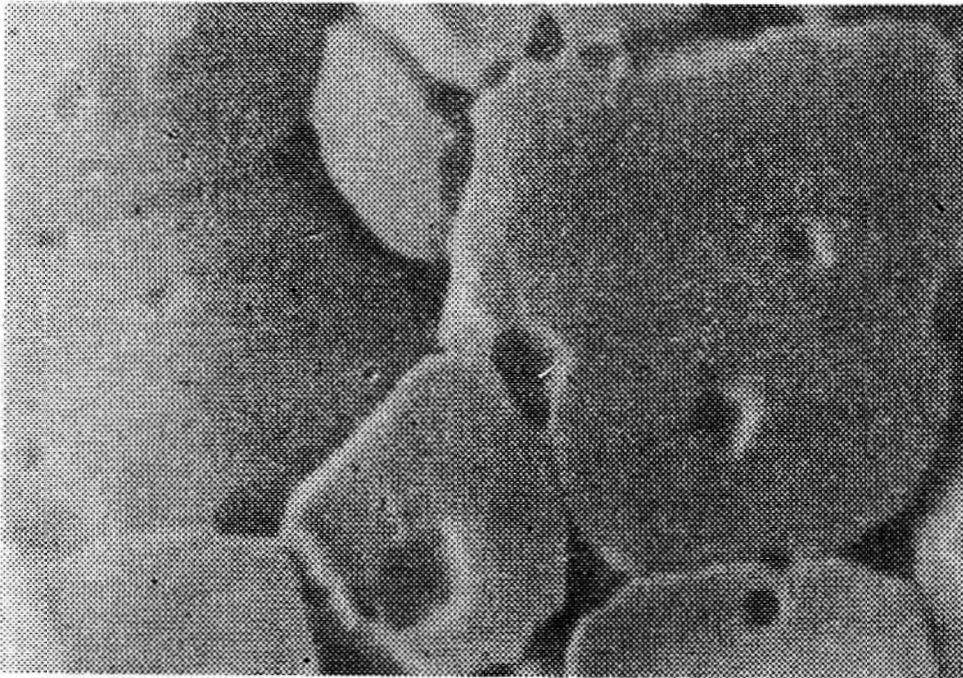


Fot. 1. Porowata, ale wolna od pęcherzy struktura polikrystalicznego ferrytu cynkowo-niklowego. Pow. $\times 3000$



*Fot. 2. Pęcherze w przelomie ziaren ferrytu cynkowo-niklowego.
Pow. $\times 3000$*

Podczas trawienia badanych ferrytów we wrzącym, stężonym kwasie solnym stwierdzono rozpuszczanie się krawędzi ziaren oraz pojawianie się wewnątrz otwartych pęcherzy płaszczyzn sieciowych charakterystycznych dla struktury krystalicznej ferrytu. Uzyskany wynik pokrywa się ze spostrzeżeniami T. Takei i współpracowników (3) o tworzeniu się



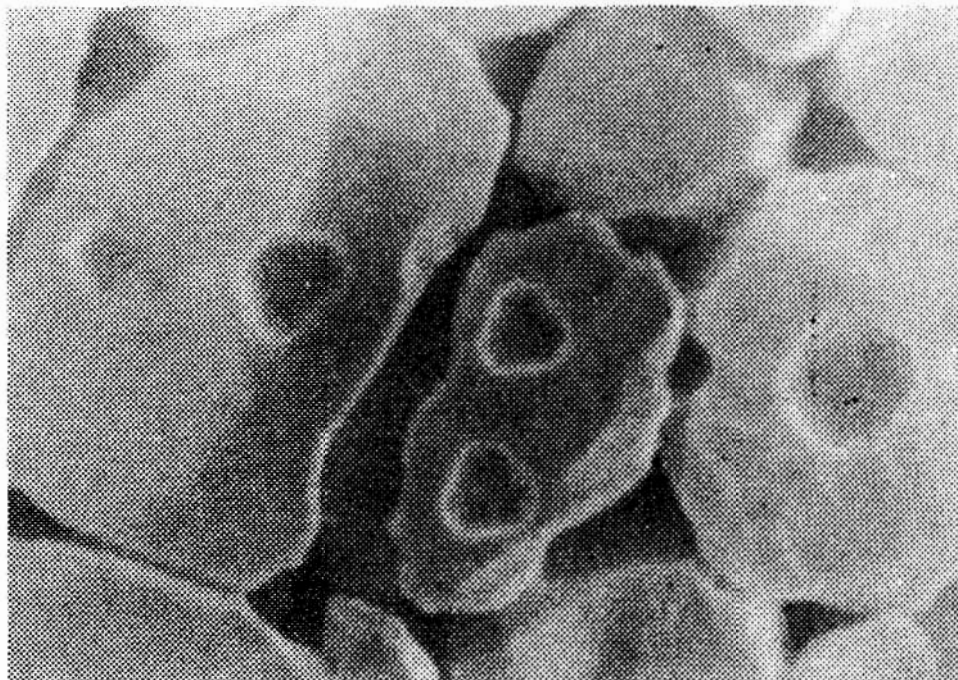
Fot. 3. Roztrawione pory z płaszczyznami sieciowymi. Pow. $\times 3000$

uprzywilejowanych płaszczyzn krystalicznych wewnątrz pęcherzy.

Ponieważ badany ferryt krystalizuje w układzie regularnym ujawniane płaszczyzny można przyporządkować wskaźnikom sieciowym:

Fot. 3 — dno wytrawionego pęcherza stanowi płaszczyzna sieciowa [100], a ściany boczne — płaszczyzny {110} i {111},

Fot. 4 — dno wytrawionego pęcherza stanowi płaszczyzna {111}, a ściany boczne — płaszczyzny {100} i {110}.



Fot. 4. Roztrawione pory z płaszczyznami sieciowymi. Pow. $\times 3000$

Uzyskane wyniki badań pozwalają na określenie stopnia uporządkowania ziaren w masie ferrytu i ujawnienie mikropęcherzy występujących w pojedynczych ziarnach, co rekomenduje metodę badań w mikroskopie scanningowym, obok badań rentgenograficznych, do szybszej identyfikacji struktury materiałów polikrystalicznych.

LITERATURA

1. Ross E., Magnetic properties and mikrostructure of high permeability MnZn ferrites. 14H21 Proc. ICF 1970.
2. Kwiatkowski A., Reszka J., Zastosowanie mikroskopu scanningowego do badania niektórych defektów mechanicznych przy obróbce gładkościowej ferrytów. Zeszyty Naukowe, WSIInż. w Koszalinie 1/2/76, str. 14, 1976.
3. Takei T., Yoshida T., Yamaguchi T., Yodogawa T., Okamoto A., Hihiya T. and Kamoshita M., Behavior of pores in the sintering of ferrites. 6.A.2.4. Proc. ICF 1970.

Antoni Kwiatkowski, Daniela Herman, Kazimierz Reszka

Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Dielektryków

TWORZYWO SZKLANOCERAMICZNE DO ZASTOSOWAŃ W ELEKTRONICE

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań składu chemicznego i fazowego tworzywa szklanoceramicznego (Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO). Zbadano własności elektryczne, mechaniczne i cieplne.

СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлено результаты исследования химического и фазового состава стеклокерамики (Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO). Исследовано электрические, механические и тепловые свойства.

SUMMARY

Results of examinations of the chemical and phase composition of the (Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO) glass — ceramic substance were presented. The mechanical, electrical and thermal properties of its were tested and presented.

Tworzywa szklanoceramiczne stanowią grupę nowoczesnych materiałów kompozytowych, a ich skład chemiczny, fazowy oraz właściwości mechaniczne, elektryczne, cieplne i chemiczne są przedmiotem badań ośrodków inżynierii materiałowej w różnych krajach. Z natury fizycznej i chemicznej wynika, że są to tworzywa heterofazowe, w skład których wchodzi następujące fazy:

— krystaliczna, którą mogą reprezentować tlenki, azotki, węgliki, krzemki, borki itp. stanowiące fazę rozproszoną;

- bezpostaciowa, szklista, spełniająca rolę fazy rozpraszającej;
- gazowa, występująca w postaci por uwieczonych w masie szklanej lub na granicy fazy ceramicznej i szklanej.

Charakterystyczną cechą szkłoceramów, przy odpowiednim doborze składników, warunków formowania i spiekania, jest zdolność do tworzenia szkieletu, zbudowanego z ciasno ułożonych ziaren tworzywa ceramicznego wypełnionego fazą szklaną. Warunkiem uzyskania takiego tworzywa jest dobra zwilżalność ziarna ceramicznego przez stopione szkło. W optymalnym przypadku materiał ceramiki powinien rozpuszczać się częściowo w szkłe. W dostępnej literaturze najczęściej opisywane są badania nad wytworzeniem i właściwościami tworzyw szklano-ceramicznych w których jako fazę ceramiczną zastosowano tlenek glinu. Ze względu na przeznaczenie niektórych tworzyw szklano-ceramicznych dla elektroniki, do ich wytworzenia używane są szkła mające już zastosowanie w przemyśle elektronicznym.

Przedmiotem badań było tworzywo szklano-ceramiczne o symbolu X₁, z którego wytworzono element dla urządzenia elektronicznego.

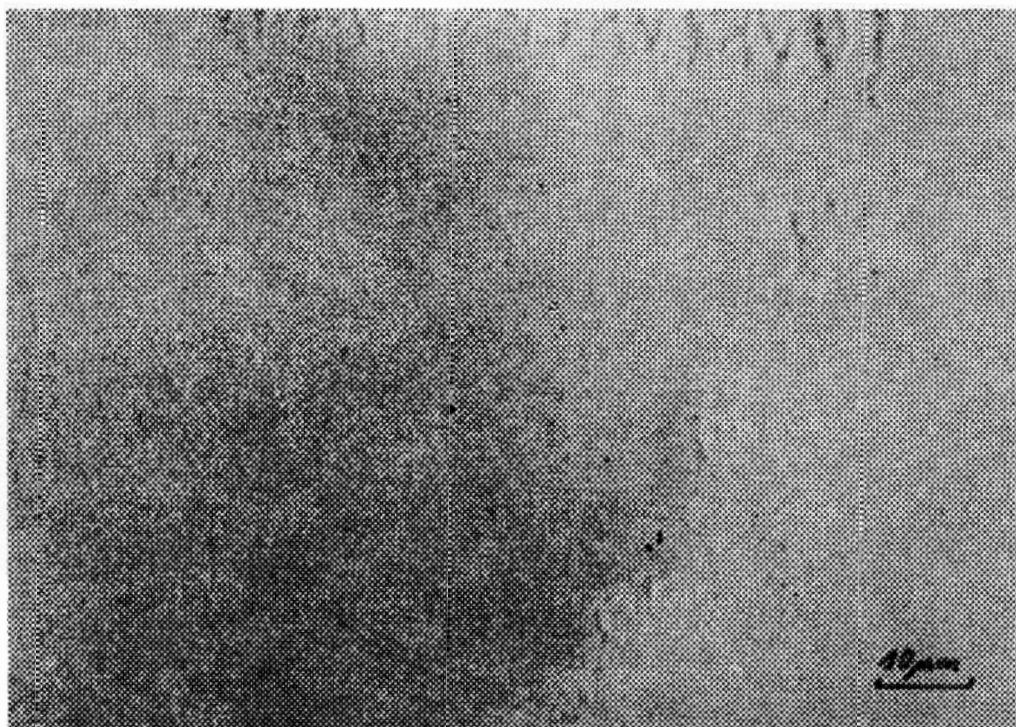
Zakres badań obejmował pomiary:

- 1) twardości;
- 2) gęstości;
- 3) chropowatości powierzchni roboczej;
- 4) morfologii powierzchni przełomów w mikroskopie scaningowym;
- 5) cieplnego współczynnika rozszerzalności liniowej;
- 6) temperatury topnienia.

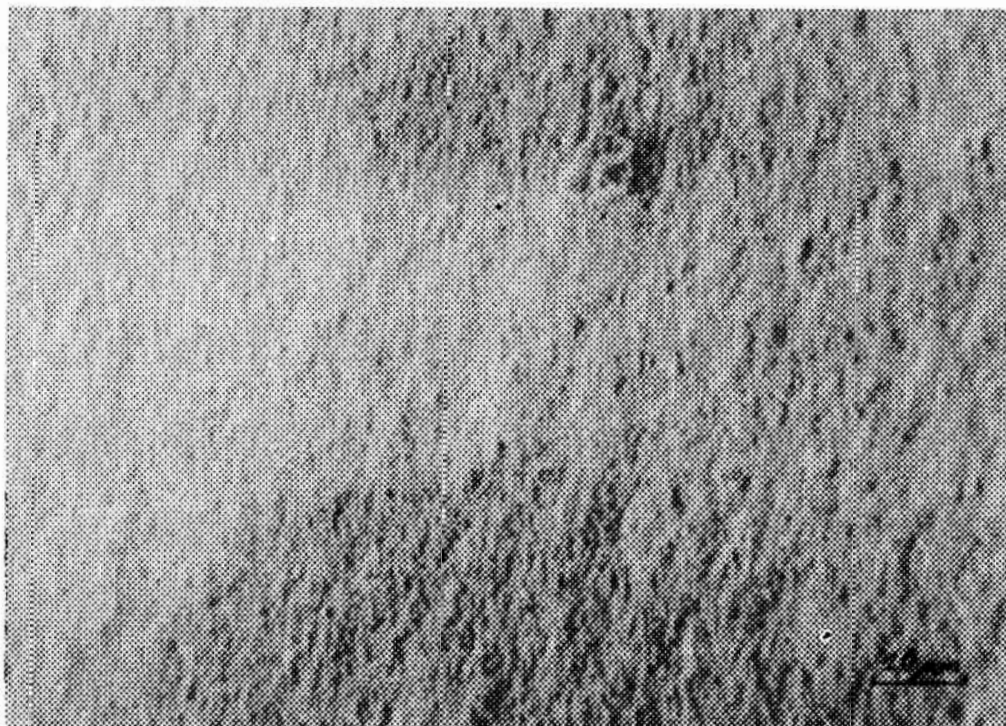
Fot. 1 i 2 przedstawiają odpowiednio powierzchnię wygładzoną i nie wygładzoną badanego tworzywa. Potwierdzają to obserwacje w mikroskopie scaningowym powierzchni przełomu w stanie pierwotnym (Fot. 3) i tej samej powierzchni wytrawionej (Fot. 4).

Analiza rentgenograficzna (Fot. 5) wypreparowanej fazy ceramicznej wykazała, że jest to korund z domieszką SiO₂. Z badań przeprowadzonych na mikrosondzie wynika, że powierzchnia tworzywa jest jednorodna, zarówno pod względem rozkładu Si, jak i pod względem rozkładu Al. (Fot. 6, 7, 8, 9). Iglasty kształt ziaren korundu (Fot. 4) nadaje tworzywu większą odporność mechaniczną. Stąd stosunkowo duża jego twardość. W przeliczeniu na skalę Rockwella twardość HRC = 50 kG/mm². Gęstość badanego tworzywa wynosi 2,512 g/cm³, a jego oporność skrośną jest większa niż 10¹³Ω cm.

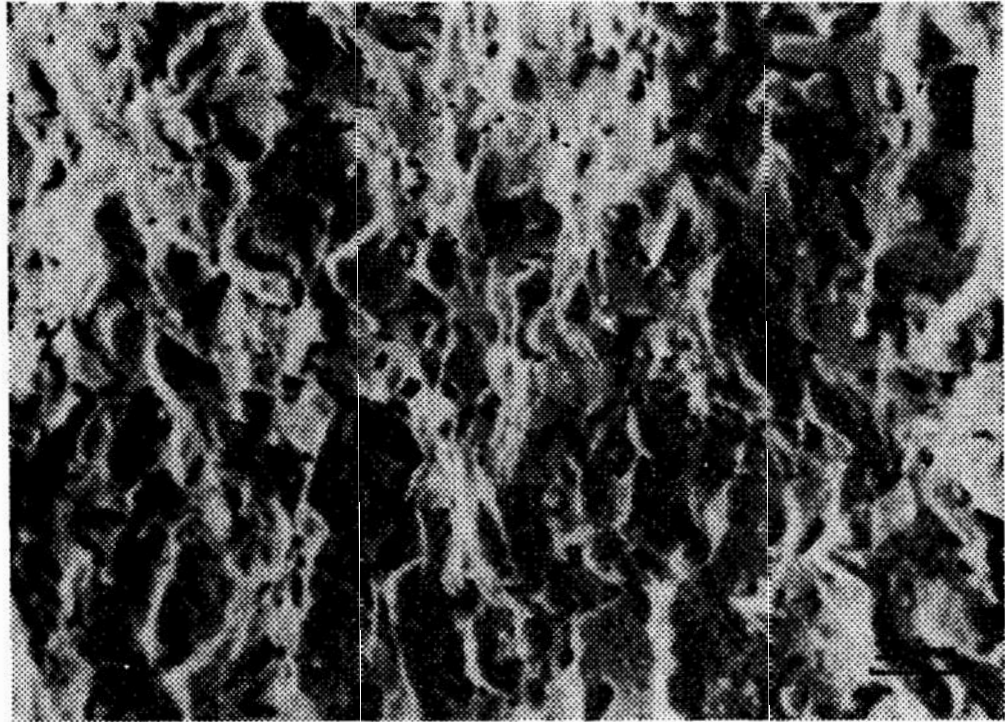
Z przeprowadzonych badań dylatometrycznych wynika, że tworzywo charakteryzuje się bardzo stabilnym współczynnikiem rozszerzalności termicznej do temperatury 480°C — Rys. 1. Biorąc za podstawę wygląd przełomu nietrawionego (Fot. 3) i wygląd przełomu trawione-



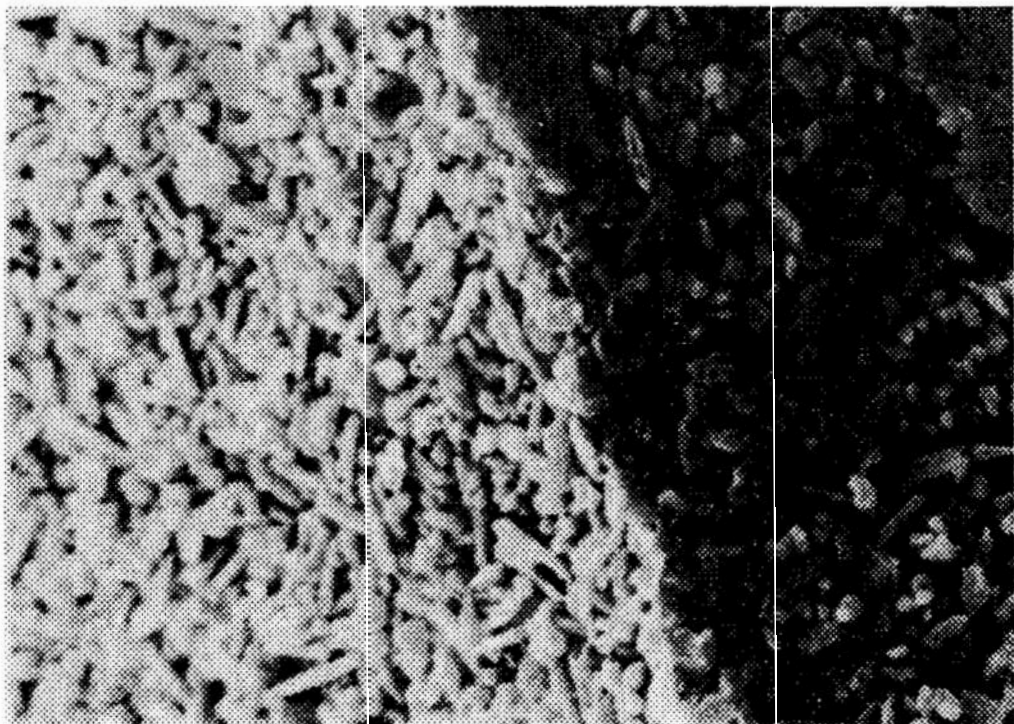
*Fot. 1. Powierzchnia wygładzona kształtki szklanoceramicznej.
Pow. $\times 1000$*



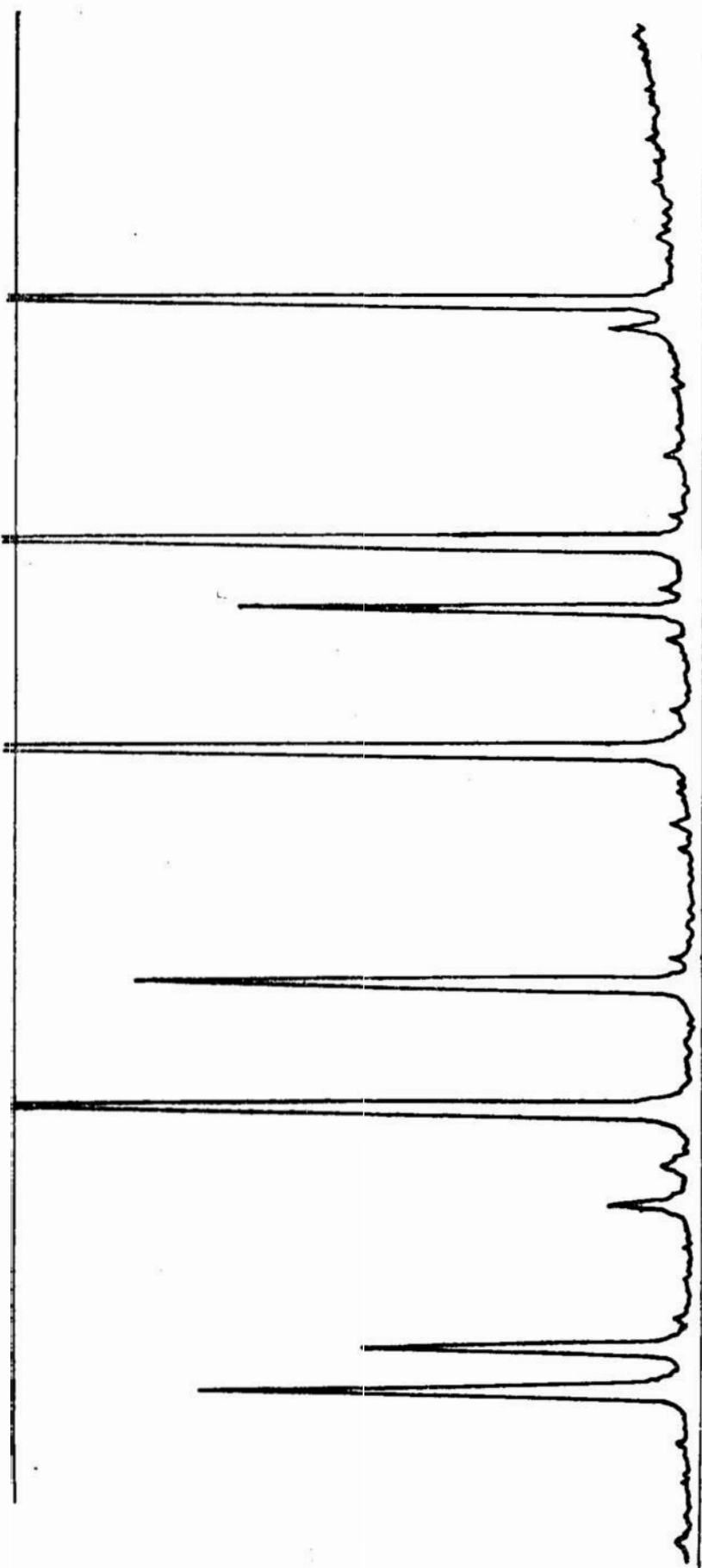
*Fot. 2. Powierzchnia nie wygładzona tej samej kształtki. Pow.
 $\times 1000$*



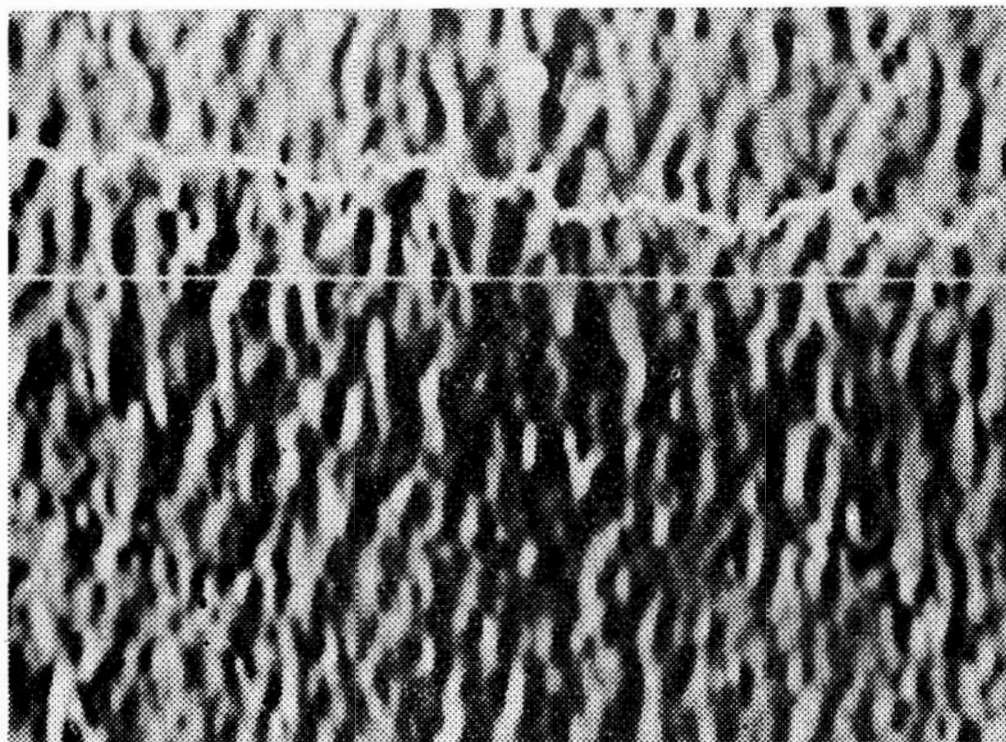
Fot. 3. Przelom nietrawiony. Pow. $\times 3000$



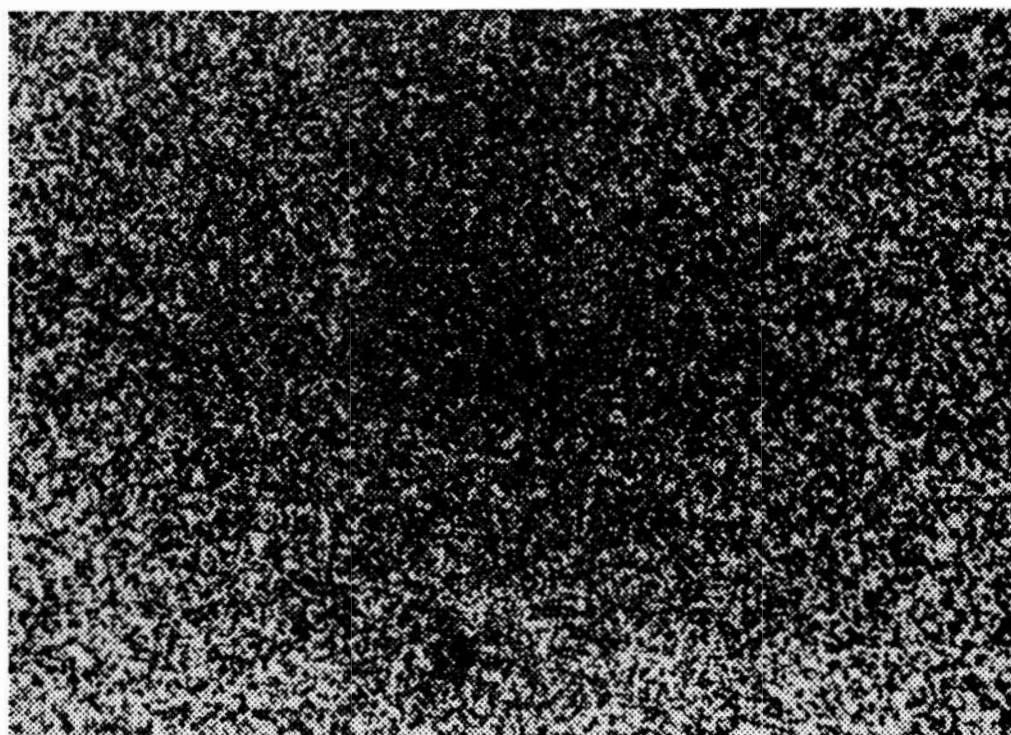
Fot. 4. Przelom i powierzchnia trawione w temp. 20°C przez 10 min w stęż. HF. Pow. $\times 3000$



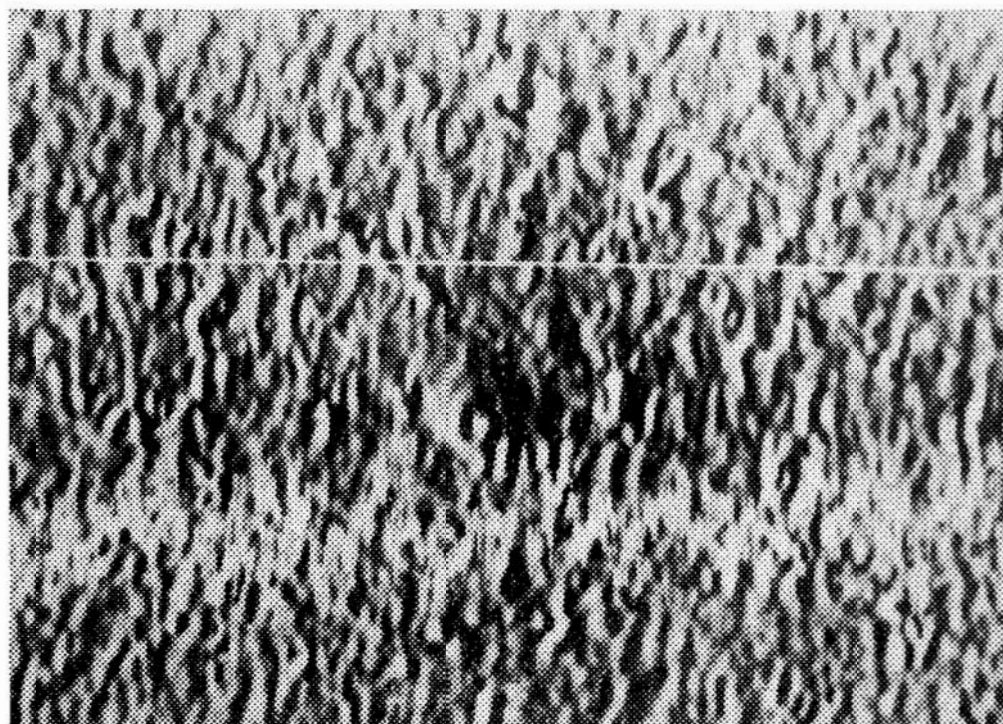
Fot. 5. Rentgenogram fazy ceramicznej wypreparowanej z badanego tworzywa szklano-ceramicznego. Fazę zidentyfikowano jako korund ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$)



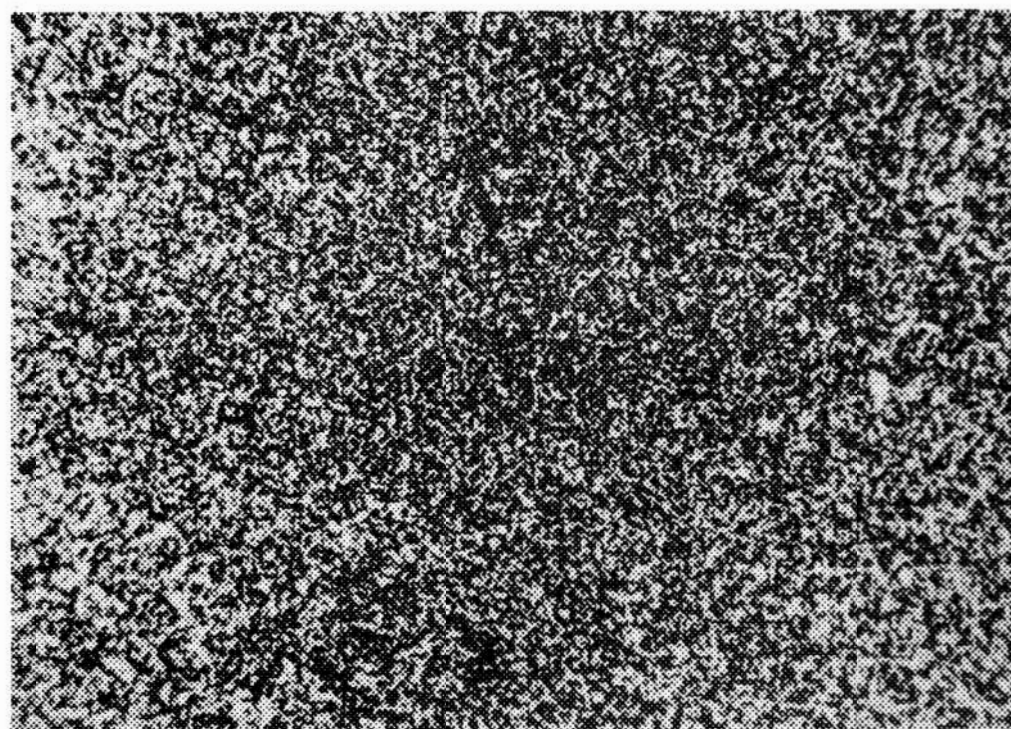
Fot. 6. Pow. $\times 1000$. Elektrony odbite, topografia + rozkład Si wzdłuż linii.



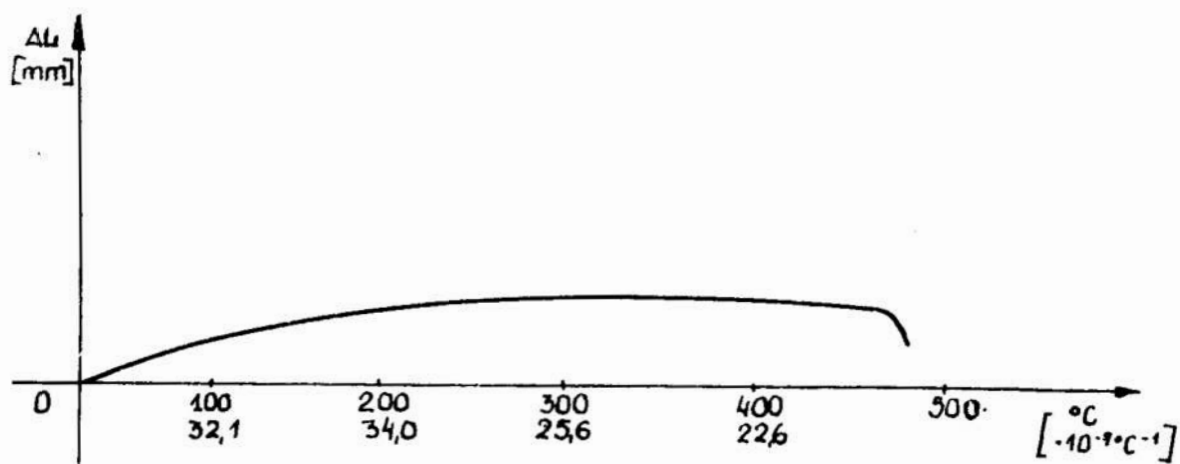
Fot. 7. Pow. $\times 1000$. Rozkład powierzchniowy Si.



*Fot. 8. Pow. $\times 1000$. Elektrony odbite, topografia + rozkład Al
wzdłuż linii.*

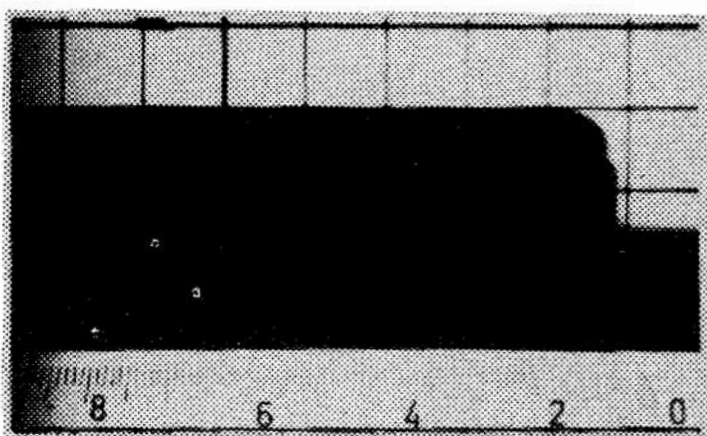


Fot. 9. Pow. $\times 1000$. Rozkład powierzchniowy Al.

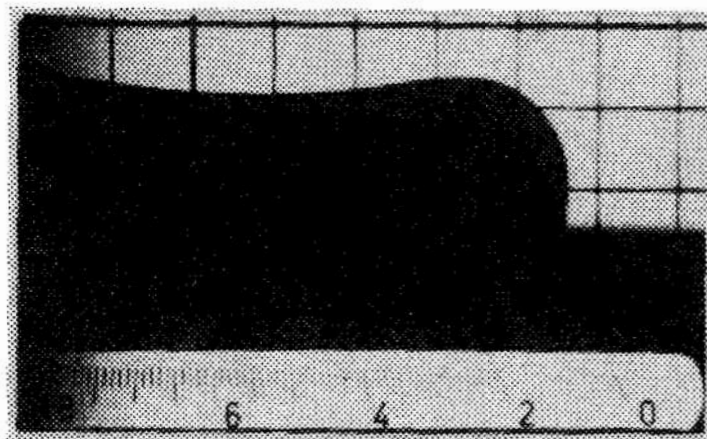


Rys. 1. Dylatogram tworzywa szklanoceramicznego.

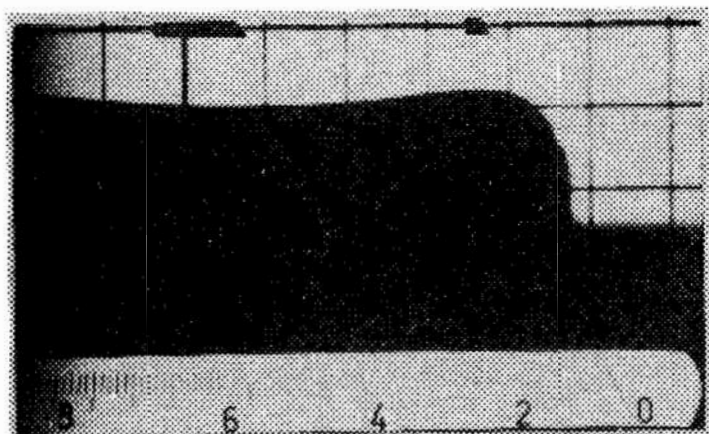
go (Fot. 4), można przyjąć, że podczas badania w temperaturze 480°C ulega nadtopieniu faza szklista powodując zmianę w objętości próbki, która rejestrowana jest na dylatogramie, jako różnica długości badanego preparatu.



Fot. 10. Temp. 890°C .



Fot. 11. Temp. 900°C .



Fot. 12. Temp. 910°C.

Jak wykazały badania w mikroskopie wysokotemperaturowym (Fot. 10, 11, 12) temperatura nadtapiania tworzywa wynosi 900°C. Temperatura ta jest wynikiem dużego udziału procentowego Al_2O_3 w stosunku do fazy szklistej.

Z przeprowadzonych badań wynika, że formowanie skomplikowanego kształtu elementu szklanoceramicznego, łącznie z uzyskaniem idealnie gładkiej powierzchni roboczej, możliwe jest do przeprowadzenia w jednym procesie prasowania. Wyeliminowanie procesu mechanicznego gładzenia powierzchni, np. elementów podłożowych detali współpracujących w styku z gładkimi powierzchniami w sposób istotny upraszcza ich produkcję i obniża koszty wytwarzania.

Antoni Kwiatkowski, Stanisława Rodziewicz-Rzepa

Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Dielektryków

Z ZADAŃ NAD ZMIANAMI MORFOLOGICZNYMI TWORZYWA WYSOKOGLINOWEGO WYWOŁANYCH OBRÓBKĄ TERMICZNĄ

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań w mikroskopie scanningowym morfologii powierzchni spieków ceramicznych wysokokorundowych. Pokazano mechanizm inicjacji rekrytalizacji pojedynczych ziaren w spieku.

ABSTRACT

The scanning microscope examinations of the surface morphology of the sintering ceramic stuff with the high contents of alumina were presented. The mechanism of the initiation of the crystallization and also the mechanism of the grain recrystallization of this ceramic stuff were presented.

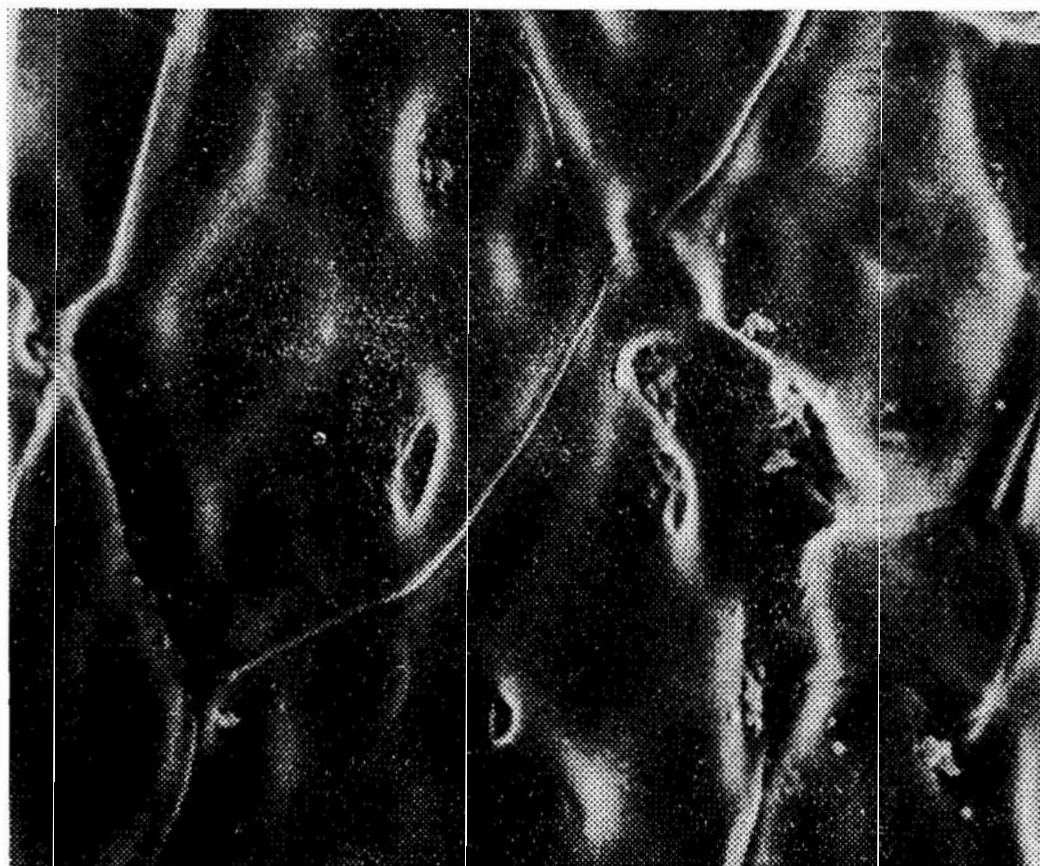
СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлены результаты исследований морфологии поверхности керамических изделий с большим содержанием корунда проведённых с помощью электронного сканинг — микроскопа. Показан механизм начала рекристаллизации единичных зёрен в керамике.

Wśród wielu rodzajów ceramiki dla elektroniki szczególnie korzystnie wyróżniają się tworzywa wytwarzane na podstawie tlenku glinu. W ostatnich latach duże zainteresowanie wzbudza polikrystaliczne tworzywo o nazwie lukaloks lub polikor (1). Tworzywo to wykazuje szereg korzystnych właściwości elektrycznych, mechanicznych i optycznych bliskich właściwościom monokryształu korundu ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) (2). Zdolność do przepuszczania znacznych ilości światła pozwala na jego zastosowanie w promiennikach świetlnych i urządzeniach optoelektronicznych. Czynnikiem ograniczającym pełną przepuszczalność światła są zanieczy-

szczenia i drobne pęcherze tkwiące wewnątrz ziaren (3). Prace badawcze zmierzające do uzyskania całkowicie przezroczystego tworzywa wykazały, że obecność pęcherzy zależy od reżimu procesu technologicznego, a przede wszystkim od szybkości wzrostu kryształów w tworzywie.

Jednym ze skutecznych sposobów sterowania szybkością krystalizacji (i rekrytalizacji) tworzywa tego typu jest wprowadzenie określonych,



Fot. 1. Powierzchnia badanego tworzywa z uwidoczniionymi granicami ziaren, oraz charakterystycznymi pęcherzami, zapadniętymi lub pękniętymi. Próbkę przygotowano przez napylenie złotem. Powiększenie $\times 1000$

niewielkich ilości domieszek np. MgO w ilości 0,3% wag. w stosunku do podstawowej masy Al_2O_3 . W próżni rozpuszczalność MgO w korundzie wynosi w temperaturze 1730°C $6,8 \cdot 10^{-4}\%$, a w 1830°C $14 \cdot 10^{-4}\%$ (4). Przy tak małej rozpuszczalności MgO nie może zmieniać parametrów sieci krystalicznej Al_2O_3 . Badania rentgenograficzne wykazały, że MgO wydziela się przy granicach ziaren korundu zmniejszając szybkość ich wzrostu i przybliżając zewnętrzną formę tworzącego się kryształu do izometrycznej. Ponadto istotny wpływ na wytwarzanie tworzywa wy-



Fot. 2. Powiększony fragment z Fot. 1 z przedstawionym pękniętym pęcherzem. Na krawędzi pęcherza widoczne charakterystyczne schodkowe płaszczyzny zapoczątkowujące proces rekrytalizacji ziarna. Próbkę przygotowano przez napylenie złotem. Powiększenie $\times 3000$

wiera reżim obróbki termicznej i środowisko gazowe w którym prowadzony jest proces spiekania. Temperatura końcowa obróbki termicznej tworzywa tego typu waha się w granicach 1800° — 1900°C . Obserwacje w mikroskopie scanningowym JSM S-1 powierzchni próbek wykonanych z tworzywa zawierającego ponad 99,7% Al_2O_3 wykazały występowanie, w ziarnach jednego lub więcej pęcherzy, których czasze wystawały nad powierzchnię ziarna (Fot. 1). Według Coblego (5) świadczy to o gwałtownym wzroście ziaren w ostatnim stadium spiekania.

Badania mikroskopowe prowadzone na próbkach tworzywa polikor, po obróbce termicznej w temperaturze 1850°C wykazały pękanie pęche-



Fot. 3. Powierzchnia ziarna po obróbce termicznej w temp. 1900°C w której zapoczątkowany został wcześniej proces rekrytalizacji. W temperaturze tej rekrytalizacja objęła całe ziarno i zatrzymana została na granicy z sąsiednim ziarnem. Powiększenie $\times 1000$

rzy i zapadanie się czasz (Fot. 2). Na ściankach pozostałych fragmentów większości pęcherzy zaobserwowano tworzenie się charakterystycznych struktur schodkowych (Fot. 3), świadczących o zapoczątkowaniu procesu rekrytalizacji ziarna wokół pęcherza. W próbkach spiekanych w temperaturze 1850°C do 1900°C, obserwowano ogarnianie całego ziarna przez warstwicowy układ płaszczyzn (Fot. 4). Proces ten ulega zahamowaniu na granicy ziaren, przy czym czynnikiem hamującym jest bariera wprowadzonego MgO i zanieczyszczeń przesuwiająca się przed frontem krytalizacji i ku granicy międzyziarnowej. Podobne zjawisko obserwowano przy obróbce termicznej sitali i innych tworzyw o dużej zawartości



Fot. 4. Powierzchnia zrekrystalizowanego ziarna. Powiększony fragment z Fot. 3. Próbkę przygotowano przez napylenie złotem jak w p. 1, 2, 3. Powiększenie $\times 3000$

Al_2O_3 . Proces wysokotemperaturowego wygrzewania uformowanego wyrobu sprzyja wyeliminowaniu z tworzywa pęcherzy zgromadzonych w obszarze przypowierzchniowym, oraz ujednorodnia przez rekrytalizację strukturę dużej ilości ziaren.

LITERATURA

1. A. C. Biereżnoj. „Sitały i fotositały” izd. Masinostrojenije Moskwa 1966 r.
2. T. Gibas. „Korund i jego zastosowanie w przemyśle”. Wydawnictwo „Śląsk” Katowice 1971 r.

-
3. U. B. Masiowskaja, T. K. Kirilow, T. Michajłowa. „Nowaja małoporistaja korundowaja kieramika”. Elektronnaja mechanika Seria 5 Radiodetali 1972 wypusk 1/26.
 4. R. L. Coble, S. K. Roy. „Journal of the American Ceramic Society” 1968, nr 1—6.
 5. R. L. Coble. „Intermediate and final state diffusion models”. Journal of Applied Physics nr 5 s. 767.

Janina Reszka, Kazimierz Reszka

Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Dielektryków

„ZASTOSOWANIE MIKROSKOPU SCANINGOWEGO DO IDENTYFIKACJI KOAGULACYJNEGO MECHANIZMU TWORZENIA SIĘ WARSTW CIENKICH”

STRESZCZENIE

Przedstawiono zastosowanie mikroskopu scanningowego JSM-S1 do obserwacji warstw cienkich SnO₂, Al₂O₃, PbS i ZnS. Ujawniono koagulacyjny mechanizm tworzenia się warstw aktywnych. Mechanizm ten uzależniony jest od aktywności powierzchni.

СОДЕРЖАНИЕ

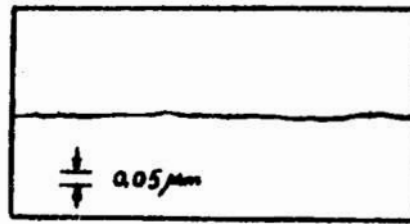
В статье представлено применение электронного растрового микроскопа JSM-S1 для наблюдений тонких плёнок SnO₂, Al₂O₃, PbS, ZnS. Обнаружено коагуляционный механизм образования активных плёнок. Механизм этот зависит от активности поверхности.

SUMMARY

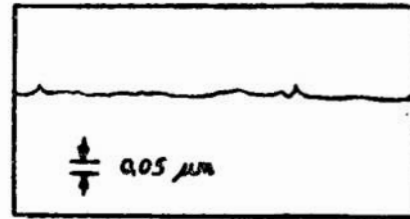
The results of the observations of the SnO₂, Al₂O₃, PbS, ZnS thin films in the JSM-S1 scanning microscope were presented. It enabled the coagulation formation of the active films statement. This mechanism is depend from the kind and activity of the surface.

Optymalizacja procesów technologicznych i prac badawczych w dziedzinie wytwarzania elementów czynnych cienkowarstwowych uzależniona jest przede wszystkim od doboru podłoża i metod pomiarowo-kontrolnych parametrów w trakcie tworzenia warstwy jak również po zakończeniu operacji formowania i starzenia.

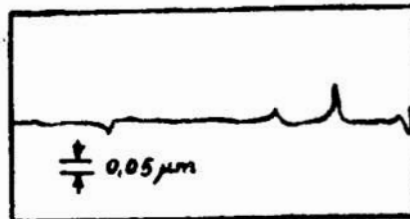
Rys. 1. Polerowane szkło boroalumino-borosilikatowe „Corning 7059”



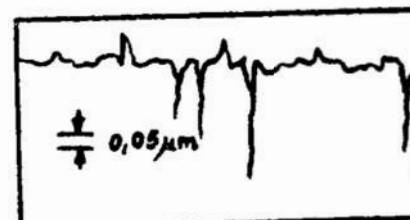
Rys. 2. Polerowany szafir syntetyczny (Al_2O_3)



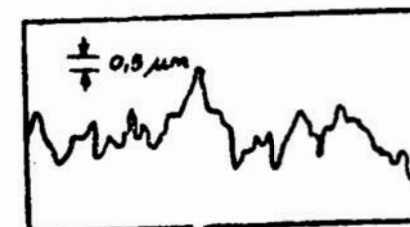
Rys. 3. Polerowane szkło alumino-silikatowe „Corning 1715”



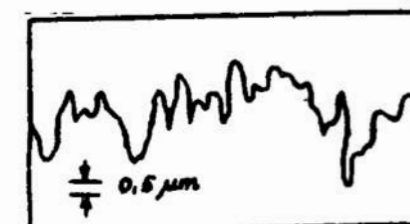
Rys. 4. Polerowany fotositall



Rys. 5. Nieobrobione szkło boroalumino-borosilikatowe „Corning 7059”



Rys. 6. Przełom naturalny ceramiki (99,5% Al_2O_3) „Alsimag 772”



Dotychczas stosowane metody badań rozwijały się głównie w sferze własności elektrycznych. Badania w oparciu o własności optyczne warstw tylko częściowo dają informacje na temat prawidłowości przeprowadzonych procesów.

Na rys. 1—6 przedstawiono profilogramy niektórych najczęściej stosowanych podłoży do układów cienkowarstwowych. [1], [2], [3]

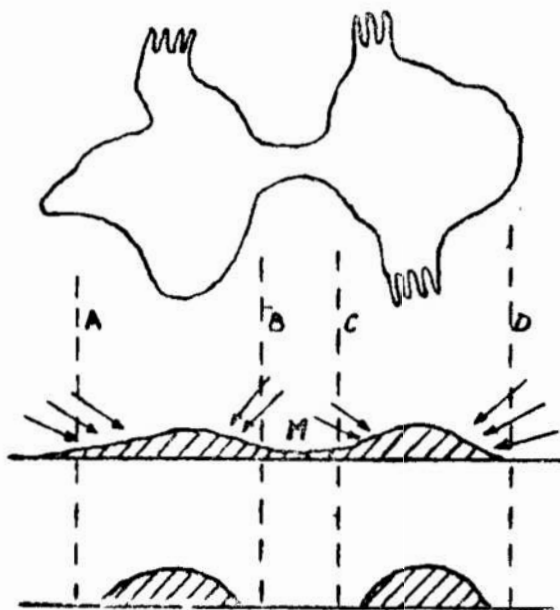
Przy tworzeniu się warstwy z fazy gazowej istotnym czynnikiem jest adsorpcja gazu (pary związku) na powierzchni jak również zwilżalność powierzchni przez skondensowaną parę nanoszonego związku.

Ilość substancji zaadsorbowanej (następnie skroplonej) wiąże się z nadmiarem powierzchniowym Γ . [4]

Równanie Gibbsa w formie przekształconej:

$$\Pi = \gamma_s - \gamma = \frac{RT}{V^0} \int_{\Sigma_0}^{\Sigma} q \, d \ln p$$

ujmuje potencjał termodynamiczny (lub napięcie powierzchniowe) czystej powierzchni ciała stałego w funkcji pola powierzchni właściwej Σ . Wraz ze wzrostem powierzchni właściwej rośnie aktywne oddziaływanie na nią otaczającego środowiska. Miejsca o dużym rozwinięciu powierzchniowym stają się ośrodkami kondensacji atomów lub cząstek zarówno dla fazy gazowej jak i ciekłej. W miarę trwania procesu następuje rozrost miejsca kondensacji, a w kolejności dalszej — migracja wysepek doprowadzająca do ich połączenia się tzw. mostkiem (zjawisko koagulacji). Mechanizm tworzenia się „mostka” przedstawiono schematycznie na rys. 7.



a Rys. 7.

a) Widok z góry warstwy ciągłej (forma nieregularna),

b) Warstwa ciągła — przekrój pionowy,

c) Wyseпки oddzielone (forma zrównoważona).

W przypadku, gdy temperatura kondensacji jest niższa od progowej temperatury rekrytalizacji w miejscu najbardziej przewężonym mostka M, siły napięcia powierzchniowego równoważą się. Mimo, że każda z części mostka AB i CD podlega działaniu sił nie zrównoważonych (zaznaczonych na rys. 7b strzałkami) w wyniku oddziaływania różnej krzywizny powierzchni, siły te działają na korzyść zmniejszenia podstawy każdej części podwójnej wysepki AB i CD — oddzielnie. W wyniku tego mostek znajduje się pod działaniem naprężenia rozciągającego i wygląda jakby był „naciągnięty” na dwie wysepki. Proces ten zależny jest od trwałości połączenia każdej wysepki z podłożem i wytrzymałości samego mostka. W przypadku, gdy mostek jest dostatecznie silny, nastąpi „przyciągnięcie” i połączenie podobne do koalescencji cieczonej. W przypadku trwałego połączenia wysepki z podłożem następuje zerwanie mostka. Oddzielone wysepki tworzą również koalescencję podobną do cieczonej i przyjmują stany zrównoważone. [5]

Badania z tego zakresu prowadzone były elektronowym mikroskopem scanningowym JSM-S1.

Na fot. 1÷7 przedstawiono wyniki badań warstw cienkich ZnS, PbS, Au, Al₂O₃, SnO₂ naniesionych na podłoża wykonane ze szkła boroaluminoboro-silikatowego „Corning 7059”.

Fot. 1. Z uwagi na to, że grubość naniesionej warstwy jest poniżej zdolności rozdzielczej mikroskopu ($d < 200 \text{ \AA}$) nie ujawniono jej morfologii. Warstwa ta spełnia jedynie rolę przewodnika odprowadzającego ładunki powierzchniowe dzięki czemu obserwowane podłoże zyskuje na wyrazistości.

Fot. 2. Przedstawia to samo podłoże z wyraźnie zaznaczoną morfologią naniesionej warstwy. Ostre krawędzie elementów podłoża zostały „zaokrąglone” — oblepione grubo naniesioną warstwą PbS.

Fot. 3. Naniesiona warstwa SnO₂ jest jednorodna. Powiększenie 10 000× ujawnia strukturę wysepkową warstwy. Z uwagi na dobre przewodnictwo próbki, nie pokryto jej przewodzącą warstwą złota ($d < 200 \text{ \AA}$).

Fot. 4. Rozbudowane na warstwie SnO₂ aglomeraty warstwy Al₂O₃. Charakteryzują się one nieznacznymi odchyłkami od konturu kulistego. Warstwa ta przysparza wiele trudności w obserwacjach mikroskopowych z uwagi na jej dielektryczne własności, zwłaszcza gdy jest zwarta i o dużej grubości.

Fot. 5 i 6. Naniesiona na układ warstw Al₂O₃/SnO₂ warstwa ZnS. Zaznacza się wpływ kształtu aglomeratów warstwy Al₂O₃ na tworzenie się aglomeratów warstwy ZnS. Powiększenie 10 000× ujawnia strukturę wysepkową warstwy (bardzo niejednorodną), poszczególne wysepki

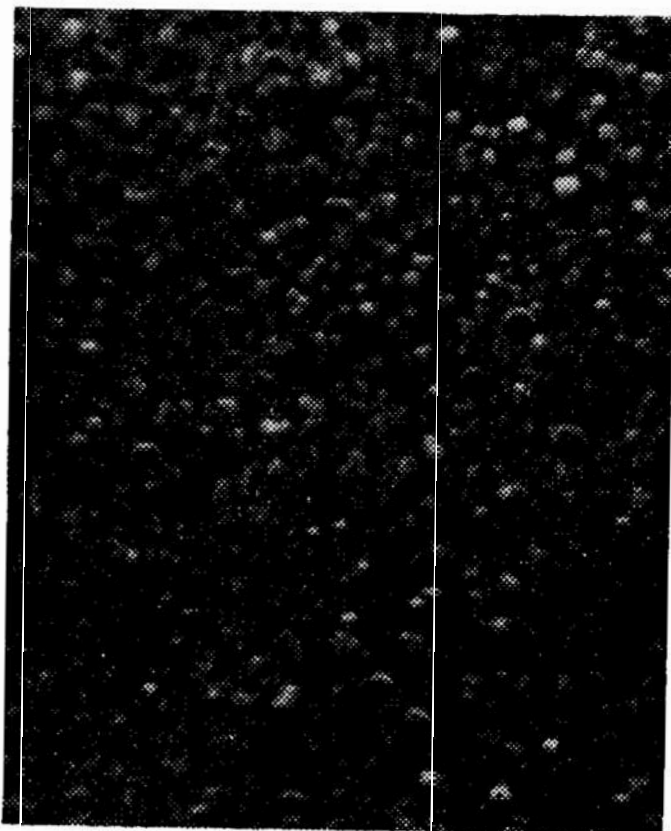


Fot. 1. Napyłona warstwa Au o grubości $d < 200 \text{ \AA}$. Podłoże stanowi szkło „Corning” bez obróbki gładkościowej. Pow. $\times 10000$

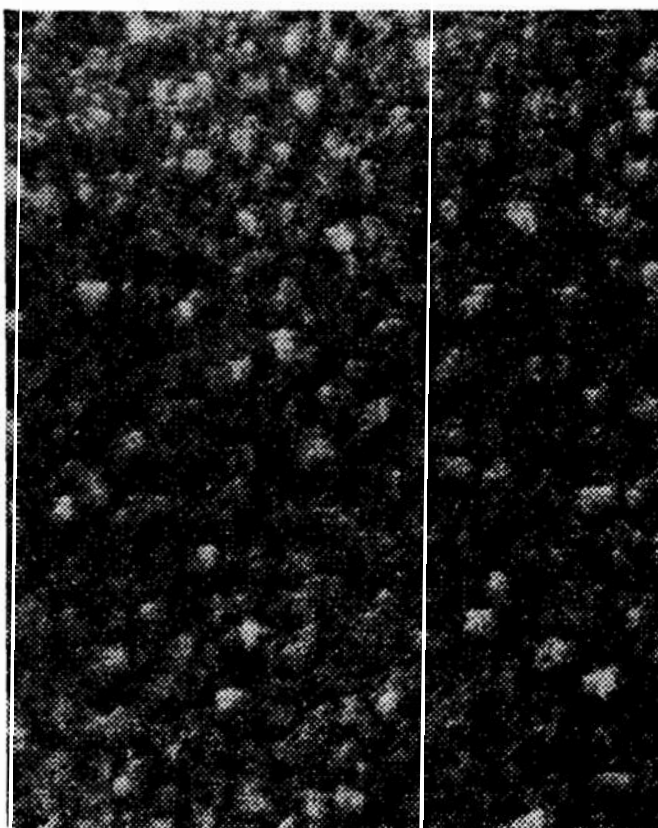


Fot. 2. Warstwa PbS. Podłoże stanowi szkło „Corning” bez obróbki gładkościowej. Pow. $\times 10000$

Fot. 3. Warstwa SnO_2 na
płytkę podłożowej do
układów cienkowar-
stwowych. Pow. \times
10000

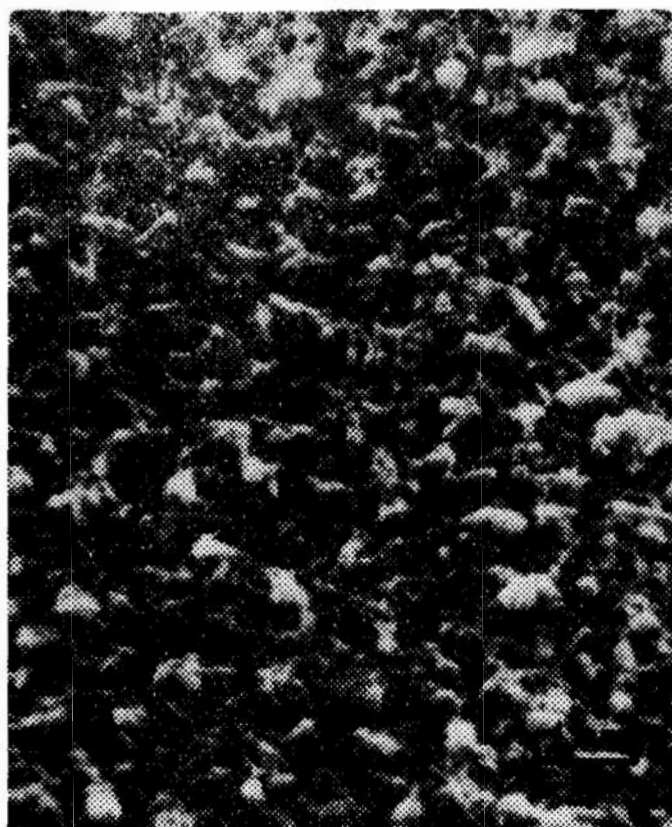


Fot. 4. Warstwa Al_2O_3 nanie-
siona na warstwę
 SnO_2 . Pow. \times 10000

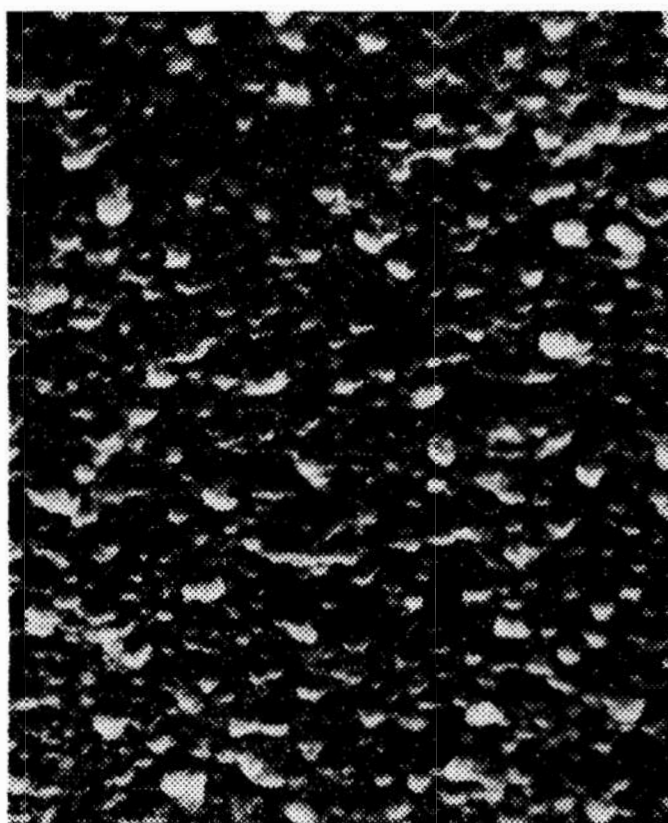




Fot. 5. Warstwa ZnS naniesiona na układ Al_2O_3/SnO_2 . Pow. $\times 10000$



Fot. 6. Warstwa ZnS naniesiona na układ Al_2O_3/SnO_2 . Pow. $\times 30000$



Fot. 7. Naniesiona na war-
stwę SnO_2 warstwa
 ZnS . Pow. $\times 10000$

tej warstwy znacznie odbiegają swym kształtem od charakteru kuliste-
go. Cieńsze pasma łączące poszczególne wysepki (tzw. mostki) świadczą
o mechanizmie tworzenia się warstwy podobnym do przytoczonego
w niniejszej pracy.

Fot. 7. Warstwa ZnS naniesiona bezpośrednio na SnO_2 . W odróżnie-
niu od układu przedstawionego na fot. 5 i 6, warstwa ta charakteryzuje
się strukturą wysepkową nieznacznie odbiegającą od kulistej formy
aglomeratów, charakterystycznej dla mechanizmu tworzenia się warstw,
podobnego do koalescencji cieczonej.

Zupełnie nowe wydaje się zastosowanie mikroskopu scanningowego
jako metody badań procesów zachodzących przy tworzeniu się warstw
cienkich. Jego stereoskopowe możliwości szczególnie przydatne stają się
w obserwacjach oddziaływania czystego podłoża na proces wzrostu
warstw cienkich, jak również oddziaływania warstw uprzednio nanie-
sionych na rozrost warstw dalszych. Ograniczenia tej metody tkwią je-
dyne w parametrach technicznych urządzenia — np. w zdolności roz-
dzielczej.

LITERATURA

1. R. W. Berry, P. M. Hall, „Thin Film Technology”, D. Van Nostrand Co. INC. Princeton 1964.

2. N. K. Iwanow - Esipowicz, „Inżynieryjne osnovy plenocznoj mikroelektroniki”, Energia 1968.
3. Praca zbiorowa, „Technika warstwowa w mikroelektronice”, WNT 1973.
4. A. W. Adamson, „Chemia fizyczna powierzchni”, PWN 1963.
5. L. I. Trusow, A. W. Cholmiański, „Ostrowkowyje metalliczeskije plenki”, Metallurgia 1973.

Jerzy Morawski

Ośrodek Naukowo-Produkcyjny
Materiałów Półprzewodnikowych
Koszalin

„WPLYW WIELKOŚCI ZIARN TLENKU GLINU NA CHROPOWATOŚĆ POWIERZCHNI WYSOKORUNDOWYCH PODŁOŻY UKŁADÓW SCALONYCH”

STRESZCZENIE

Przeprowadzone badania wpływu wielkości ziarn tlenku glinu na chropowatość powierzchni podłoży wykazały, że dla zbiorów ziarnowych tlenku glinu uzyskanych w wyniku rozdrabniania w młynie kulowym o wielkościach średnio ziarna $3 \div 1,5$ μm chropowatość powierzchni wyrobów formowanych metodą odlewania jest kwadratową funkcją wielkości średniego ziarna $Ra = f(d_{sr}^2)$.

СОДЕРЖАНИЕ

Проведённые исследования влияния величины гранул окиси алюминия на шероховатость поверхности основания показали, что для больших количеств гранулированной окиси алюминия, полученной в результате дробления в шаровой при средней величине гранулы $3 \div 1,5$ μm , шероховатость поверхности изделий, формованных методом отливки, является квадратной функцией величины средней гранулы $Ra = f(d_{sr}^2)$.

SUMMARY

The experiments of the influence the grain size of alumina oxide on surface smoothness of substrates shows that for alumina oxide grain aggregation with mean grain size $3 \div 1,5$ μm obtained as a results of granulateing in a ball mill the surface smoothness of substrates formed using the casting methode is a square function of the mean grain size $Ra = f(d_{sr}^2)$.

1. WSTĘP

— Dynamiczny rozwój elektroniki w Polsce a mikroelektroniki w szczególności wymaga poznania i opracowania szeregu zagadnień technologicznych natury materiałowej.

- Jednym z ważnych elementów scalonego układu grubowarstwowego, który spełnia funkcję:
 - konstrukcyjnego nośnika czynnych i biernych elementów układu
 - radiatora odprowadzającego ciepło wytworzone podczas pracy układu
 - izolatora elektrycznego jest podłoże wysokokorundowe.
- W celu spełnienia tych funkcji podłoże powinno charakteryzować się dobrymi właściwościami dielektrycznymi, dużą przewodnością cieplną oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną.
- Niemniej ważnym parametrem jest stan powierzchni. Defekty powierzchni powodują zwarcia lub przerwy w subtelnym układzie połączeń.
- Gładkość powierzchni musi równocześnie gwarantować dobre adhezyjne przyłączanie nanoszonych warstw (4).
- Cytowaną w literaturze (2, 3, 10) graniczną wartością gładkości powierzchni podłoży, mierzoną przeciętnym odchyleniem profilu od linii średniej (R) jest $0,7 + 0,9 \text{ um}$.
- Obecnie obserwuje się tendencje do stosowania podłoży gładszych.

Przejawia się to:

- stosowaniem podłoży o niższych wartościach przeciętnego odchylenia profilu od linii średniej ($0,2 + 0,5 \text{ um}$),
- stosowaniem podłoży o bardziej zawężonym polu tolerancji wartości chropowatości,
- szukaniem możliwości stosowania tanich podłoży o podwyższonych gładkościach powierzchni.

Uzyskanie takich wyrobów bez stosowania mechanicznej obróbki gładkościowej jest zagadnieniem trudnym i wymaga prowadzenia szeregu prac badawczych. Zgodnie z aktualnymi badaniami jednym z czynników decydujących o gładkości podłoża jest charakterystyka ziarnowa zastosowanego tlenku glinu, bowiem ma ona istotny wpływ na stopień upakowania ziarn a tym samym (zgodnie z zasadą Cavalieriego (1) dotyczącą ekwiwalentnego charakteryzowania objętości i powierzchni) na stan powierzchni.

2. Sposoby ułożenia ziarn

Przestrzenny układ dwufazowy, w którym jedną fazą są ziarna, a drugą puste przestrzenie międzyziarnowe (pory) może być różny w zależności od kształtu ziarn, ich jednorodności wymiarowej oraz sposobu ułożenia.

Dla ziarn idealnych (kule o jednakowym promieniu) Stabnikow (8) podał zależność porowatości układu (P) od sposobu ułożenia ziarn.

$$P = \left(1 - \frac{\Pi}{\sin \varphi (2 \cdot \sqrt{\sin 3 \varphi (2 \cdot \sin \varphi)^2}} \right) \cdot 100 \quad (\%)$$

φ — ostry kąt płaski między liniami łączącymi środki sąsiednich kul.

Ze wzoru tego wynika, że porowatość nie zależy od wielkości ziarn i dla ziarn jednorodnych posiada graniczne wielkości:

$$\begin{aligned} \max &= 47,64 \% \\ \min &= 25,95 \% \end{aligned}$$

Praktycznie tylko 5 sposobów ułożenia ziarn idealnych stanowi układy stabilne (rys. 1, tabl. 1 (7, 9).

W rzeczywistości sposób ułożenia przestrzennego ziarn jest odmienny od przedstawionych modeli.

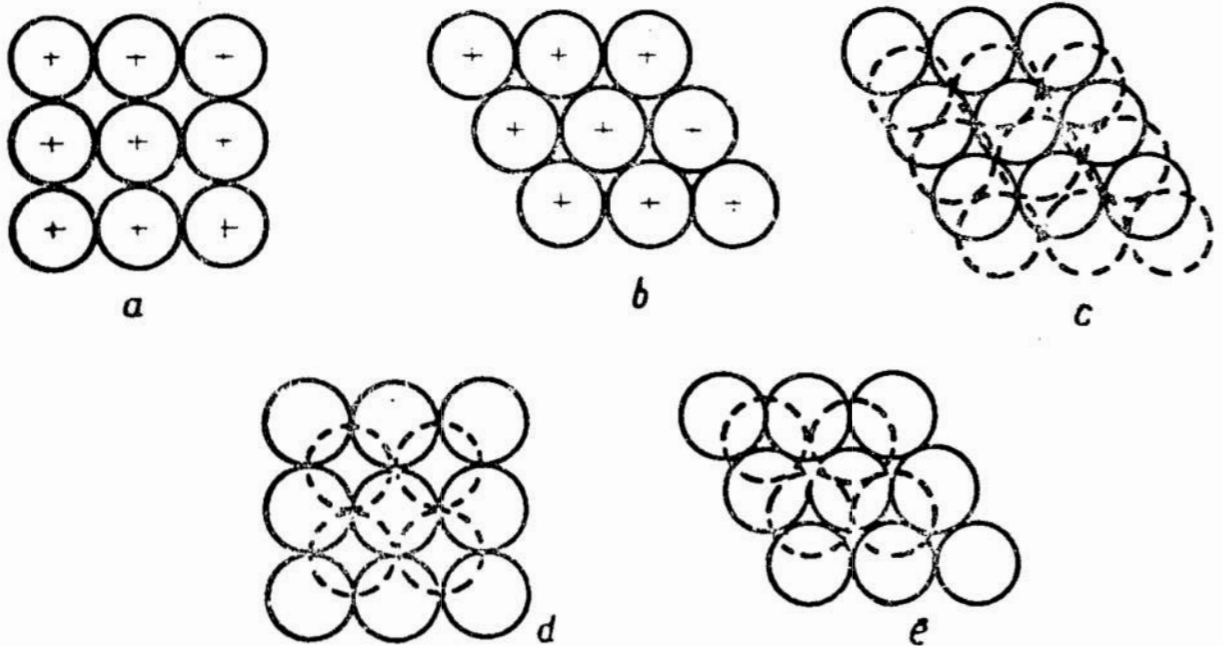
Tablica 1

UDZIAŁ OBJĘTOŚCIOWY PUSTYCH PRZESTRZENI
MIĘDZYZIARNOWYCH I LICZBA KOORDYNACYJNA
KULISTYCH ZIARN UŁOŻONYCH W RÓŻNY SPOSÓB

Sposób ułożenia	Porowatość (%)	Liczba koordynacyjne
Regularne	47,64	6
Poj. szachownica	39,55	8
Podw. szachownica	30,20	10
Piramidalne	25,95	12
Tetraedryczne	26,95	12

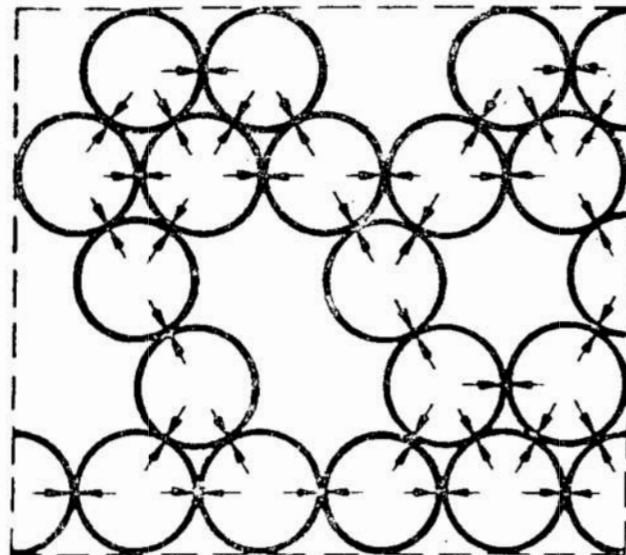
W ułożeniu ziarn można zaobserwować szereg nieprawidłowości i nietypowo połączone wieloboki tworzące tak zwane mostki, to jest linie ziarn o liczbie koordynacyjnej dwa, które rozdzielają obszary o gęstszym upakowaniu. Model takiego upakowania wprowadził Pampuch przez usunięcie w sposób przypadkowy z gęstego heksagonalnego upakowania takiej liczby kul aby porowatość otrzymanego układu wynosiła 40 + 60 % rys. 2. (6).

Model Pampucha odnosi się przede wszystkim do ziarn małych, przy których występuje oddziaływanie adhezji związanej z siłami powierzchniowymi (siły Van der Waalsa).



Rys. 1. Rodzaje ułożenia kul o jednakowej średnicy

- a — luźne regularne
- b — poj. szachownica
- c — podwójna szachownica
- d — ułożenie piramidalne
- e — ułożenie tetraedryczne



Rys. 2. Ułożenie kulistych ziarn zbliżone do występującego w agregatach ąrobnych ziarn

W przypadku zbiorów ziarn o dwóch lub więcej średnicach układ przestrzenny jest odmienny od wyżej przedstawionych, umożliwia on uzyskanie znacznie niższych porowatości.

Na rys. 3 przedstawiono diagram teoretycznych objętości mieszanin dwóch frakcji cząstek kulistych.

W rzeczywistości najczęściej występują zbiory ziarnowe o średnicach ciągłych

$$\begin{aligned} & d_{\max} \div d_{\min} \\ \text{lub} & \\ & d_{\max} \div d \end{aligned}$$

W takim przypadku wg Furnasa (5) rozkład uziarnienia, który prowadzi do maksymalnego zagęszczania określany jest wyrażeniem:

$$\frac{G}{G_d} = \frac{\log d_{\max} - \log d_{\min}}{\log d - \log d_{\min}}$$

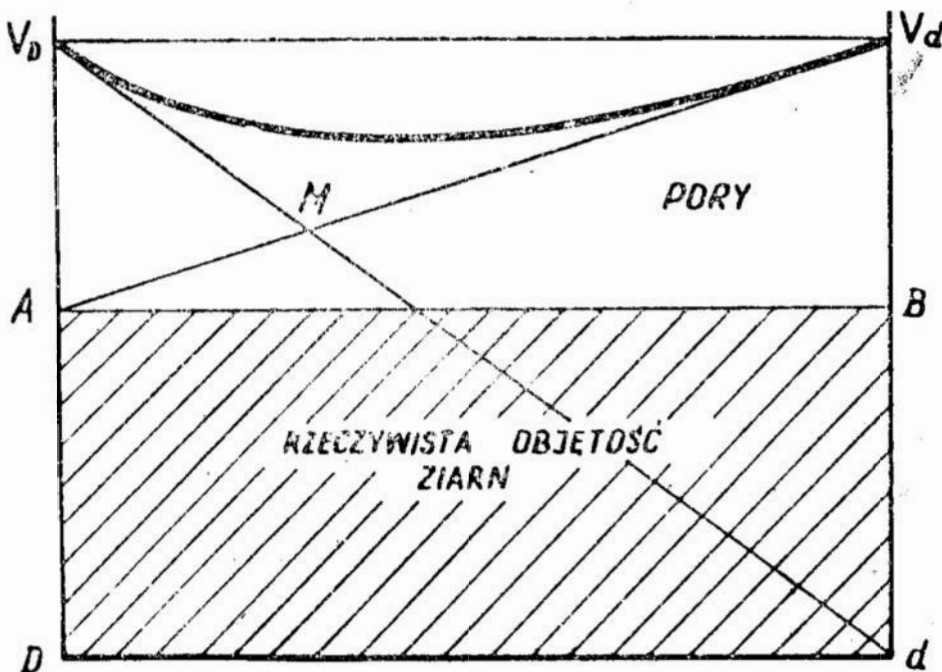
G_d — ciężar ziarn o wielkości $\leq d$

G — ciężar całego zbioru ziarn

W przypadku braku dolnej granicy, gdy $d_{\min} = d \rightarrow 0$ to wyrażenie przyjmuje postać:

$$\frac{G}{G_d} \left(\frac{d_{\max}}{d} \right)^n$$

Laorivain (5) podaje, że dla tego wyrażenia najbardziej zagęszczone układy występują przy $n = 0,3$.



Rys. 3. Diagram teoretycznych objętości mieszanin dwu frakcji cząstek Kulistych (wg Westmana) (7)

3. Część doświadczalna

Do badań użyto tlenku glinu TG-0 rozdrabnianego w młynie kulowym w czasie 1; 3; 5; 10; 15; 24; 36; 48; 72; 144 godz. o charakterystyce przedstawionej w tablicy 2 i na rys. 4.

Analiza granulometryczna przeprowadzona została na urządzeniu sedymentacyjnym firmy Schimadzu typ RS-50 w warunkach:

dyspergator — woda destylowana + HCL w ilości do pH = 3

temperatura — 20°C

koncentracja tlenku glinu — 8 g/300 ml

Tablica 2

CHARAKTERYSTYKA ZBIORÓW ZIARNOWYCH TLENKU GLINU
ROZDRABNIANEGO W MŁYNIEM KULOWYM

	Czas przemiału (godz.)										
	0	1	3	5	60	15	24	36	48	72	144
d_{max}	27,0	27,6	25,3	20,6	17,0	13,5	10,3	9,0	8,0	7,5	6,5
d_{sr}	3,05	2,90	2,45	2,40	2,35	2,30	2,25	2,10	1,92	1,90	1,52
d_{50}	6,56	5,50	5,30	5,00	4,50	4,40	3,80	3,20	2,90	2,50	1,30
n	0,490	0,372	0,361	0,324	0,301	0,241	0,202	0,214	0,207	0,234	0,371
S_w	0,539	0,559	0,662	0,676	0,690	0,705	0,721	0,772	0,823	0,853	1,667

Wielkość średniego ziarna oznaczona została metodą oporów przepływu przy użyciu klasyfikatora powietrznego typu Permesiser firmy Schimadzu.

Powierzchnię właściwą obliczono ze wzoru:

$$S_w = \frac{6}{\gamma \cdot d_{sr}} \quad (m^2/g)$$

γ — ciężar właściwy tlenku glinu (g/cm^3)

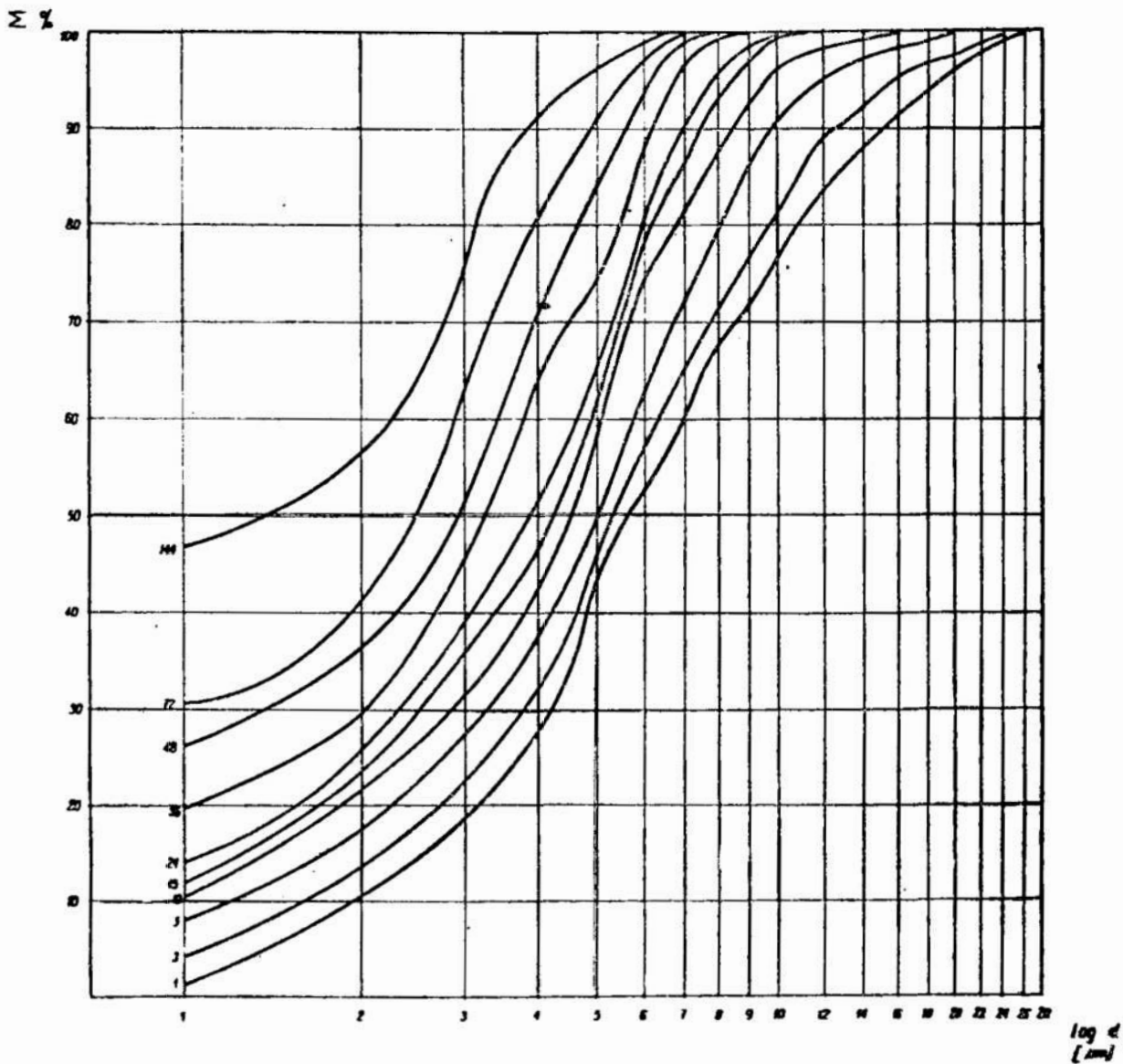
d_{sr} — wielkość średniego ziarna (μm)

γ — ciężar właściwy tlenku glinu (g/cm^3)

d_{sr} — wielkość średniego ziarna (μm)

Przy zastosowaniu poszczególnych zbiorów ziarnowych wykonano masy odlewnicze stosując jako fazę rozpraszającą kompozycję:

alkohol poliwinylowy	— 1,50 cz.w.
alkohol etylowy	— 21,18 cz.w.
gliceryna	— 0,20 cz.w.

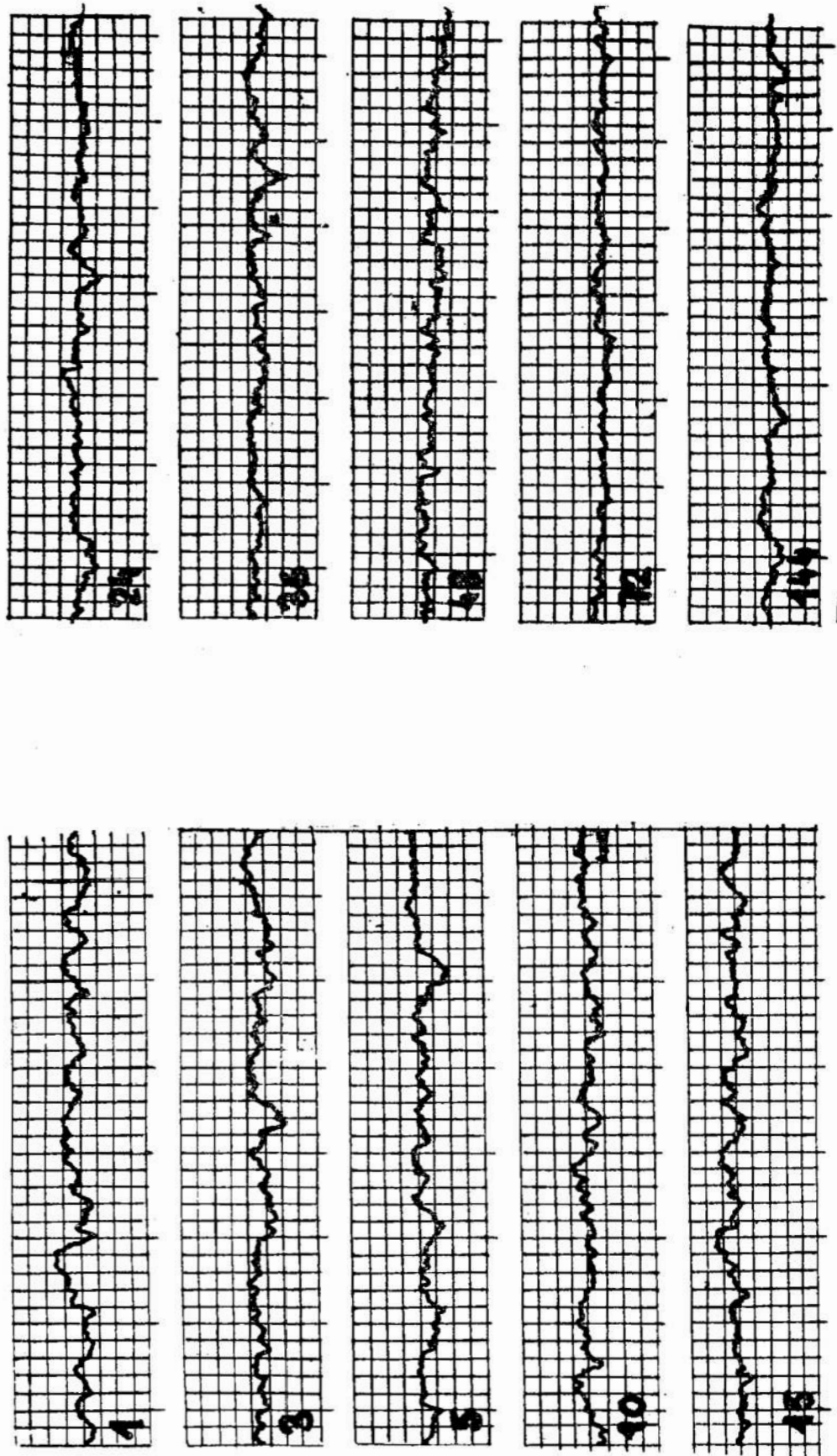


Rys. 4. Krzywe składu ziarnowego tlenku glinu po rozdrabnianiu w młynie kulowym (liczby przy krzywych oznaczają czas rozdrabniania).

alfenol	— 0,02 cz.w.
dekstryna	— 0,60 cz.w.
woda	— 26,50 cz.w.

którą dodawano do masy w ilości 45%.

Z przygotowanej masy odlewano kształtki o grubości $0,6 \div 0,8$ mm. Kształtki następnie wypalano w temperaturach 1350°C (piec PSK-7) i 1660°C (piec PEK-100). Po wypaleniu w temperaturze 1660°C przeprowadzono badania chropowatości powierzchni. Badania przeprowadzono na profilografii firmy SEMITSU.



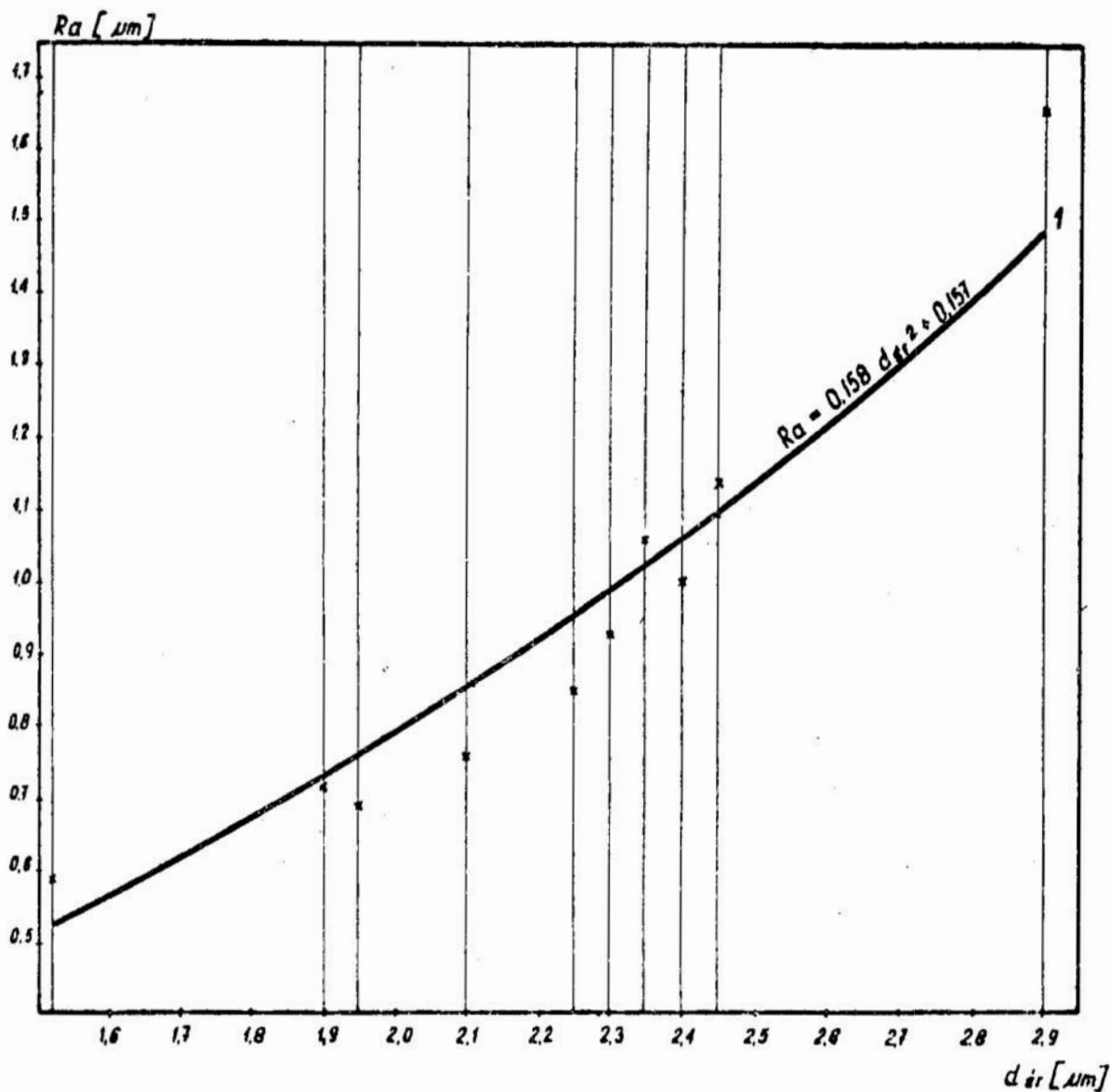
Rys. 5. Zdjęcia profilogramów powierzchni płytek (pow. pionowe $\times 2000$, poziome $\times 200$). Liczby przy profilogramach oznaczają czas rozdrabniania tlenku glinu.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 3 i rys. 5.

Przedstawione wyniki są średnią arytmetyczną co najmniej 3 niewątpliwych pomiarów. Przy odrzucaniu wyników wątpliwych stosowano test Dixona. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczono zależność między wielkością średniego ziarna a chropowatością powierzchni

Dla przyjętego poziomu istotności 0,05 korelacja liniowa między (rys. 6).

wartościami R_a zmiennymi i wyznaczanymi ze wzoru jest istotna (oblicz. $= 0,925, 0,05 = 0,878$).



Rys. 6. Zależność chropowatości powierzchni od wielkości średniego ziarna.

Tablica 3

CHROPOWATOŚĆ POWIERZCHNI PRÓBEK
PO KOŃCOWEJ OBRÓBCE CIEPLNEJ

Czas mielenia tlenku glinu (godz.)	Ra (um)	Rz (um)
0	1,83	8,03
1	1,66	7,31
3	1,14	5,18
5	1,00	4,47
10	1,06	4,72
15	0,93	4,15
24	0,83	3,81
36	0,76	3,40
48	0,69	3,12
72	0,72	3,16
144	0,59	2,68

LITERATURA

1. Ryś J. Wstęp do metalurgii ilościowej. Wyd. Śląsk, Katowice 1970.
2. Filipkowski A. Mikroelektroniczne układy scalone. Warszawa, 1966 WNT.
3. Hill G. J., Strudwick P., Barmet M. J. Alumina Substrates with very good surfaces finish. s. 263—269.
4. Góral A. i inni Technika warsztatowa w mikroelektronice. Warszawa 1973, WNT s. 136—140, 199.
5. Lecrivain L. Influence de la granulometric des constituants sur la compacité des products. L'industrie Ceramique. September 1972 nr 6, s. 598—605, 544.
6. Pamuch R. Diffusion Models and Sintering of Real. Powders. Prace Kom. Nauk. Tech. PAN oddział w Krakowie. Metalurgia Wyd. Geolog. Warszawa 1965.
7. Pamuch R. Podstawy inżynierii materiałowej. Wyd. PWN Warszawa 1971.
8. Stabnikow W. N. i inni. Procesy i aparatura w przemyśle spożywczym. WNT Warszawa 1969, s. 61—63.
9. White H. E., Walton S. F. Particle pochung and particale shap. Journal of the Amer. Ceram. Soc. vol. 20/1957, s. 155.
10. Williams J. C. CaO-Al₂O₃-SiO₂ composition for use as a substrate for thin — films. Ceram. Bull. vol. 50, nr 9(1971), s. 726—729.

I. Derentowicz

Instytut Maszyn Matematycznych,
Warszawa, ul. Krzywickiego 34.

J. Karasińska-Kwiatkowska

Wyższa Szkoła Inżynierska,
Koszalin, ul. Raclawicka 15—17

A. Kwiatkowski

Wyższa Szkoła Inżynierska,
Koszalin, ul. Raclawicka 15—17
Instytut Inżynierii Materiałowej

Z BADAŃ NAD WPŁYWEM DODATKÓW ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO-CZYNNYCH NA FIZYKOCHEMICZNE I MECHANICZNE WŁAŚCIWOŚCI ZAWIESIN I WARSTW MAGNETYCZNYCH Z γ — Fe₂O₃

STRESZCZENIE

W pracy omówiono wpływ substancji powierzchniowo-czynnych na właściwości fizykochemiczne zawiesin i warstw magnetycznych. Jako substancje powierzchniowo-czynne zastosowano polisilany produkcji Union Carbide Company: A-187, A-186 i DC-840 oraz kwas olejowy.

W przeprowadzonych badaniach ustalono zależność lepkości zawiesiny, szybkości sedimentacji tlenków w zawiesinie, twardości i ścieralności oraz parametrów magnetycznych warstwy od ilości dodanej substancji powierzchniowo-czynnej.

Z badań wynika, że przy dodatku 2—4% polisilanu w stosunku do γ -Fe₂O₃ otrzymuje się zawiesiny najbardziej trwałe, a warstwy z nich otrzymane posiadają optymalne właściwości mechaniczne (najmniejsza ścieralność).

СОДЕРЖАНИЕ

В работе описаны влияние поверхностноактивных веществ на физикохимические свойства суспензии и магнитных плёнок. Как поверхностноактивные вещества применено полисиланы производства Юнион Карбиде Цомп.: А-186, А-187 и ДЦ-840 а также олеиновую кислоту.

Установлено зависимость вязкости суспензии, скорости седиментации окислов в суспензии, твёрдость и абразивность, а также магнитные параметры плёнок от количества поверхно-активного вещества.

Установлено, что добавка 2 ÷ 4% полисилана к количеству γ -Fe₂O₃ позволяет получить наиболее стойкие суспензии. Плёнки полученные с этих суспензии обладают оптимальными механическими свойствами (наименьшей абразивностью).

ABSTRACT

The influence of the surface-active agents on the physical and chemical properties of the magnetic dispersions and the magnetic layers were presented. The polysiloxanes: A-187, A-186 and DC-840 produced by Union Carbide Company and the oleic acid were used as the surface-active agents.

The influence of the surface-active agent amount on: the dispersion viscosity, the sedimentation rate of the magnetic oxide in the dispersions, the hardness and abrasion of the magnetic layers and also on the magnetic parameters was stated.

On the basis of these examinations it was stated that in the range of the 2 ÷ 4% polysiloxane additions the magnetic oxide dispersions were the most stable and the layers from its had the highest mechanical properties (the least abrasion).

W S T Ę P.

Wprowadzenie powierzchniowo-czynnych związków w skład zawiesin proszków ferromagnetycznych w roztworach spoiw organicznych prowadzi do znacznego obniżenia powierzchniowego i międzyfazowego napięcia układu dyspersyjnego. Okazuje się to bardzo pożyteczne w technologii wytwarzania zawiesin magnetycznych, w stadium dyspergowania cząstek proszku w roztworze spoiwa organicznego (1, 2, 3). Ponieważ praca zużywana na wytworzenie jednej nowej powierzchni jest wielkością proporcjonalną do napięcia powierzchniowego środowiska zwilżającego, to przy jednoczesnym oddziaływaniu sił mechanicznych przy rozdrabnianiu oraz obniżaniu napięcia powierzchniowego cieczy zwilżającej można znacznie podwyższyć efektywność dyspergowania oraz trwałość otrzymanej zawiesiny. Ponadto związki powierzchniowo-czynne poprzez tworzenie trwałej struktury wiążącej cząstki ciała stałego ze spoiwem organicznym wpływają na zwiększenie właściwości mechanicznych i fizykochemicznych oraz odpornościowych, wytworzonych z tych zawiesin warstw magnetycznych (4, 5).

Zwilżanie oraz wszelkie przejawy występowania energii powierzchniowej odgrywają bardzo ważną rolę w przemieszczaniu i rozdrabnianiu ciała stałego w ośrodku dyspersyjnym. Jeśli ciało stałe składa się z bardzo drobnych cząstek, wtedy niekonieczne jest jego dalsze rozdrabnianie, a wystarczy tylko dobre rozmieszanie, roztarcie i zwilżenie fazy stałej substancjami z ośrodka dyspersyjnego. Dla polepszenia

stopnia zwilżania fazy stałej wprowadza się w skład zawiesin związki powierzchniowo-czynne, które występując nawet w bardzo małej ilości w ośrodku dyspersyjnym, obniżają jego napięcie powierzchniowe i tym samym ułatwiają proces zwilżania. Ponadto, absorbując się na powierzchni cząstek fazy stałej tworzą dookoła tych cząstek otoczki elektrycznie naładowane, które powodują odpychanie elektrostatyczne cząstek (3, 6) fazy stałej, zwiększając tym samym trwałość agregacyjną (3) zawiesiny i zmniejszając znacznie sedymentację ziarn proszku w zawieszynie.

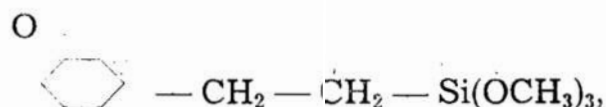
Ponadto hydrofilowe cząstki γ — Fe_2O_3 , przy zastosowaniu odpowiednich związków powierzchniowo-czynnych mogą zyskiwać hydrofobowe właściwości, umożliwiające dobre zwilżenie ich niepolarnymi ośrodkami dyspersyjnymi.

Środki powierzchniowo-czynne dodawane są do zawiesin magnetycznych najczęściej w ilości 0,5—2,0% wagowo w stosunku do ilości proszku. W celu uzyskania dobrego zdyspergowania cząstek proszku i dobrych właściwości fizykochemicznych zawiesiny konieczne jest osadzenie na powierzchni tych cząstek monomolekularnej warstwy związku powierzchniowo-czynnego (7, 8).

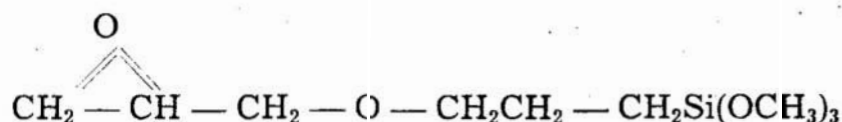
W technologii wytwarzania warstw magnetycznych z γ — Fe_2O_3 jako środki powierzchniowo-czynne stosowano (3): ester dwualkilowy kwasu fosforowego $\text{RO}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_6 \text{POOH}$ (R = grupa alkilowa posiadająca 8—10 atomów węgla), lauryniany sodu i potasu, olejany itp. Zastosowanie polisilianów rekomendują patenty (9, 10).

Do zawiesin z dużą zawartością pigmentu takich, jak zawiesiny magnetyczne, dodawane są środki regulujące płynność. Spełniają one podwójną rolę: zapobiegają tworzeniu się szpilkowatych otworków w utwardzonej warstwie oraz zmniejszają wady gładkości powierzchni, jak np. tzw. „skórkę pomarańczową” i „pasmowatość”. Według wymienionych patentów jako czynnika regulującego płynność używa się jednego z dwu następujących silanów:

epoksy — 3,4, cykloheksyloetylotrzyetoksy silan,



produkt handlowy Union Carbide Company o nazwie fabrycznej SILAN A-186, lub glycydooksypropylotrzyetoksy silan



Produkt handlowy Union Carbide Company o nazwie fabrycznej SILAN A-187.

Stosowanie silanów do zawiesin magnetycznych pozwala na wytwarzanie pokryć twardych o średniej chropowatości powierzchni $0,2 \mu\text{m}$ i $0,3 \mu\text{m}$ dające się polerować do chropowatości $0,05 \mu\text{m}$.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowano do badań:

Rozpuszczalnik VII:

Zmieszano ze sobą następujące składniki:

metyloizobutylokarbinol	3 części wagowe
metyloizobutyloketon	3 „ „
toluen	1 „ „
o-ksylen	1 „ „

Charakterystyka rozpuszczalnika VII:

Zawartość substancji lotnych	99,975 %
Zawartość substancji stałych	0,009 %
Zawartość wody	0,005 %

Roztwór żywicy epoksydowej Epidian 4 (Roztwór I).

0,5 kg żywicy epoksydowej Epidian 4 rozpuszczono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika VII ($1/2$ kg). Po ostudzeniu roztwór przesączono, zebrano ilościowo do kolby miarowej 21 i dopełniono rozpuszczalnikiem VII do kreski; roztwór wymieszano dokładnie.

Charakterystyka roztworu żywicy epoksydowej Epidian 4

ciężar właściwy w temperaturze 20°C	0,897 g/cm^3
lepkość w temperaturze 20°C	2,47 cP
zawartość żywicy Epidian 4 w 100 ml roztworu	25,41 g
zawartość wody	— nie stwierdzono

Roztwór żywicy poliamidowej PAC (Roztwór II).

0,42 kg żywicy PAC rozpuszczono w temperaturze 40°C w 400 ml rozpuszczalnika VII po rozpuszczaniu żywicy roztwór przesączono, ostudzone i rozcieńczono rozpuszczalnikiem VII do objętości 1 l.

Charakterystyka roztworu żywicy PAC.

ciężar właściwy w temperaturze 20°C	0,898 g/cm ³
lepkość w temperaturze 20°C	33,14 cP
zawartość żywicy PAC w 100 ml roztworu	42,60 g
zawartość wody	0,15 % wag.

Do zawiesin stosowano γ — Fe₂O₃ produkcji Usines Emile Henricote (Belgia), który charakteryzował się następującymi parametrami:

ciężar właściwy (metodą hydrostatyczną) w temperaturze 20°C	4,70 g/cm ³
ciężar nasypowy po przesianiu przez sito o średnicy oczka 100 μ m	0,68 g/cm ³
Zawartość H ₂ O (straty suszenia 100°C)	0,1 %
straty prażenia w temp. 900°C	1,1 %
zawartość SO ₄ ⁻²	1,24 %
pH zawiesiny wodnej	4,0

Parametry magnetyczne (wartości obliczone dla koncentracji 50% obj. proszku w próbce).

siła koercji H _c	210 Oe
pozostałość magnetyczna B _r	1450 Gs
indukcja właśc. maksymalna B _m	2250 Gs

Dla zbadania wpływu wymienionych wyżej środków zwilżająco-dyspergujących przygotowano 52 zawiesiny o następującym składzie:

γ — Fe ₂ O ₃	100 g
Roztwór I	67 ml
Rozpuszczalnik VII	98 ml
Roztwór II	39 ml

Do badań użyto następujące środki powierzchniowo-czynne:

polisilan A-187

polisilan A-186

polisilan DC-840

w ilości: 0,5; 1,0; 2; 4; 6; 8 i 10% wagowych w stosunku do $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Przygotowano po 2 zawiesiny z każdą z wymienionych ilości preparatu powierzchniowo-czynnego i 2 zawiesiny bez żadnych dodatków. Mielenie zawiesin przeprowadzono w pojemnikach o pojemności 600 ml, kulami stalowymi o średnicy 6 mm, dodawanymi w ilości 1,2 kg; obroty pojemnika — około 90 obr./min.; temperatura otoczenia 20—22°C. Mielenie pierwszych trzech wymienionych składników zawiesiny wraz z polisilanem prowadzono przez 48 godzin, następnie dodawano roztwór II i mielono zawiesinę dalej przez 24 godziny.

Zawiesiny sączono przez sito z Comonylonu 100 T i poddawano następującym badaniom:

1. oznaczanie lepkości,
2. oznaczanie końcowej objętości sedimentu.

Z wytworzonych zawiesin przygotowywano warstwy na płaskich płytach aluminiowych do badania:

- 1) procesu utwardzania (badanie twardości w zależności od warunków utwardzania);
- 2) odporności na ścieranie:
oraz na taśmach z acetylocelulozy do badania;
- 3) parametrów magnetycznych.

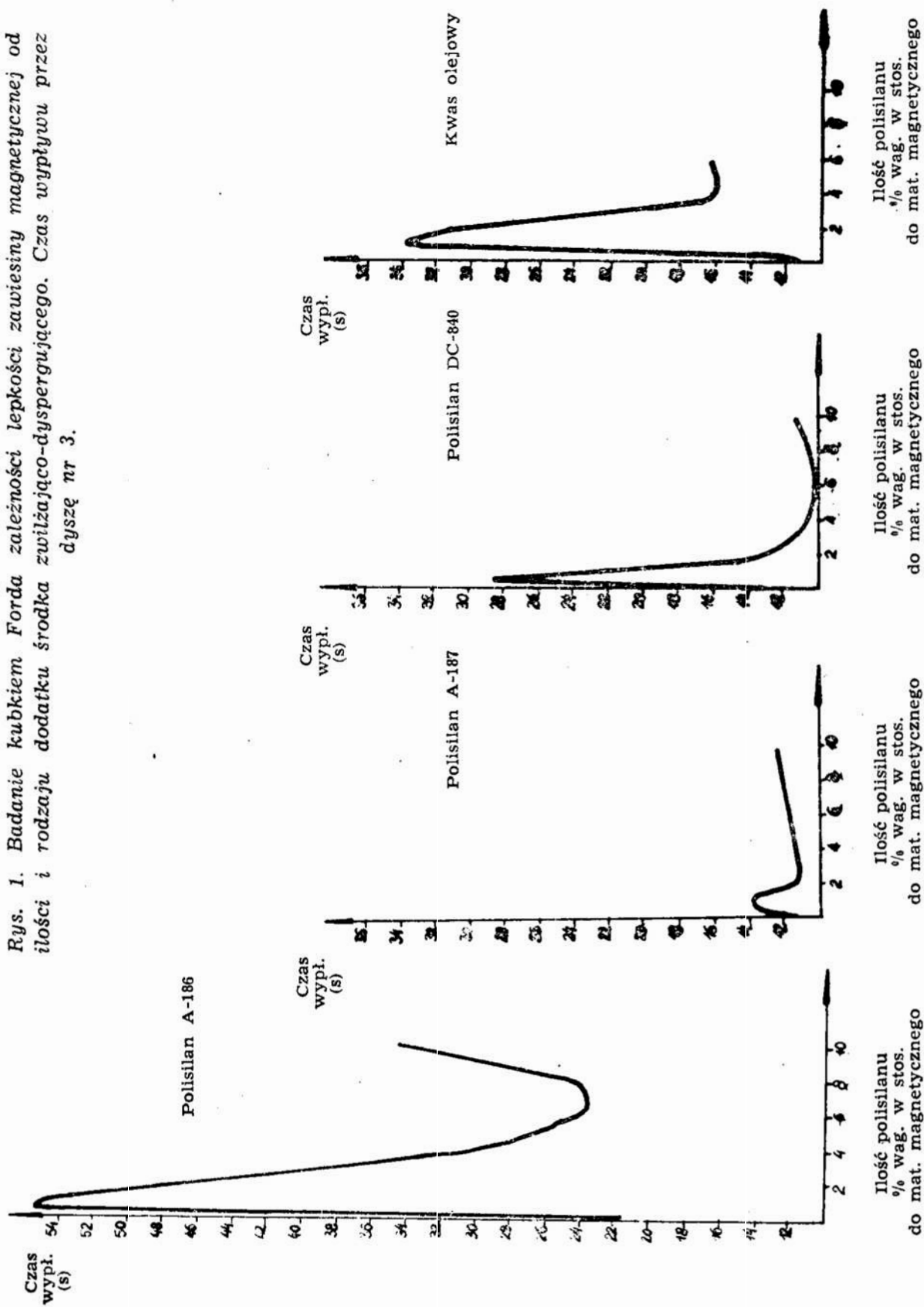
WYNIKI BADAŃ

1. Lepkość zawiesin.

Lepkość oznaczono przez pomiar czasu wpływu określonej objętości zawiesiny z kubka Forda. Wyniki badania przedstawiono na wykresach (rys. 1).

Z badań tych wynika, że lepkość zawiesiny wyrażona czasem wpływu jest uzależniona od ilości dodawanego czynnika zwilżająco-dyspergującego. Dla wszystkich badanych substancji powierzchniowoczynnych dodatek do 1,5% powoduje znaczne podwyższenie lepkości, jednakże dodatek 4—6% zmniejsza lepkość zawiesin. Dalsze dodawanie substancji zwilżająco-dyspergującej nie wywiera wyraźnego wpływu na lepkość badanych zawiesin.

Rys. 1. Badanie kubkiem Forda zależności lepkości zawiesiny magnetycznej od ilości i rodzaju dodatku środka zwilżająco-dyspergującego. Czas wypływu przez dyszę nr 3.



Badanie lepkości zawiesin w reowiskozymetrze Höppler'a (rys. 2) potwierdziło zależności otrzymane przy badaniu kubkiem Forda.

Na podstawie przeprowadzonych badań można dla każdego polisilanu indywidualnie wyznaczyć taką jego ilość, przy dodaniu której lepkość zawiesiny będzie najmniejsza.

Z analizy krzywych lepkości zawiesin (rys. 2) wynika, że ze wzrostem zawartości polisilanu zwiększa się znacznie zależność lepkości od obciążenia, przy którym jest ona oznaczona. Powodowana jest wzrostem właściwości tiksotropowych zawiesin.

2. Badania sedymentacji zawiesin.

Szybkość sedymentacji ziaren w zawiesinie oraz końcowa objętość sedymentu są miernikiem stopnia zwilżania ciała stałego ośrodkiem dyspersyjnym, oraz charakteryzują one trwałość zawiesiny.

Szybkość opadania cząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oznaczono przez obserwację granicy zawiesina — ośrodek dyspersyjny. Po oznaczeniu tej granicy mierzono końcową objętość zawiesiny tlenkowej (sedymentu). Badania wykonano w cylindrach miarowych o pojemności 10 ml. Długość skali wynosiła 10 cm; podziałka 0,1 ml = 1 mm. Zawiesinę w ilości 10 ml, bezpośrednio po przesączeniu, nalewano do cylindra, odstawiano i odczytywano poziom zawieszonych tlenków po 24, 48, 72 i 96 godzinach.

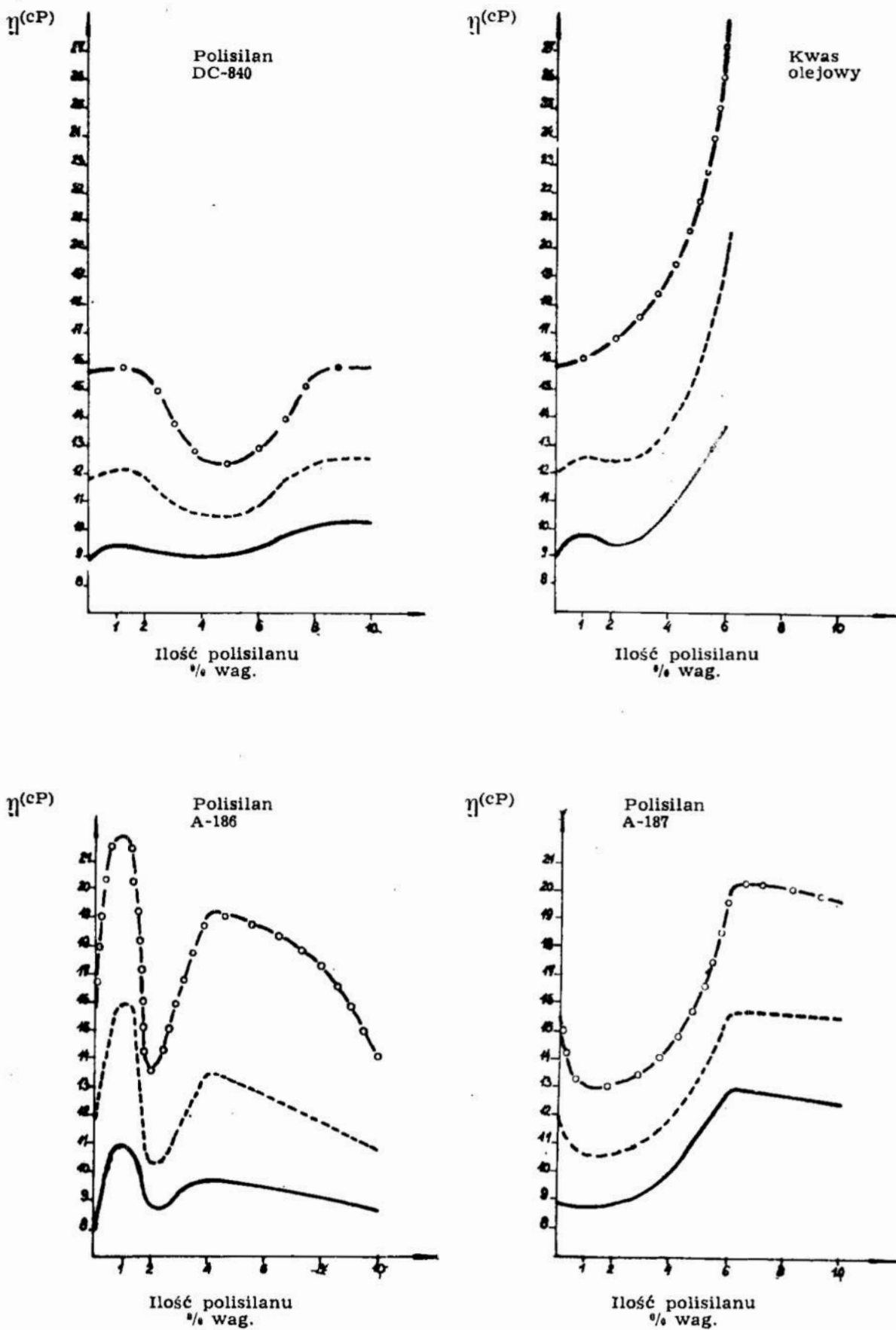
Wyniki badań przedstawiono na wykresie (rys. 3) pozwalają wnioskować, że:

1. dodatki polisilanów do zawiesin $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w ośrodkach dyspersyjnych z żywic epoksydowych zmniejszają znacznie szybkość sedymentacji oraz zwiększają końcową objętość sedymentu;
2. najbardziej efektywny jest 2%-owy dodatek polisilanu;
3. najbardziej efektywne działanie wykazuje polisilan A-187;
4. przy polisilanie DC-840 istnieje maksimum trwałości zawiesiny w obszarze 1,5 do 4,0% dodanego polisilanu;
5. kwas olejowy tylko w ilości do 3% dodatku zwiększa trwałość zawiesiny — większe dodatki powodują bardzo znaczne zmniejszenie trwałości zawiesiny.

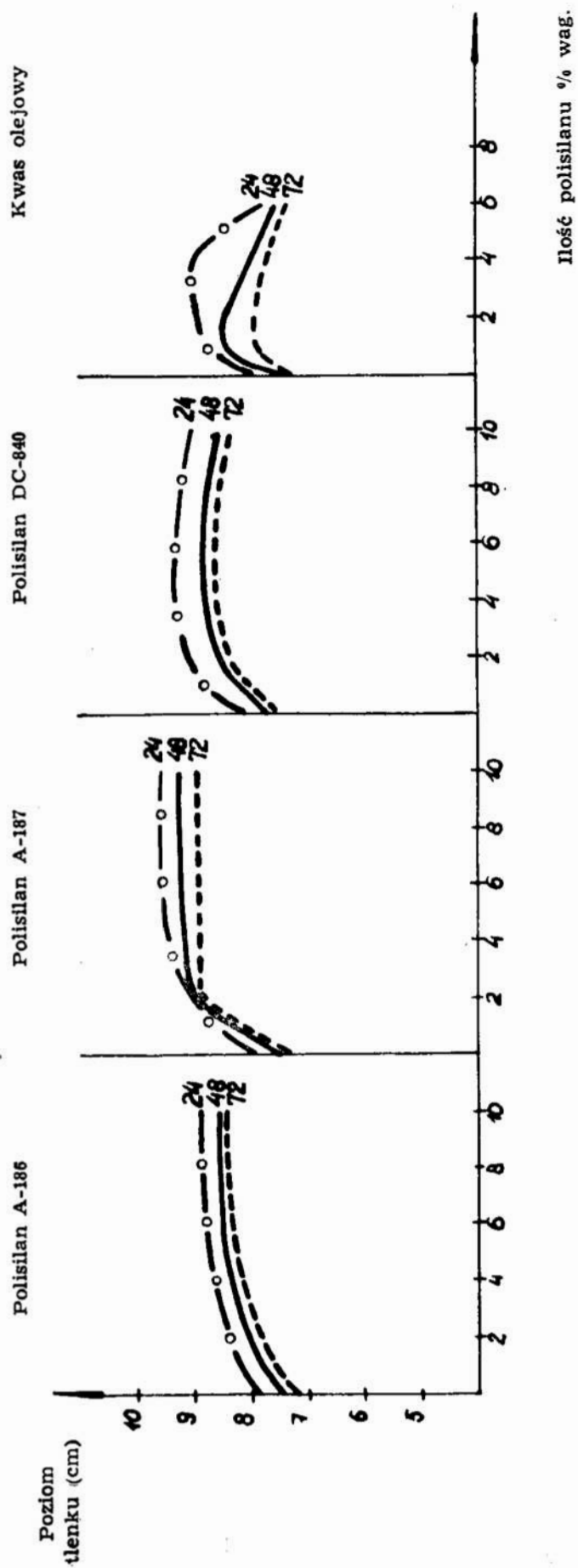
Zestawiając te wyniki z lepkościami zawiesin można przyjąć, że dla każdego badanego środka zwilżająco-dyspergującego istnieje taka optymalna ilość jego dodatku przy której trwałość zawiesiny jest największa.

3. Badanie procesu utwardzania warstw magnetycznych.

Przebieg procesu utwardzania nałożonej na płytkę aluminiową warstwy magnetycznej badano przez pomiar jej twardości. Twardość warstwy magnetycznej mierzono mikrotwardościomierzem kolejno po:



Rys. 2. Lepkość zawiesin magnetycznych w zależności od dodanego polisilanu. Pomiary w reowiskozymetrze Höpplera przy obciążeniach $P=40, 60, 100 \text{ G/cm}^2$.



Rys. 3. Szybkość opadania granicy — tlenek — osnowa w zależności od ilości dodanego polisilanu. — Poziomy po 24, 48, 72 godzinach

- 1 — stabilizowaniu warstwy magnetycznej w temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 18 godzin;
- 2 — wygrzewaniu warstwy magnetycznej pod lampami podczerwieni przez 12 godzin (temperatura powierzchni warstwy $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$);
- 3 — wygrzewaniu próbek w suszarce w temperaturze:
 - a). 100°C
 - b). 120°C
 - c). 140°C
 - d). 160°C
 przez 6 godzin.

Wyniki badania dla wybranych warunków utwardzania przedstawiono na rys. 4. Z przedstawionych danych wynika, że dla każdego badanego polisilanu istnieje indywidualne maksimum twardości dla ściśle określonej ilości dodanego polisilanu, i tak: dla

- A-186 — maksymalne twardości otrzymuje się dla zawartości od 3 do 6 %;
- A-187 — maksymalne twardości otrzymuje się dla zawartości w zakresie 0,5 do 2,0 %.
- DC-840 — maksymalne twardości otrzymuje się dla dodatków w zakresie 0,5 do 1,5 %.

Dodatki kwasu olejowego nie wykazują w zasadzie wyraźnych maksymów twardości warstw utwardzonych.

4. Badanie odporności na ścieranie warstw magnetycznych.

Badanie odporności na ścieranie warstw magnetycznych przeprowadzono metodą Tabera według polskiej normy (11) w przyrządzie Taber — Abraser 503. Podstawy teoretyczne badania i oceny odporności na ścieranie warstw magnetycznych podano w (8).

Odporność warstw magnetycznych na ścieranie oceniano za pomocą ubytku masy próbki (określanej wagowo masy startej warstwy) przy prowadzeniu ścierania w następujących warunkach:

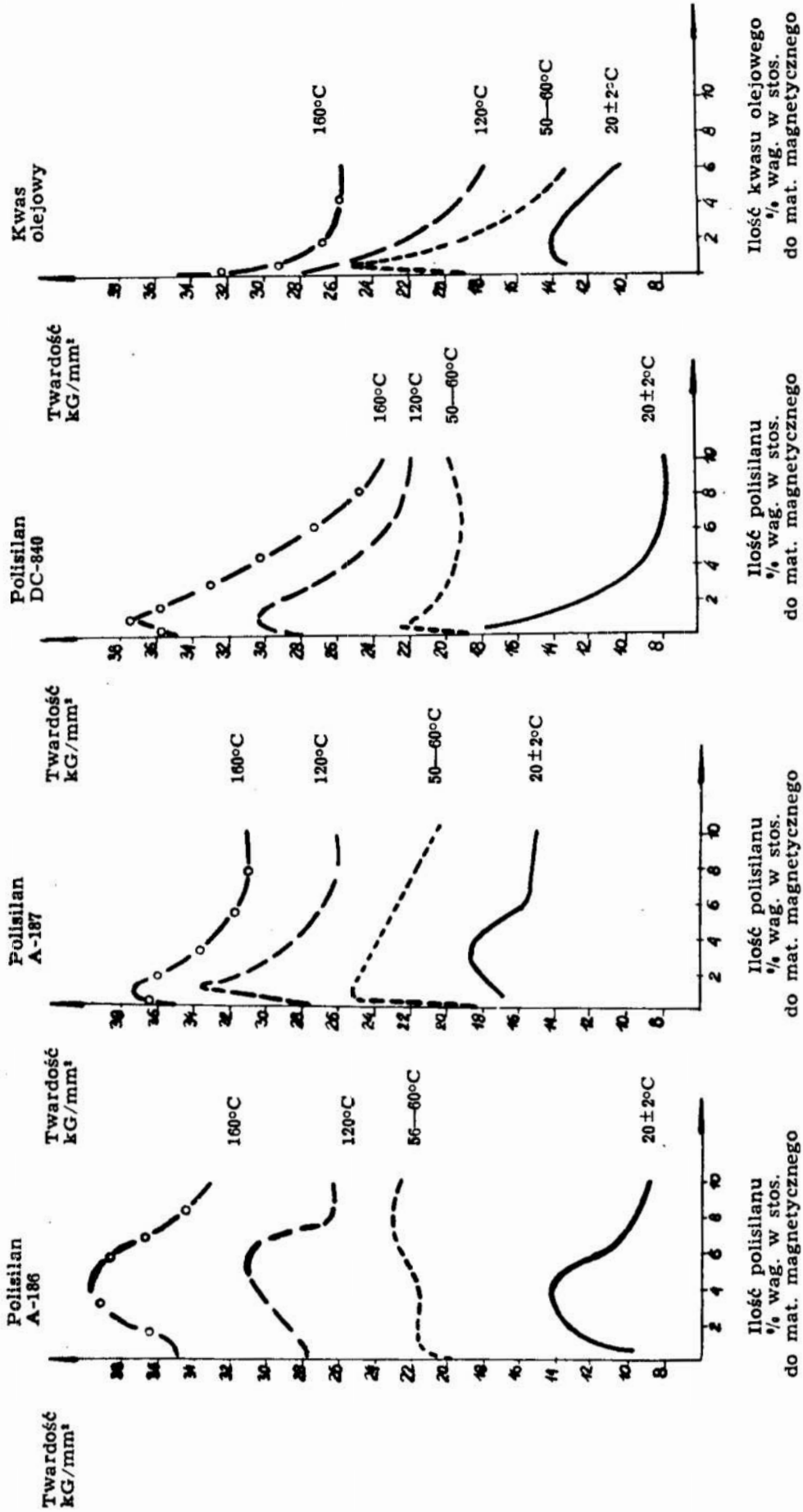
- krążek materiału ściernego CS-17
- obciążenie 500 g
- ilość cyklu 50, 100, 200 i 500.

Wyniki badania podano w tablicy 1 oraz na wykresach (rys. 5).

Z otrzymanych danych eksperymentalnych wyliczono współczynnik Tabera (T) według wzoru:

$$T = \frac{m \cdot 1000}{n}$$

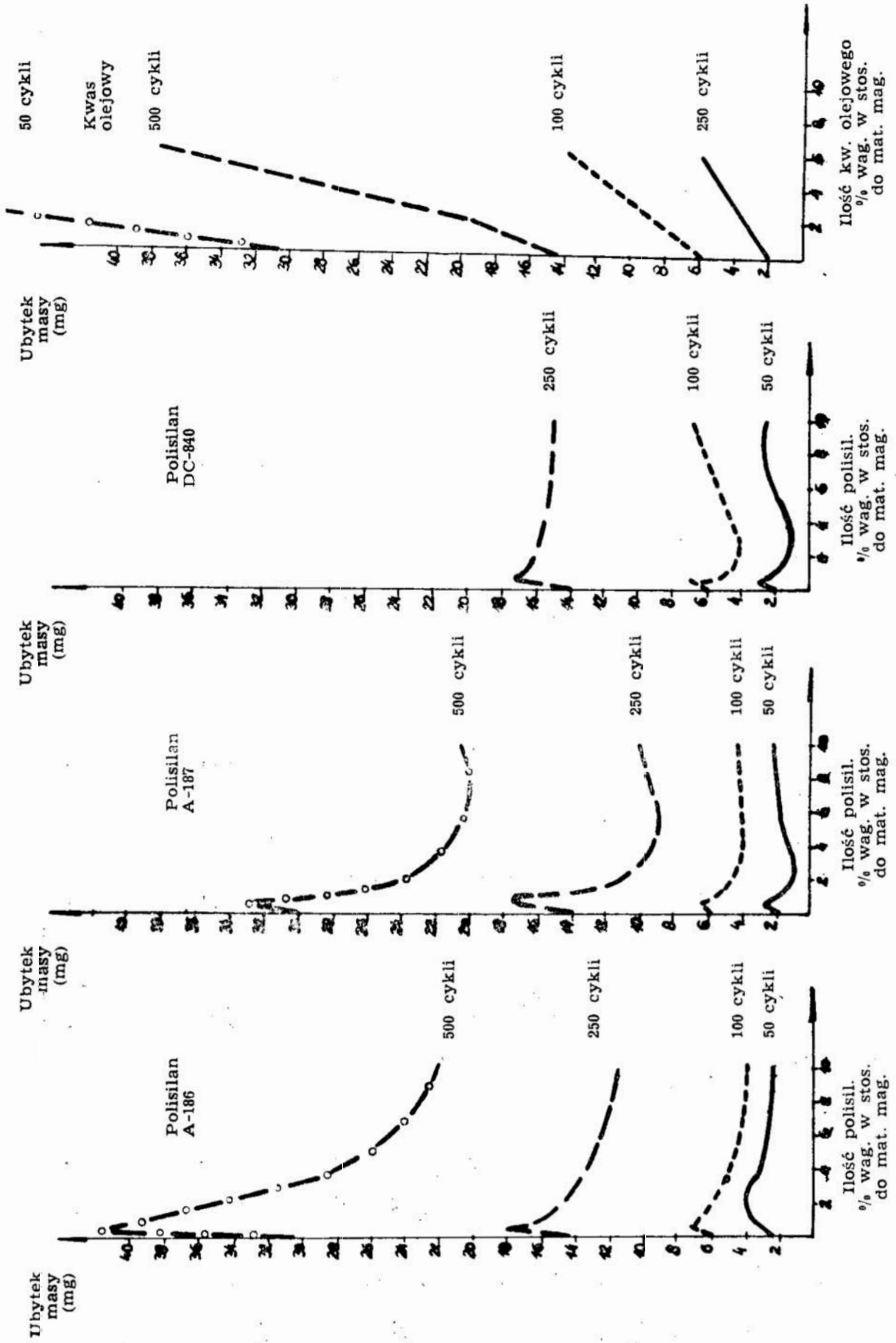
gdzie: m = ubytek masy badanej próbki
 n = ilość cykli.



Rys. 4. Wpływ polisilanów i kwasu olejowego na trwałość warstw magnetycznych. Krzywe obrazują przebieg procesu utwardzania warstw magnetycznych w zależności od ilości dodanego polisilanu.

BADANIE ŚCIERALNOŚCI WARSTW MAGNETYCZNYCH W PRZYRZĄDZIE
 TABER-ABRASER 503. ŚCIERALNOŚĆ WARSTWY MAGNETYCZNEJ
 WYRAŻONA UBYTKIEM MASY BADANEJ PRÓBK. ŚCIERANIE PROWADZONO
 PRZY OBCIĄŻENIU 500 G

Ilość cykli	Rodzaj polisilanu	Zawartość polisilanu w stosunku do — Fe ₂ O ₃							
		0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	11,0
50	A — 187	2,0	2,8	2,0	1,0	1,5	1,8	2,0	2,2
	A — 186	2,0	3,0	3,7	4,0	3,2	3,0	2,7	2,5
	DC — 840	2,0	3,0	1,8	1,1	1,0	2,1	2,6	2,6
	Kw. olejowy	2,0	2,4	2,0	3,5	5,0	6,2	—	—
100	A — 187	6,0	6,5	5,7	4,8	4,0	4,2	4,2	4,4
	A — 186	6,0	7,1	6,5	5,9	4,7	5,0	4,8	3,9
	LC — 840	6,0	7,0	4,7	4,0	4,6	5,3	6,0	6,8
	Kw. olejowy	6,0	6,6	7,4	7,4	12,0	13,4	—	—
250	A — 187	14,4	17,5	17,3	9,7	10,0	9,0	10,0	9,7
	A — 186	14,4	18,1	16,0	14,5	13,2	12,6	12,3	11,5
	DC — 840	14,4	17,3	16,2	15,6	15,4	15,1	15,1	15,0
	Kw. olejowy	14,4	15,2	17,9	19,7	32,8	36,5	—	—
500	A — 187	30,4	33,0	29,8	23,7	21,4	20,3	20,0	20,6
	A — 186	30,4	42,0	39,2	38,0	28,0	25,0	23,5	22,0
	DC — 840	30,4	—	—	27,3	30,0	34,5	34,1	33,3
	Kw. olejowy	30,4	28,0	36,5	46,6	67,0	66,0	—	—



Rys. 5. Zależności ścieralności warstw magnetycznych jako funkcje dodanego polysilanu i kwasu olejowego.

SCIERALNOŚĆ WARSTW MAGNETYCZNYCH, WYRAŻONA
WSPÓŁCZYNNIKIEM TABERA (T). ŚCIERANIE PRZY OBCIĄŻENIU 500 G

Ilość cykli	Rodzaj polisilanu	% zawartość silanu w stosunku do Fe ₂ O ₃									
		0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0		
50	A — 186	40,0	60,0	40,0	20,0	30,0	36,0	40,0	44,0		
	A — 187	40,0	56,0	74,0	80,0	64,0	60,0	54,0	50,0		
	DC — 840	40,0	60,0	36,0	22,0	20,0	42,0	52,0	52,0		
	Kw. olejowy	40,0	48,0	40,0	70,0	100,0	124,0	—	—		
100	A — 187	60,0	65,0	57,0	48,0	40,0	42,0	42,0	44,0		
	A — 186	60,0	71,0	65,0	59,0	47,0	50,0	48,0	39,0		
	DC — 840	60,0	70,0	47,0	40,0	46,0	53,0	60,0	68,0		
	Kw. olejowy	60,0	66,0	74,0	74,0	120,0	134,0	—	—		
250	A — 187	57,6	70,0	69,2	38,8	40,0	36,0	40,0	38,8		
	A — 186	57,6	72,4	64,0	58,0	58,4	50,4	49,2	46,2		
	DC — 840	57,6	69,2	64,8	62,4	61,4	60,4	60,4	60,0		
	Kw. olejowy	57,6	60,8	71,6	78,8	131,2	146,0	—	—		
500	A — 187	60,8	66,0	59,6	54,8	42,8	40,6	40,0	41,2		
	A — 186	60,8	80,4	78,4	76,0	56,0	50,0	47,0	44,0		
	DC — 840	60,8	—	—	54,6	60,0	69,0	68,2	66,6		
	Kw. olejowy	60,8	56,0	73,0	93,2	134,0	132,0	—	—		

Warstwy magnetyczne utwardzane były następująco:

płaskorównoległe płytki z blachy aluminiowej za pomocą wirówki.

Warstwy magnetyczne do badań ścieralności nanoszone były na

— stabilizacja przez 18 godzin w temperaturze $80 \pm 2^\circ\text{C}$;

— wygrzewane w temperaturze $50\text{--}60^\circ\text{C}$ lampami podczerwieni przez 12 godzin;

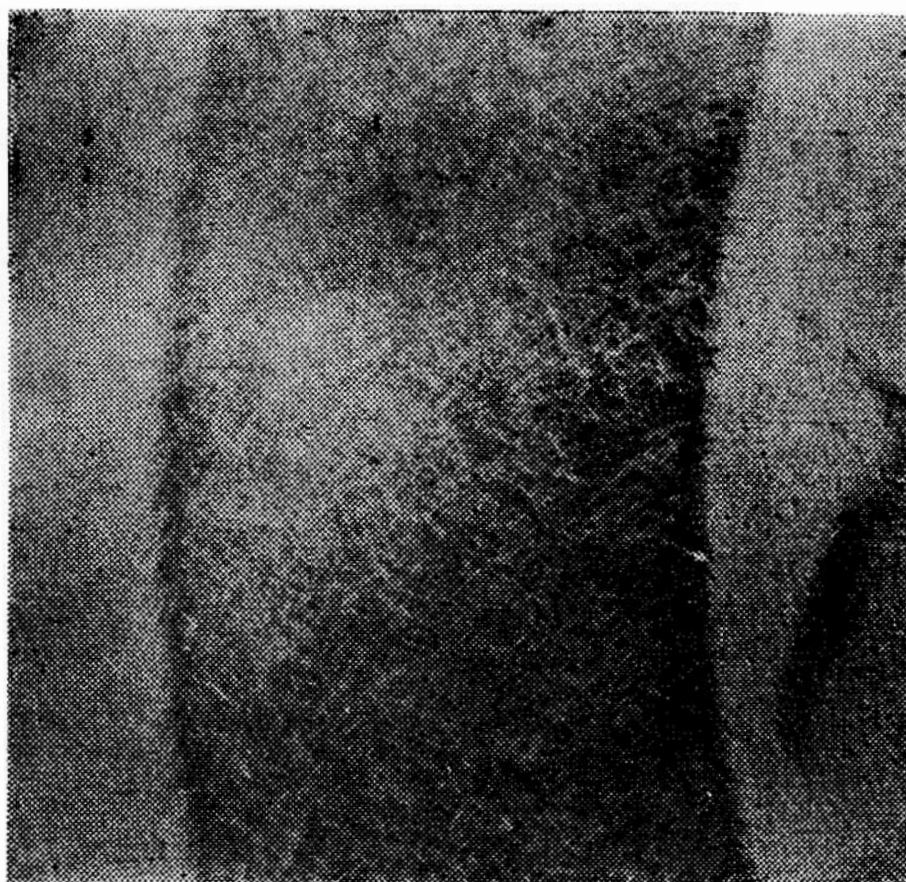
— wygrzewane przez 6 godzin w temperaturze $120 \pm 5^\circ\text{C}$.

Wyniki badań przedstawiono w tablicy 2.

Widok fragmentu próbki warstwy magnetycznej poddanej procesowi ścierania przedstawiono na zdjęciu (rys. 6).

Z przedstawionych danych wynika, że dodatek małych ilości polisilanów (do 1%) do zawiesin magnetycznych powoduje obniżenie odporności na ścieranie.

Przy zwiększaniu ilości dodawanego polisilanu do 6% otrzymuje się warstwy najbardziej odporne na ścieranie, dalsze zwiększanie ilości dodawanego polisilanu obniża odporność warstwy magnetycznej na ścieranie. Dla polisilanu A-186 obszar ilości dodatku, w którym od-



Rys. 6. Widok fragmentu próbki warstwy magnetycznej poddanej ścieraniu w przyrządzie Taber-Abraser 503. Powiększenie około 10 razy.

Tablica 3

PARAMETRY MAGNETYCZNE WARSTW MAGNETYCZNYCH

Rodzaj silanu lub kw. olejowy	Numer zawiesiny	Zawartość silanu (% wag.) w stos. do γ -Fe ₂ O ₃	Parametry magnetyczne			
			H ₀ (Oe)	B _r (Gs)	B _m (Gs)	B _r /B _m
-	S/91	0	220	990	1680	0,59
	S/105	0,5	220	970	1560	0,62
	S/106	1,0	220	910	1450	0,63
	S/1; S/59	2,0	230	960	1610	0,59
	S/2; S/60	4,0	230	800	1360	0,58
	S/3; S/61	6,0	225	800	1360	0,57
	S/61	8,0	215	880	1530	0,58
	S/4; S/63	10,0	230	860	1430	0,60
	S/102	0,5	220	880	1520	0,58
	S/103	1,0	220	1020	1700	0,60
	S/24; S/64	2,0	220	1120	1880	0,59
	S/104	3,0	220	1000	1640	0,61
	S/25; S/65	4,0	220	930	1480	0,62
	S/26; S/66	6,0	230	850	1230	0,60
	S/67	8,0	220	850	1480	0,57
	S/27; S/68	10,0	230	900	1450	0,62
	S/107	0,5	200	930	1510	0,62
	S/9; S/108	1,0	225	950	1580	0,60
	S/10; S/69	2,0	225	960	1560	0,59
	S/11; S/70	4,0	225	870	1320	0,59
	S/12; S/71	6,0	225	940	1600	0,59
	S/72	8,0	225	1000	1730	0,58
	S/73	10,0	220	810	1390	0,58
	S/74	0,5	210	990	1680	0,59
	S/75	1,0	215	900	1520	0,59
	S/76	2,0	220	640	1100	0,58
	S/77	4,0	225	640	1120	0,57
	S/78	6,0	235	650	1130	0,58

porność na ścieranie jest największa, jest nieco przesunięty (3—10%).

Odnosząc opisane wyniki badania odporności na ścieranie do wyników badania procesu utwardzania warstw magnetycznych można stwierdzić, że warstwy o największej twardości są najmniej odporne na ścieranie i że istnieje dla każdego polisilanu optymalna zawartość, przy której odporność na ścieranie jest największa.

5. Parametry magnetyczne badanych warstw.

Parametry magnetyczne oznaczone na ferrotesterze ORION przedstawiono w tablicy 3. Z badań tych wynikają następujące wnioski:

- siła koercji nie zależy od ilości dodawanego polisilanu ani kwasu olejowego;
- dla polisilanów A-186 i A-187 pozostałość magnetyczna (B_r) i indukcja właściwa maksymalna (B_m) maleją. Związane jest to ze zmniejszaniem się zawartości $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w warstwie w wyniku zwiększania się zawartości substancji żywicznych;
- w przypadku DC-840 pozostałość magnetyczna i indukcja właściwa maksymalna są niezależne od ilości dodawanego polisilanu.

Przy dodawaniu kwasu olejowego:

- wzrasta siła koercji;
- znacznie maleje pozostałość magnetyczna.

Dodatek polisilanów do zawartości 4% nie ma zasadniczego wpływu na zawartości parametrów magnetycznych. Natomiast dodatek powyżej 1% kwasu olejowego znacznie obniża pozostałość magnetyczną i indukcję właściwą maksymalną.

WNIOSKI

1. Dodatki polisilanów do zawiesin $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w ośrodkach dyspersyjnych z żywic epoksydowych zmniejszają znacznie szybkość sedymentacji tlenków w zawiesinie oraz zwiększają końcową objętość sedymentu. Powyższe działanie jest najbardziej efektywne do 2% dodanego polisilanu. Polisilan A-187 wykazuje najbardziej efektywne działanie.
2. Lepkość zawiesiny wyrażona czasem wypływu jest zależna od ilości polisilanów; mała ilość polisilanu do 1,5% powoduje podwyższenie, a dodatek większych ilości powoduje obniżenie lepkości zawiesin magnetycznych.
3. Dodatek polisilanów powyżej 6% w stosunku do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powoduje obniżenie zawartości $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w warstwie, a jednocześnie występuje wzrost zawartości substancji żywicznych.
4. Każdy badany polisilan powoduje indywidualne maksimum twardości warstwy magnetycznej dla określonej ilości dodawanego polisilanu.
5. Kwas olejowy obniża twardość warstwy magnetycznej.
6. Dodatek małych ilości polisilanów (do 1%) do zawiesin magnetycznych powoduje obniżenie odporności na ścieranie. Zwiększenie ilości polisilanu do 6% daje warstwy najbardziej odporne na ścieranie.

7. Zawartość polisilanu do 4% w zawieszynie nie ma zasadniczego wpływu na wartości parametrów magnetycznych, natomiast dodatek kwasu olejowego powyżej 1% znacznie obniża parametry magnetyczne warstwy.

Autorzy dziękują mgr inż. Mamakowi z Instytutu Chemii Ogólnej za przeprowadzenie badań ścieralności warstw magnetycznych, oraz mgr inż. Hannie Kuźnickiej z Instytutu Maszyn Matematycznych za przeprowadzenie pomiarów właściwości magnetycznych.

LITERATURA CYTOWANA

1. E. K. Fischer, Colloidal dispersions — John Wiley and Sons Inc. New York (1958).
2. E. Altrichter, Das Magnetband — Verlag Technik — Berlin (1958).
3. G. I. Braginskij, E. N. Timofjejew, Technologia magnitnych ljent Izd. Chimija — Leningrad 1974, str. 213—222.
4. Z. Klonowski, Nowoczesne podstawy technologii lakierów, Warszawa — PWT (1951).
5. Ju. S. Lipatow, Fizyko-chemija napońnionych polimierow — Kijów, „Naukowa dumka” (1967).
6. J. W. Mc Bain, Trans. Farad. Soc. Inc. 9, 99, (1913).
7. Ryan, Harkins, Gans — Ind. Eng. Chem. 24, 1288, (1962).
8. A. V. Blom, Organic Coatings in Theory and Practica, New York, Elsevier publ. Co Inc. (1949).
9. L. M. Higasaki, Patent Francuski nr 2017943 (29.05.1970).
10. Memorex Corporation, Patent Francuski nr 1552411.
11. BN-66/6110-16, Badanie ścieralności powłok lakierowych aparatem Tabera.

S. Klimczyk

Inst. Inżynierii Materiałowej WSInż.

P. Adamski

Ins. Fizyki Politechniki Łódzkiej.

R. Czyżewski

Inst. Inż. Materiałowej WSInż.
w Koszalinie.

BADANIE WZROSTU SFEROLITÓW W PROCESIE IZOTERMICZNEJ KRYSTALIZACJI PELARGOMIANU CHOLESTERYLU

STRESZCZENIE

W pracy badano szybkość wzrostu sferolitów próbek pelargonianu cholesterylu o grubościach 12, 100, 200 μm . Do badania zastosowano metodę mikroskopową. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono funkcje:

$$\ln. G = f\left(\frac{1}{T\Delta T}\right) \text{ i } \ln. G = f\left(\frac{1}{T\Delta T^2}\right)$$

Pierwsza funkcja jest liniowa a druga nie. Przebieg tych funkcji świadczy o tym, że nukleacja wtórna jest dwuwymiarowa.

КОРОТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе исследовано скорость роста сферолитов образцов пеларгоната холестерина толщиной 12, 100, 200 μm . На основании полученных значений сделано функцию $\ln. G = f\left(\frac{1}{T\Delta T}\right)$ $\ln. G = f\left(\frac{1}{T\Delta T^2}\right)$ Первая функция прямолинейная, а вторая непрямолинейная. Течение этой функции говорят, что вторичное зародыщеобразование является дврхмерное.

ZUSAMMENFASSUNG

In diese Arbeit ist der Anwachsen der Sphärolite in dem isothermischen Process der kristallisation Pelargonatcholesterin geprüft. Die angegebene Ergebnisse

zeigen Uns, dass die Abhängigkeit der Sphäroliteradius in der Zeitfunktion lineare ist. In die Niedertemperaturen ist der kristallisation Anwuchs der Sphärolite dur die Aktivierungsenergie ΔE^* bestimmt. Die Sekundärnukleation die den Zuwuchs der Sphärolite veranlasst ist zweidimensional.

W P R O W A D Z E N I E

Pelargomian cholesterylu należy do grupy substancji wykazujących własności ciekłokrystaliczne. Substancje te charakteryzują się pewnym uporządkowaniem cząsteczek w stanie ciekłym. W zależności od stopnia uporządkowania rozróżnia się trzy mezofazy w jakich ciekłe kryształy mogą występować.

Są to: mezofaza nematyczna, smektyczna i cholesteryłowa. Pelargomian cholesterylu należy do grupy ciekłych kryształów typu cholesteryłowego.

Zjawisko izotermicznej krystalizacji substancji ciekłokrystalicznych, którego teorię opracował M. Avramii [1, 2, 3] jest kontrolowane przez dwa równocześnie zachodzące procesy: proces powstawania zarodków krystalizacji oraz wzrost tych zarodków.

Tworzenie się zarodków krystalizacji towarzyszy zmniejszaniu się objętościowej energii swobodnej oraz wzrost powierzchniowej energii swobodnej układu. Dla pojedynczego zarodka o kształcie kulistym [4] zmianę energii swobodnej ΔF można wyrazić następująco:

$$\Delta F = - \frac{4}{3} \Pi r^3 \Delta f_v + 4 \Pi r^2 \Delta f_s$$

gdzie:

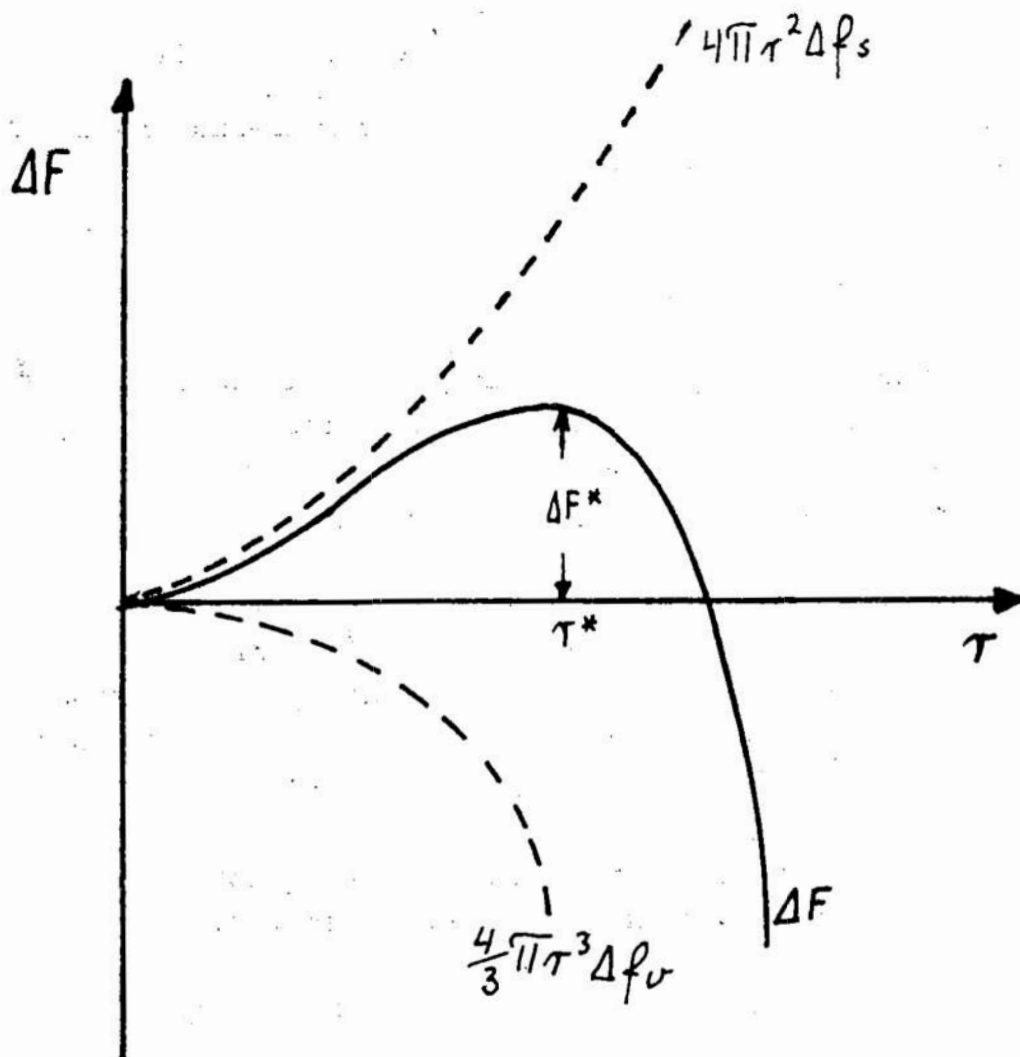
Δf_v — zmiana energii swobodnej przypadająca na jednostkę objętości.

Δf_s — powierzchniowa energia swobodna przypadająca na jednostkę powierzchni.

r — promień zarodka.

Zależność energii swobodnej ΔF od promienia zarodka wyrażoną wzorem (1) przedstawiono na rys. 1. Jak widać na rys. 1 powiększeniu się zarodka aż do pewnej krytycznej wielkości r^* towarzyszy przyrost energii swobodnej układu do wielkości ΔF^* . Gdy zarodek krystalizacji przekroczy rozmiar krytyczny.

r^* wzrostowi jego towarzyszy spadek energii swobodnej układu. Rozrastać mogą się więc te zarodki, które przekroczyły rozmiar krytyczny,



Rys. 1. Zależność energii swobodnej zarodka krystalizacji o kształcie kulistym jako funkcja jego promienia [4].

zaś te, które nie osiągnęły rozmiarów krytycznych rozpadają się. Dla krytycznego zarodka spełniony będzie warunek

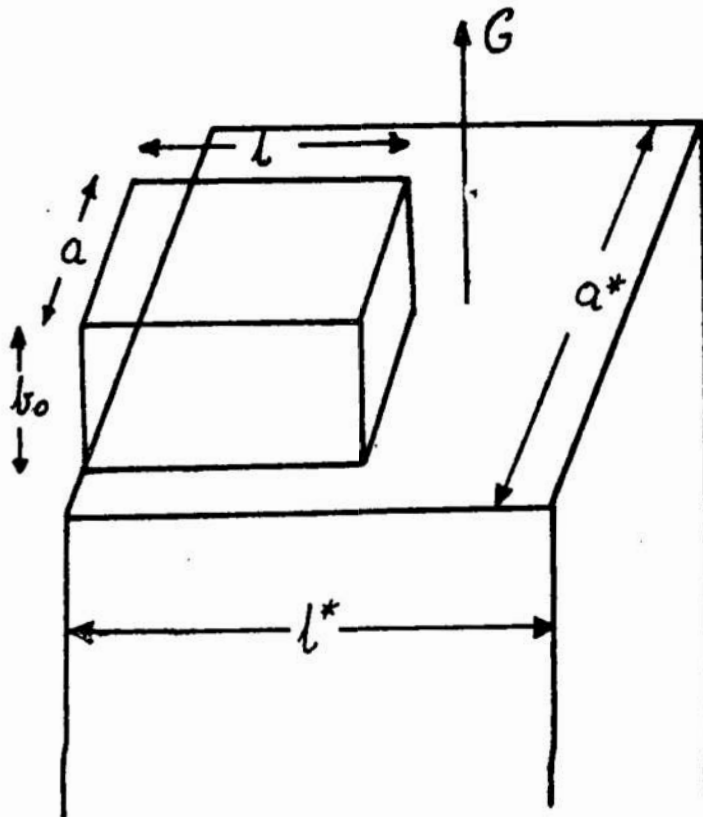
$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 0$$

Z tego warunku można otrzymać.

$$r = r^* = \frac{2 \Delta f_s}{\Delta f_v} \quad (2)$$

Uwzględniając zależność [5]

$$\Delta f_v = \frac{\Delta h_v (T_t - T)}{T_t} = \frac{\Delta h_v \Delta T}{T_t} \quad (3)$$



Rys. 2. Model powstawania zarodka dwuwymiarowego na ścianie kryształu, b_0 — ustalony rozmiar zarodka w kierunku prostopadłym do ściany kryształu.

otrzymuje się wyrażenia na rozmiar krytyczny zarodka krystalizacji, oraz energię potrzebną do jego utworzenia przedstawionych w postaci wzorów:

$$r^* = \frac{2 \Delta f_s T_t}{\Delta h_v \Delta T} \quad (4)$$

$$\Delta F^* = \frac{16 \Pi (\Delta f_s)^3 T_t^2}{3 (\Delta h_v)^2 (\Delta T)^2} \quad (5)$$

gdzie:

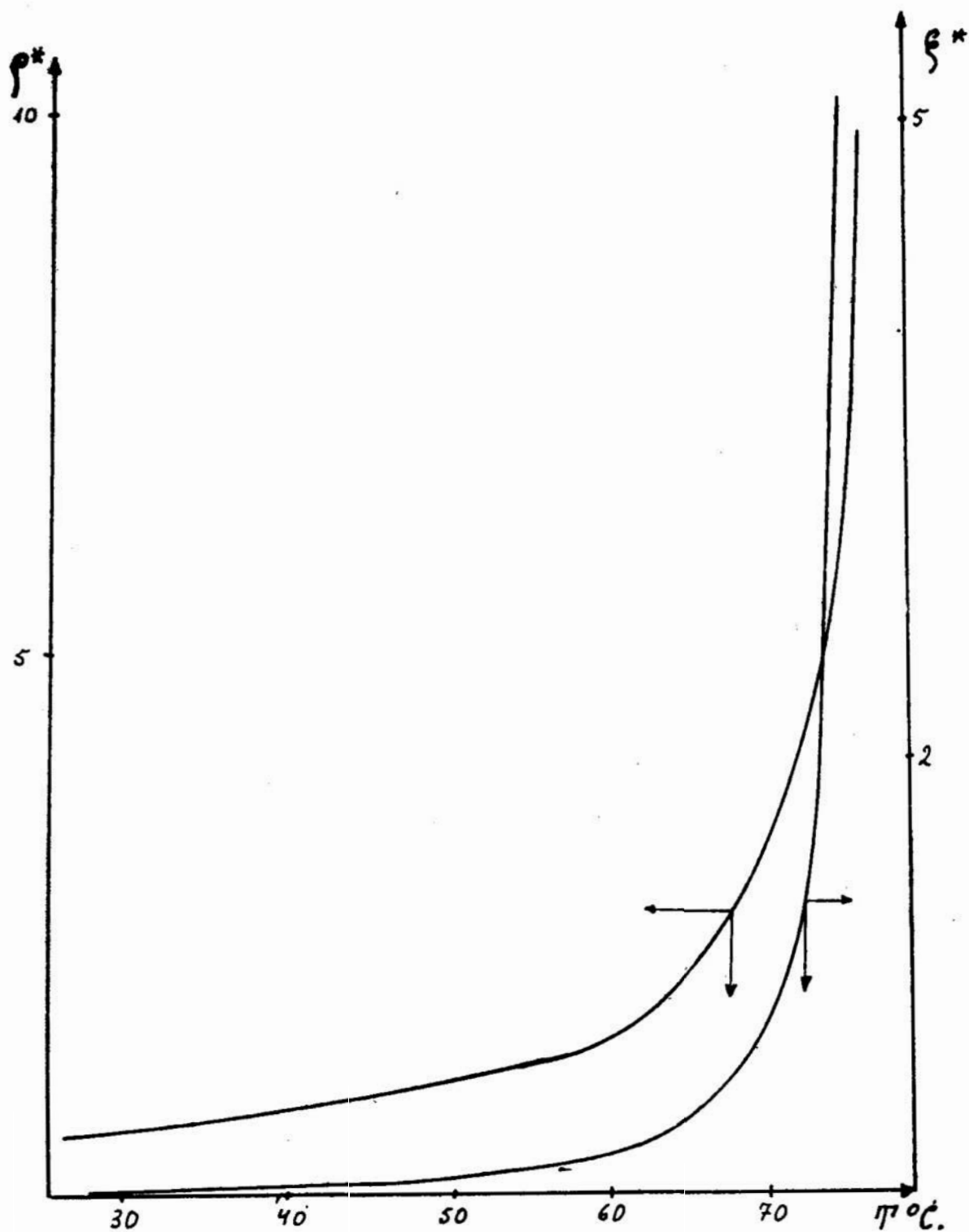
Δh_v — ciepło topnienia na jednostkę objętości

T_t — temperatura topnienia

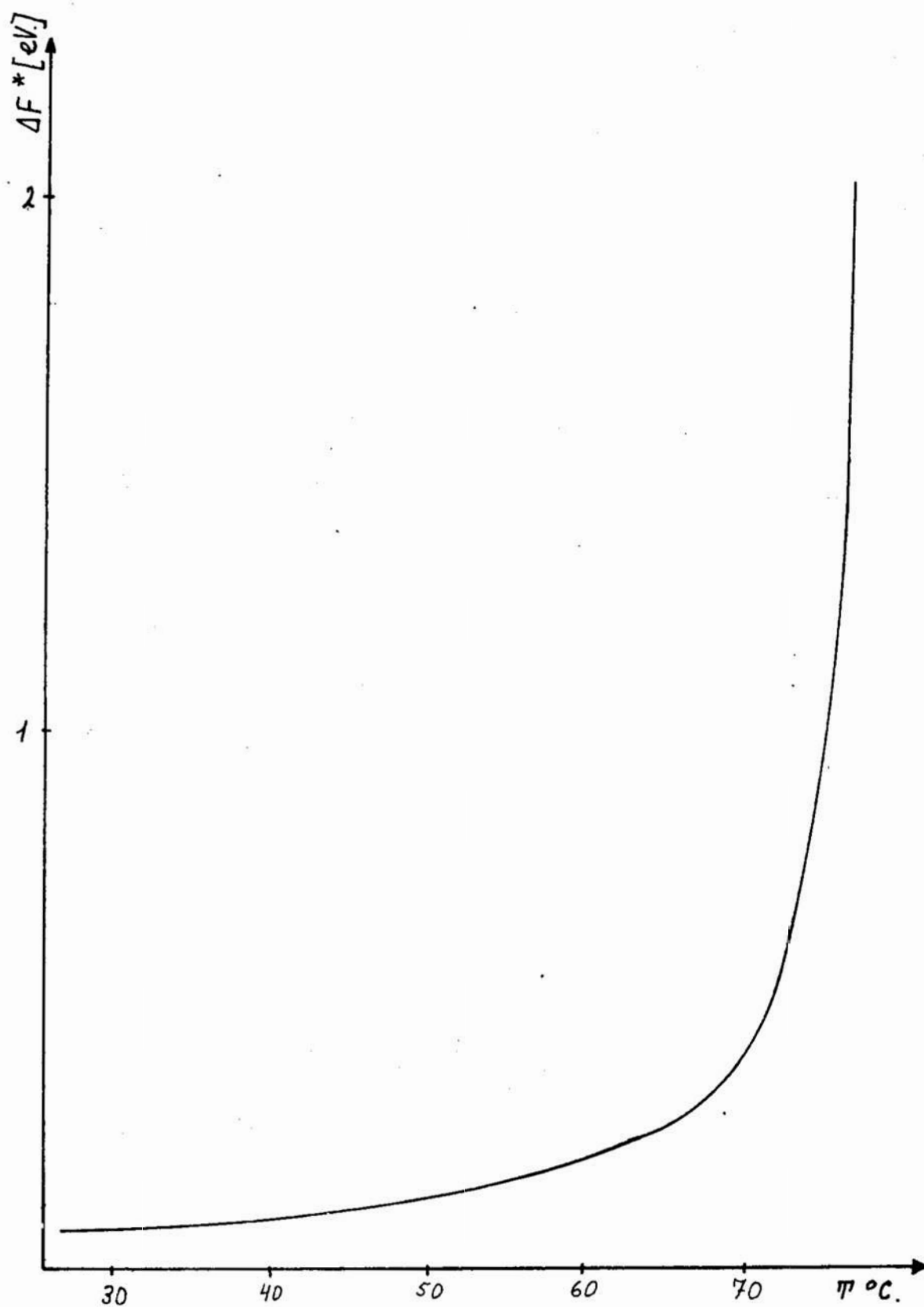
T — temperatura krystalizacji

$T_t - T = \Delta T$ — stopień przechłodzenia

Prowadząc analogiczne rozumowanie przy założeniu, że zarodek ma kształt cylindryczny i posiada q cząsteczek w przekroju poprzecznym



Rys. 3. Zależność rozmiarów krytycznych zarodka krystalizacji obliczono dla pelargomianu cholesterolu wg wzorów 6. w oparciu o dane z prac [8—11].



Rys. 4. Zależność energii swobodnej potrzebnej do powstania zarodka krystalizacji o rozmiarach krytycznych obliczona dla pelargomianu cholesterylu wg wzoru 7. w oparciu o dane zawarte w pracach [8, 9, 10, 11].

oraz ξ cząsteczek wzdłuż długości cylindra otrzymuje się następujące wyrażenia na rozmiary krytyczne zarodka oraz odpowiadającą im barierę energetyczną [6].

$$Q^* = \frac{4 \Pi \delta_o T_t}{\Delta h_\mu \Delta T}; \quad \xi^* = \frac{4 \Pi \delta_t^2 T_t^2}{(\Delta h_\mu)^2 (\Delta T)^2} \quad (6)$$

$$\Delta F^* = \frac{8 \Pi \delta_t \delta_o^2 T_t^2}{(\Delta h_\mu)^2 (\Delta T)^2} \quad (7)$$

gdzie:

δ_o — swobodna energia powierzchniowa bocznej powierzchni przypadająca na jedną cząsteczkę

δ_t — swobodna energia powierzchniowa powierzchni podstawy przypadająca na jedną cząsteczkę

Δh_μ — ciepło topnienia na jedną cząsteczkę.

Jeżeli na powierzchni ściany już rosnącego kryształu tworzy się zarodek o ustalonym wymiarze b_o , w kierunku prostopadłym do ściany kryształu, rozrastając się dalej w kierunku równoległym do ściany kryształu (rys. 2) to energia odpowiadająca rozmiarowi krytycznemu tego zarodka wg [6 i 7] wynosi:

$$\Delta F^* = \frac{4 b_o \delta_1 \delta_2 T_t}{\Delta h_v \Delta T} \quad (8)$$

gdzie:

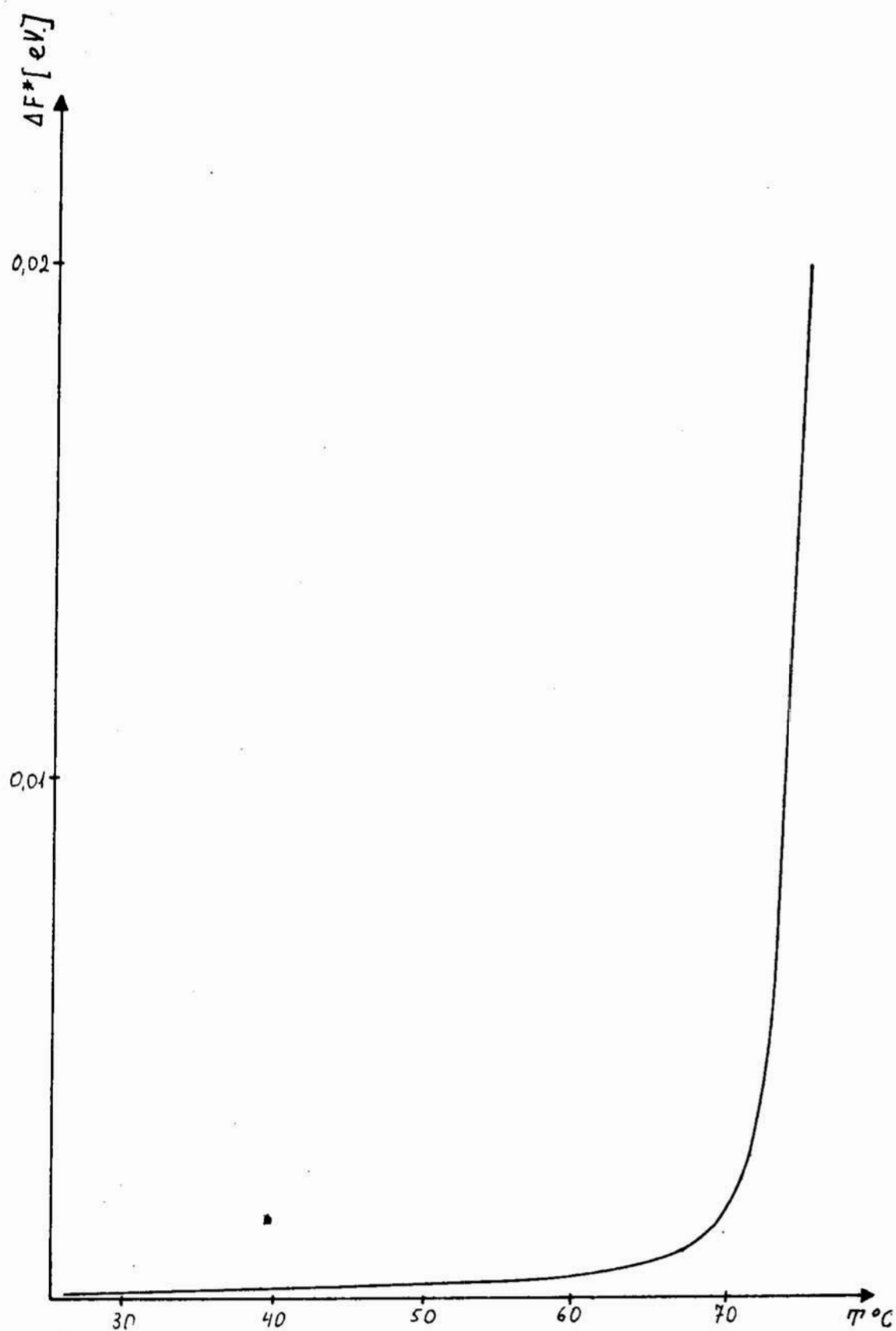
b_o — ustalony rozmiar zarodka

δ_1, δ_2 — swobodna energia powierzchniowa odpowiednich ścian na jednostkę powierzchni

Δh_v — ciepło topnienia na jednostkę objętości.

Zależności wielkości krytycznych od temperatury krystalizacji wyrażone wzorami 6, 7, 8 zostały przedstawione na rys. 3, 4, 5. Obliczenia od tych rysunków wykonano dla podanego pelargomianu cholesterylu w oparciu o dane zawarte w pracach [8, 9, 10, 14].

Z rysunku 3 widać, że ze wzrostem temperatury krystalizacji rozmiary krytyczne zarodka rosną. W niższych temperaturach krystalizacji jest więc większe prawdopodobieństwo powstawania zarodków krystalizacji. Analogiczne wnioski można wysnuć z rys. 4 i 5. W niższych temperaturach krystalizacji energia potrzebna do powstania zarodka o roz-



Rys. 5. Zależność energii swobodnej do powstania zarodka krystalizacji o rozmiarach krytycznych obliczona dla pelergomianu cholesterylu wg wzoru 8. w oparciu o dane zawarte w pracach [8, 9, 10, 11].

miarach krytycznych jest mniejsza niż w temperaturach wyższych, dlatego prawdopodobieństwo powstawania tych zarodków też jest większe w niższych temperaturach.

Zarodki krystalizacji, które przekroczyły rozmiar krytyczny rozrastają się dalej dając krystolity. Krystolity łączą w większe struktury zwane sferolitami. Zostało to potwierdzone w wielu badaniach [6, 8, 9, 11, 12, 13]. Badania te potwierdziły, że liniowa szybkość wzrostu sferolitów G ma podobny przebieg w funkcji temperatury krystalizacji jak szybkość nukleacji podana przez Turubulla i Fischera [12]. Dane doświadczalne [5] wskazują, że wzrost sferolitów kontrolowany jest procesem wtórnej nukleacji. Należy rozróżniać więc krystolity powstałe w wyniku pierwotnej nukleacji dając początek sferolitom oraz krystolity powstałe w wyniku wtórnej nukleacji prowadzące do wzrostu sferolitów. Szybkość wzrostu sferolitów można wyrazić następująco [5, 6, 7].

$$G = G_0 e^{-\frac{\Delta E^* + \Delta F^*}{kT}} \quad (9)$$

gdzie:

G — liniowa szybkość wzrostu sferolitów

G_0 — stała

ΔE^* — swobodna energia aktywacji procesu przez powierzchnię rozdziału ciec — zarodek.

ΔF^* — energia potrzebna do powstania zarodka o rozmiarach krytycznych wyrażono we wzorach 7 i 8

k — stała Boltzmana

T — temperatura krystalizacji w skali Kelwina.

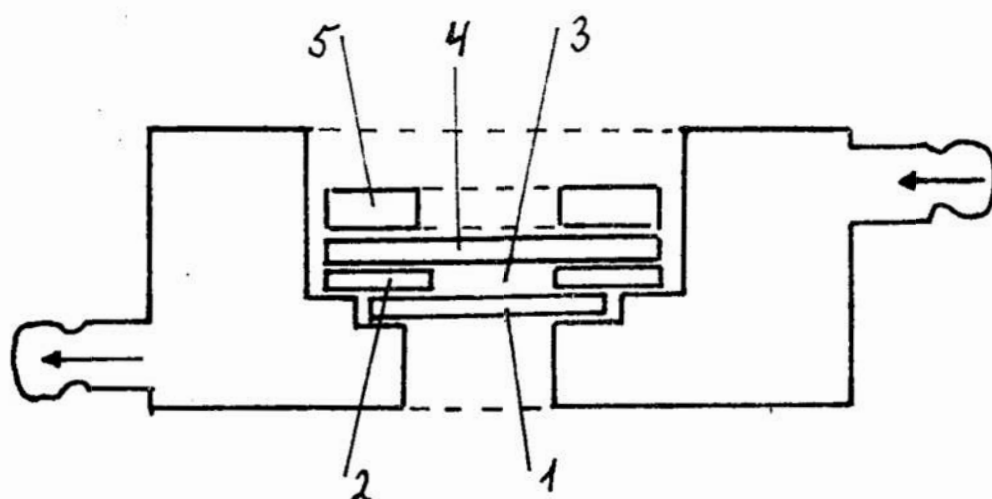
Uwzględniając wyrażenia 7, 8, 9 można szybkość wzrostu sferolitów wyrazić następującymi wzorami:

Nukleacja trójwymiarowa

$$G = G_0 e^{-\left[\frac{\Delta E^*}{kT} + \frac{8 \Pi \delta_t \delta_b^2 T_t^2}{(\Delta h_\mu)^2 (\Delta T)^2 kT} \right]} \quad (10)$$

Nukleacja dwuwymiarowa

$$G = G_0 e^{-\left[\frac{\Delta E^*}{kT} + \frac{4 b_0 \delta_1 \delta_2 T_t}{\Delta h_v kT \Delta T} \right]} \quad (11)$$



Rys. 6. Schemat komórki pomiarowej, 1 — szkiełko przedmiotowe, 2 — pierścień z folii teflonowej, 3 — próbka poddana krystalizacji, 4 — szkiełko nakrywkowe, 5 — płytka dociskowa.

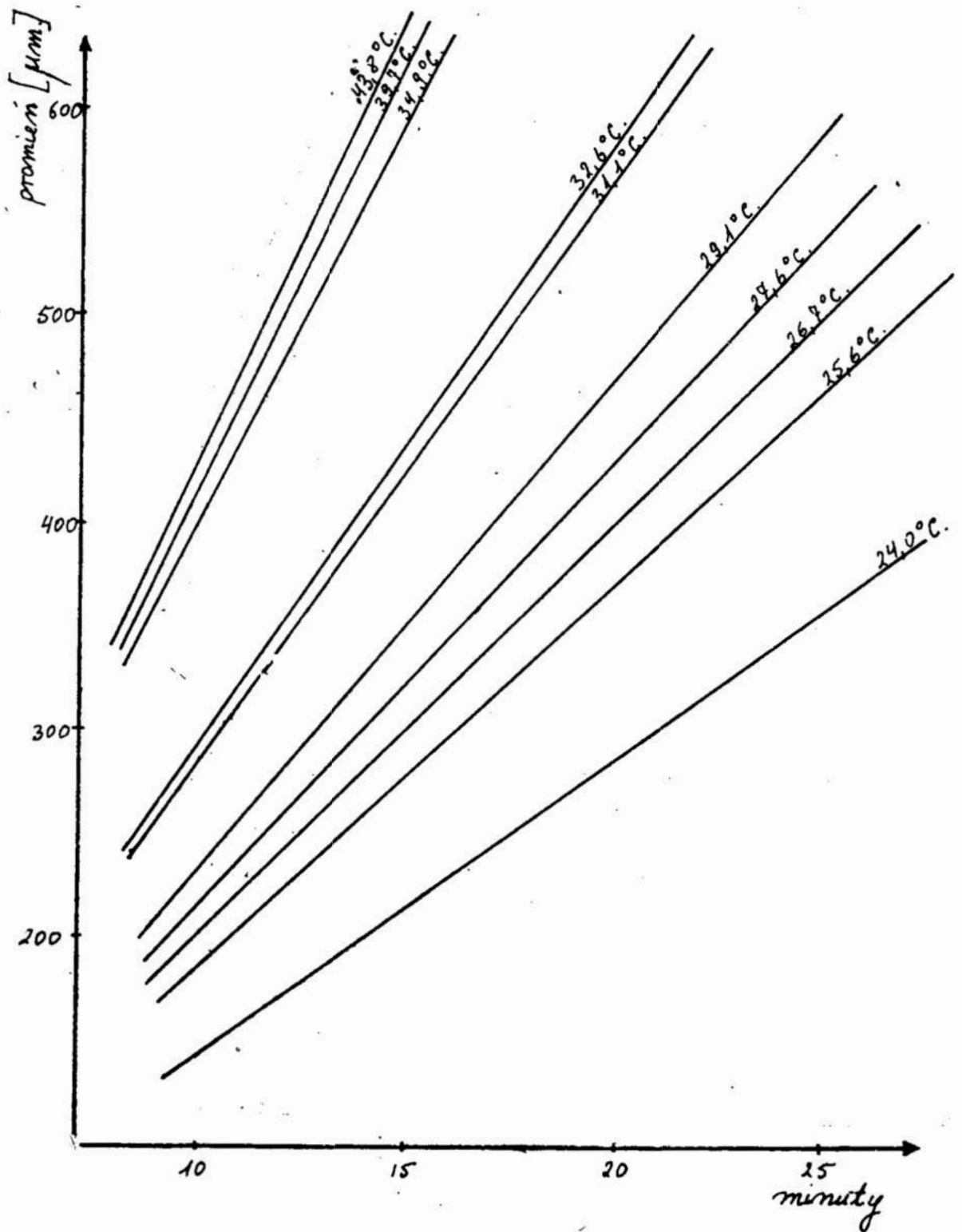
Z charakteru wyrażeń 10 i 11 widać, że funkcja G osiąga dla pewnej wartości T maksimum. Z lewej strony maksimum główną rolę w procesie wzrostu odgrywa pierwszy człon czyli energia aktywacji procesu ΔE^* natomiast z prawej strony maksimum — drugi człon przedstawiający energię potrzebną do powstania zarodka o rozmiarach krytycznych.

W niniejszej pracy sprawdzono w oparciu o powyższe rozważania teoretyczne sposoby nukleacji wtórnej w procesie izotermicznej krystalizacji pelargomianu cholesterylu. Próbowano znaleźć odpowiedź na pytanie czy jest on dwu, czy trójwymiarowe.

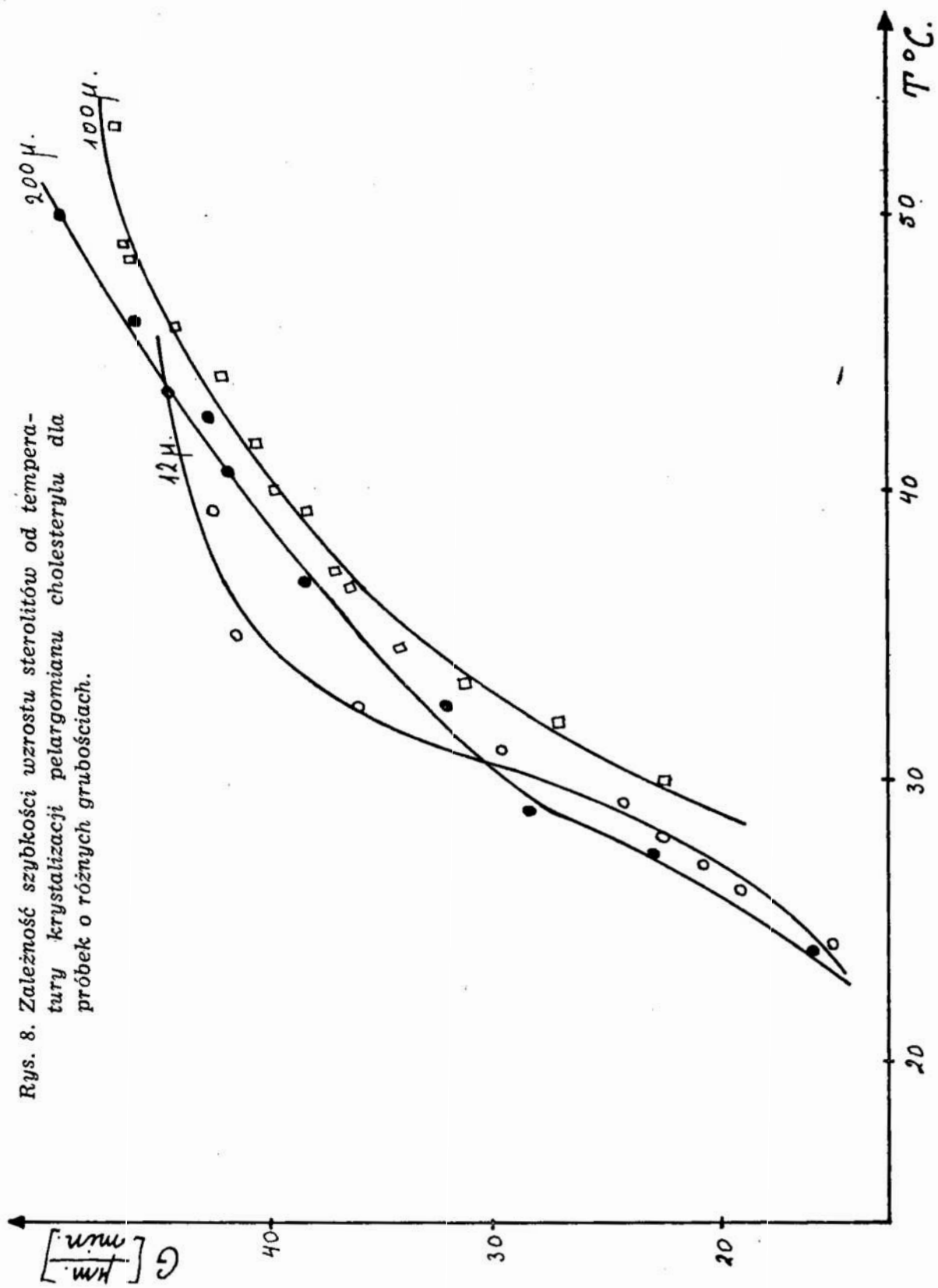
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

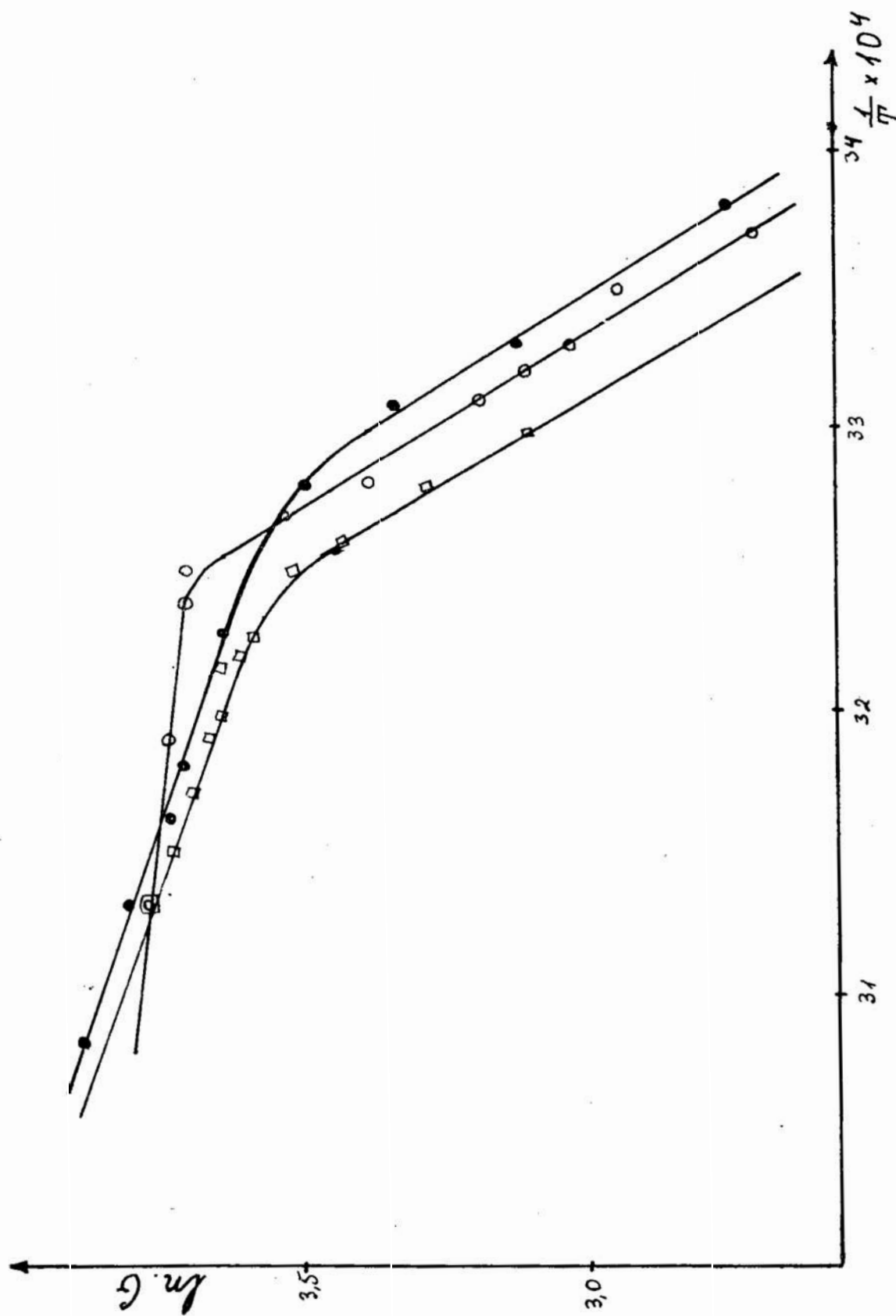
Do badania szybkości wzrostu sferolitów w procesie izotermicznej krystalizacji używano pelargomianu cholesterylu syntezowanego w Akademii Medycznej w Łodzi. Pomiary przeprowadzono na mikroskopie produkcji PZO typu MB-30. Badane próbki umieszczono w specjalnej termostatowanej komórce przedstawionej schematycznie na rys. 6. Komórka znajdowała się między dwoma skrzyżowanymi nikołami.

Do komórki pomiarowej wprowadzono sproszkowany pelargomian cholesterylu, następnie doprowadzono go do stanu cieczy izotropowej i dalej ochładzano do żądanej temperatury, w której przeprowadzono izotermiczną krystalizację. Z chwilą pojawienia się sferolitów fotografowano próbkę w odstępach czasu od 0,5 do 2 min. w zależności od temperatury. Pomiary przeprowadzono dla różnych temperatur i różnych grubości próbek. Osiągnięto to przez wkładanie odpowiednich pierścieni z folii teflonowej między szkiełka. W pierścieniach były zrobione otwory aby

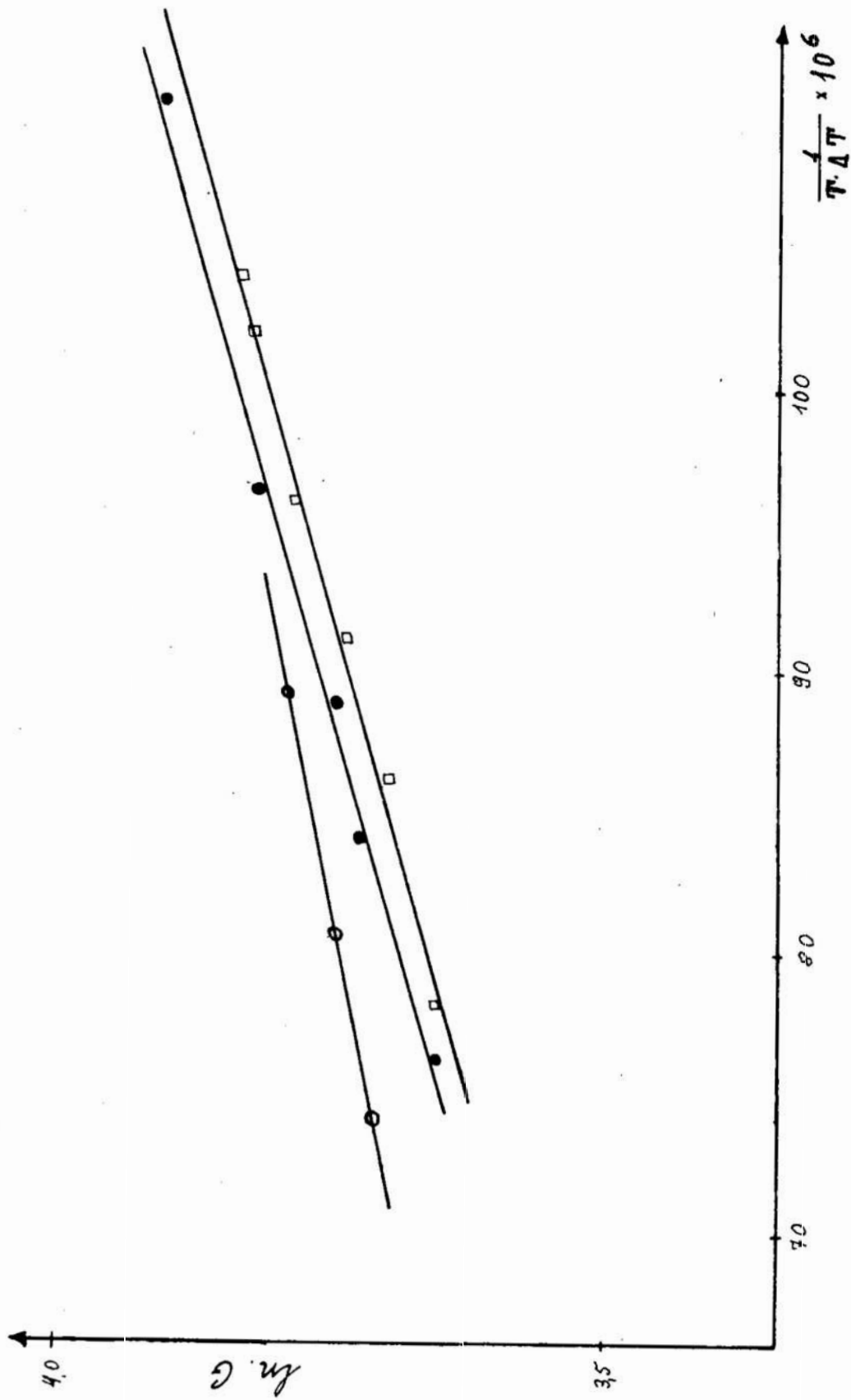


Rys. 7. Zależność promieni sterolitów od czasu krystalizacji w różnych temperaturach krystalizacji do próbki o grubości 12 μm (pelargomian cholesterylu).

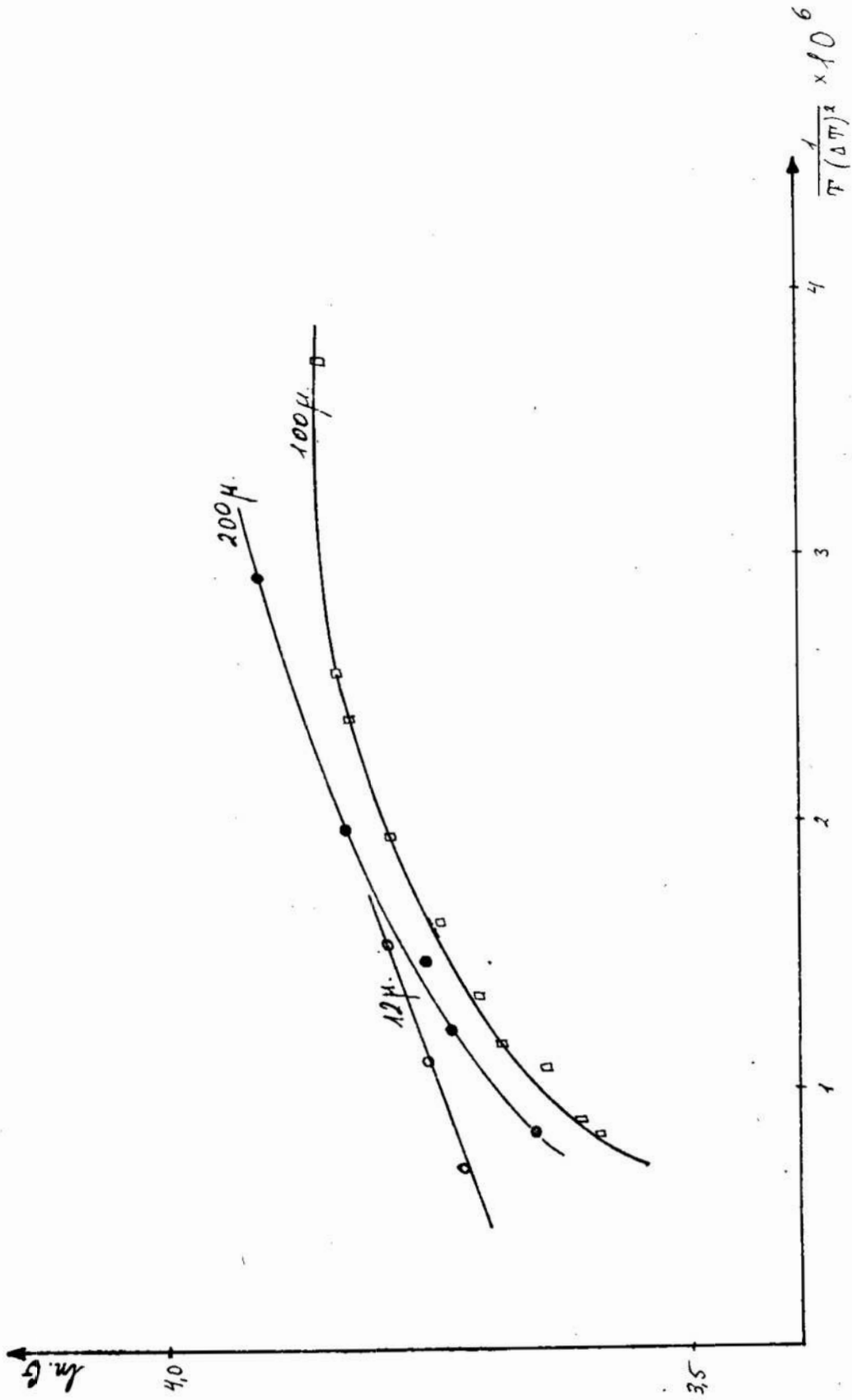




Rys. 9. Zależność logarytmu naturalnego z szybkością wzrostu sterolitów od odwrotności temperatury krystalizacji dla próbek o różnych grubościach. (pe-largomian cholesterolu).



Rys. 10. Zależność $\ln G$ od $\frac{1}{T \Delta T}$ dla próbek pelargonianu cholesterolu o róż-
nych grubościach.



Rys. 11. Zależność $\ln G$ od $\frac{1}{T(\Delta T)^2}$ dla próbek pelargomianu cholesterolu o różnych grubościach.

nadmiar materiału nie wpływał na grubość badanej próbki. Otrzymane obrazy sferolitów na filmie zostały dalej powiększone i wykonano pomiary ich średnic w funkcji czasu trwania krystalizacji. Znając średnice sterolitów obliczono dla każdej grubości próbki szybkość wzrostu sferolitów G w badanych temperaturach. Obliczenia wykonano metodą najmniejszych kwadratów.

Wyniki obliczeń zawarte są w tabelach I, II, III.

WYKAZ TABEL

TABELA I

Szybkość wzrostu sterolitów G w procesie izotermicznej krystalizacji pelargomanu cholesterylu do próbki o grubości $12 \mu\text{m}$ w różnych temperaturach krystalizacji.

T [°C]	24,0	25,6	26,7	27,6	29,1	31,1	32,6	34,9	39,7	43,8
$G \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \right]$	14,8	19,1	20,6	22,2	24,1	29,5	29,8	41,5	42,6	44,5

TABELA II

Szybkość wzrostu sterolitów G w procesie izotermicznej krystalizacji pelargomanu cholesterylu dla próbki o grubości $100 \mu\text{m}$ w różnych temperaturach krystalizacji.

T [°C]	30,1	31,9	33,7	34,5	36,8	37,3	37,6	39,6	40,0	40,3
$G \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \right]$	22,2	26,8	31,0	34,1	36,5	37,3	39,6	38,2		39,7

T [°C]	42,0	44,3	46,2	48,5	49,2	53,4
$G \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \right]$	40,8	42,2	44,5	46,2	46,8	47,0

TABELA III

Szybkość wzrostu sterolitów G w procesie izotermicznej krystalizacji pelargomanu cholesterylu do próbki o grubości $200 \mu\text{m}$ w różnych temperaturach krystalizacji.

T [°C]	23,7	27,2	28,5	32,5	36,8	40,9	43,1	46,3	50,8
$G \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \right]$	15,3	22,7	28,4	32,0	38,6	42,1	42,8	46,1	50,5

W oparciu o tabelę I policzono promienie sferolitów w funkcji czasu dla różnych temperatur. Wyniki te przedstawione są na rys. 7. Rys. 8 przedstawia zmiany wartości G w funkcji temperatury dla różnych gru-

bości warstwy krystalizującej. Stwierdzić należy, że zależności te są zgodne z przebiegami funkcji przedstawionej wzorami 9, 10, 11. Równocześnie stwierdzić należy, że ze wzrostem grubości warstwy krystalizującej maksimum wartości G przesuwa się w kierunku wyższych temperatur krystalizacji.

Kształty krzywych na rys. 8 sugerują, że proces wzrostu sferolitów kontrolowany jest przez energię aktywacji ΔE^* .

Dla tego przypadku zgodnie ze wzorem 9, $\ln G$ powinien być liniową funkcją $\frac{1}{T}$. Zależności te przedstawia rys. 9. Na jego podstawie widać,

że dla dużych wartości $\frac{1}{T}$ czyli dużych stopni przechłodzenia wszystkie zależności są protoliniowe. To jest dowodem, że proces wzrostu sferolitów jest kontrolowany przez energię aktywacji ΔE^* . Z nachylenia tych funkcji wyznaczono wartość ΔE^* i otrzymano 0,7 eV.

W miarę wzrostu temperatury krystalizacji funkcje te ulegają załamaniu. Oznacza to, że w pewnej temperaturze energia potrzebna do powstania zarodka o rozmiarach krytycznych ΔF^* osiąga już taką wartość, że ma wpływ na wzrost zarodków.

Z wykresu ocenić można, że temperatura, w której ΔF^* decyduje o wzroście sferolitów w polargomianie cholestyleru wynosi 32°C dla próbki o grubości $200\ \mu\text{m}$ oraz 35°C dla próbki o grubości $12\ \mu\text{m}$.

Aby się przekonać czy nukleacja wtórna jest dwu czy trójwymiarowa przedstawiono dalej $\ln G$ jako funkcję $\frac{1}{T\Delta T}$ (rys. 10) oraz jako funkcję $\frac{1}{T(\Delta T)^2}$ (rys. 11).

Gdyby nukleacja wtórna była dwuwymiarowa to zgodnie ze wzorem 11 $\ln G = f\left(\frac{1}{T\Delta T}\right)$ powinien być funkcją liniową, natomiast

gdyby nukleacja wtórna była trójwymiarowa to zgodnie ze wzorem 10 $\ln G = f\left(\frac{1}{T(\Delta T)^2}\right)$ powinien być funkcją liniową. Wyniki doświadczalne przemawiają za tym, że liniowa jest zależność przedstawiona na rys. 11. Nukleacja wtórna jest więc dwuwymiarowa. Odstępstwo występuje jedynie dla grubości $12\ \mu\text{m}$.

Przebieg wzrostu sferolitów dla grubości próbki $12\ \mu\text{m}$ rys. 8 odbiega od dwu pozostałych grubości. Przypuszczać należy, że w tym przypadku istotną rolę w nukleacji odgrywa jeszcze dodatkowo oddziaływanie czą-

steczek ze ściankami przyspieszając dość znacznie wzrost sferolitów o niższych temperaturach a w wyższych hamując go.

Badania niniejsze potwierdziły, że liniowe rozmiary sferolitów są liniową funkcją czasu. Wzrost sferolitów nie jest więc powodowany zjawiskiem dyfuzji cząsteczki czy zarodków lecz wtórną nukleacją.

Dla dużych stopni przechłodzenia istotną rolę w procesie wtórnej nukleacji odgrywa energia aktywacji procesu ΔE^* , i ona decyduje o szybkości nukleacji wtórnej.

W miarę wzrostu temperatury krystalizacji istotną rolę w procesie wtórnej nukleacji odgrywa energia potrzebna do powstania zarodka o rozmiarach krytycznych ΔF^* . Na podstawie danych doświadczalnych należy przypuszczać, że nukleacja wtórna jest dwuwymiarowa wg schematu przedstawionego na rys. nr 2.

Dla małych grubości próbek poza energią aktywacji ΔE^* i energią potrzebną do powstania zarodka o rozmiarach krytycznych ΔF^* istotną rolę odgrywa jeszcze w procesie wtórnej nukleacji oddziaływanie próbki krystalizującej ze ścianami naczynia. Problem ten wymaga dalszych badań izotermicznej krystalizacji próbek o małej grubości.

LITERATURA

1. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103, (1939).
2. M. Avrami, J. Chem. Phys. 8, 212, (1940).
3. M. Avrami, J. Chem. Phys. 9, 177, (1941).
4. N. B. Hannay, Chemia ciała stałego, PWN Warszawa 1972 r.
5. L. Mandelkern, Krystalizacja polimerow, Zzd. Chimija Moskwa — Leningrad 1966 r.
6. A. S. Jabarin, S. R. Stein, J. Phys. Chem. 77, 409 (1973).
7. Przygocki Wł. Polimery — tworzywa wielkocząsteczkowe, 3—4, 133 (1974).
8. Fraser P. Price, A. K. Fritzsche, J. Phys. Chem. 77, 336 (1973).
9. F. P. Price, J. H. Wendorff, J. Phys. Chem. 76, 276, (1972).
10. P. Adamski, A. Dylid, Gromiec, Zeszyty Naukowe Pł, Fizyka nr 181, 51, (1973).
11. P. Adamski, A. Dylid, Gromiec, S. Klimczyk, M. Wojciechowski, Zeszyty Naukowe Pł, Fizyka (w druku).
12. Turnbull J., Fischer C., J. Chem. Phys. 17, 71, (1949).
13. A. S. Joborin, R. S. Stein, J. Phys. Chem. 77, 399, (1973).
14. P. Adamski, A. Dylid, Gromiec, M. Wojciechowski, Krystalografia 19, 1234, (1974).

S. Klimczyk

Instytut Inżynierii Materiałowej WSIInż.
w Koszalinie.

P. Adamski

Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej.

BADANIE STAŁYCH AVRAMI PELARGOMIANU CHOLESTERYLU METODĄ MIKROSKOPOWĄ

STRESZCZENIE

Badano stałe Avrami n i k dla próbek pelargonianu cholesterylu o grubości 200 μm metodą mikroskopową. Stałe n i k wyznaczono dwoma niezależnymi sposobami: z równania Avrami i na podstawie pomiaru szybkości wzrostu sferolitów G i szybkości nukleacji pierwotnej N . Wyniki wartości k otrzymane wspomnianymi metodami mają podobny charakter zależności od temperatury.

КОРОТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Исследовано Аврами константы n и k для образцов пеларгоната холестерина толщиной 200 μm микроскопическим методом. Константы n и k определено двумя независимыми методами: из уравнения Аврами и на основании измерений скорости роста сферолитов G и скорости первичного зародыщеобразования N . Значения k определённые упомянутыми методами имеют похожую зависимость от температуры.

SUMMARY

The n and k Avrami's constants of the nonanoate cholesteryl samples were investigated by the microscopy method. The thickness of the samples was 200 μm . The n and k constants were obtained of two independent methods: from the Avrami's function and on the basis of the spherulites G growth rate and their nucleation rate N . The results for the $k=f(T)$ obtained of the both methods had the similar characteristic in the temperature function.

Substancje ciekłokrystaliczne charakteryzują się pośrednim uporządkowaniem cząsteczek, większym niż w cieczy izotropowej a mniejszym niż w ciele stałym. Uporządkowanie to jest wywołane specyficznym oddziaływaniem międzycząsteczkowym związanym z charakterystyczną budową cząsteczek wspomnianych substancji organicznych. Nematyczne ciekłe kryształy mają cząsteczki o kształcie wydłużonej sztywnej pałeczki gdy cząsteczka cholesterylowych ciekłych kryształów jest płaska. Niektórzy badacze uważają, że uporządkowanie cząsteczek jest związane ponadto z istnieniem momentu dipolowego na końcach cząsteczek [1,2]. Wspomniana budowa niesymetryczna cząsteczek wprowadza ograniczenie ich ruchów obrotowych ze względu na duże różnice momentów bezwładności względem poszczególnych osi głównych. Ograniczenia te prowadzą z kolei do określonej orientacji cząsteczek w przestrzeni.

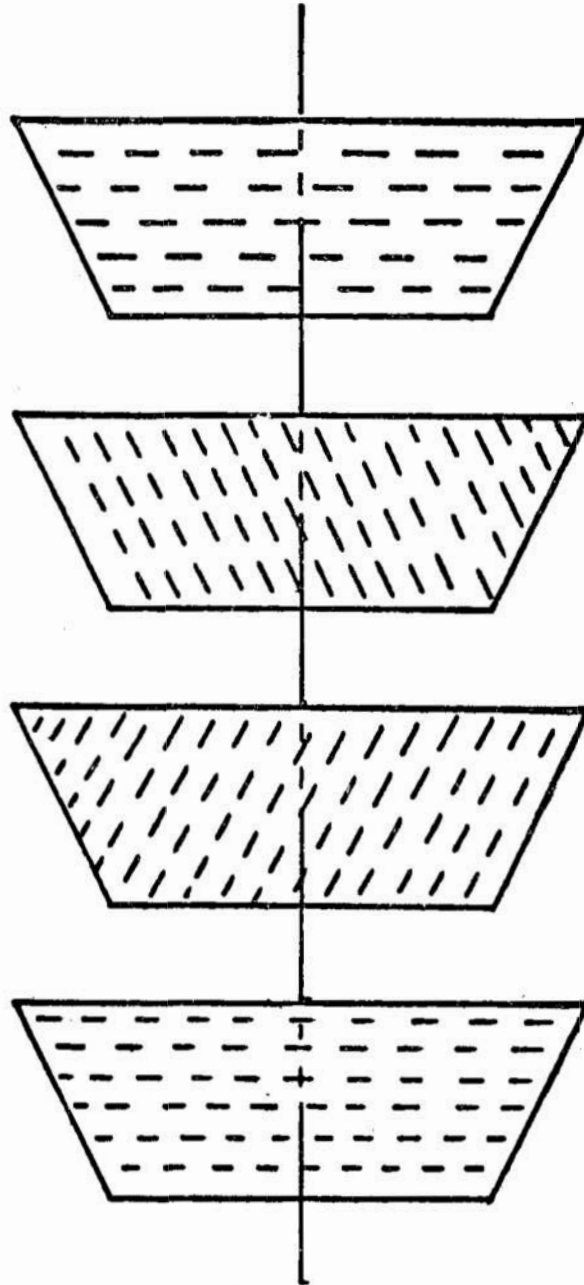
Badany w niniejszej pracy pelargomin cholesterylu należy do grupy ciekłych kryształów typu cholesterylowego. Uporządkowanie cząsteczek w tej grupie ciekłych kryształów przedstawione schematycznie na rys. 1 charakteryzuje się warstwowym ułożeniem cząsteczek. W każdej warstwie cząsteczki posiadają inną orientację. Orientacja w warstwach jest powtarzalna w kierunku prostopadłym do warstw.

Ciekłe kryształy podobnie jak wszystkie substancje organiczne przechodzą wraz z obniżeniem temperatury w stan stały tworzą polikrystaliczne ciało stałe. Jedynie w specyficznych warunkach temperatury i szybkości ostygnięcia można otrzymać z tych substancji monokryształy.

Teorię kinetyki procesu izofermicznej krystalizacji podał M. Avrami [3,4,5]. Zakłada ona, że krystalizacja uwarunkowana jest dwoma równocześnie zachodzącymi procesami:

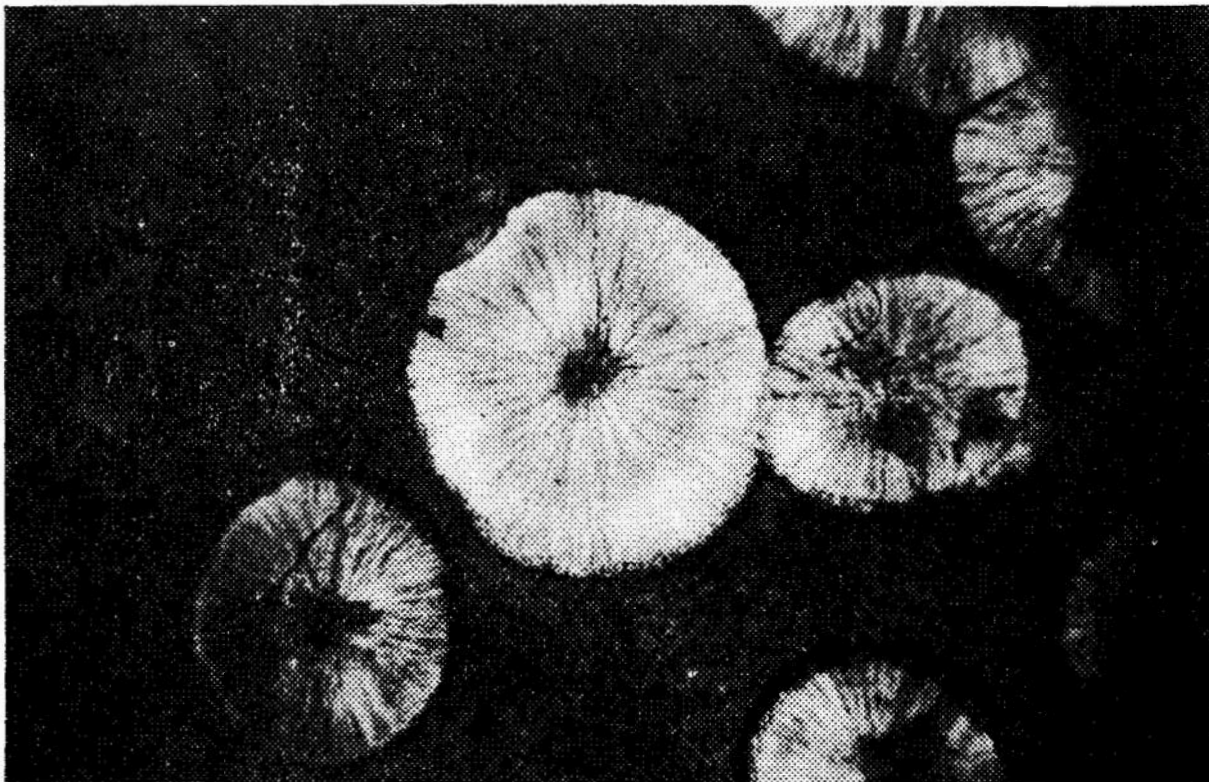
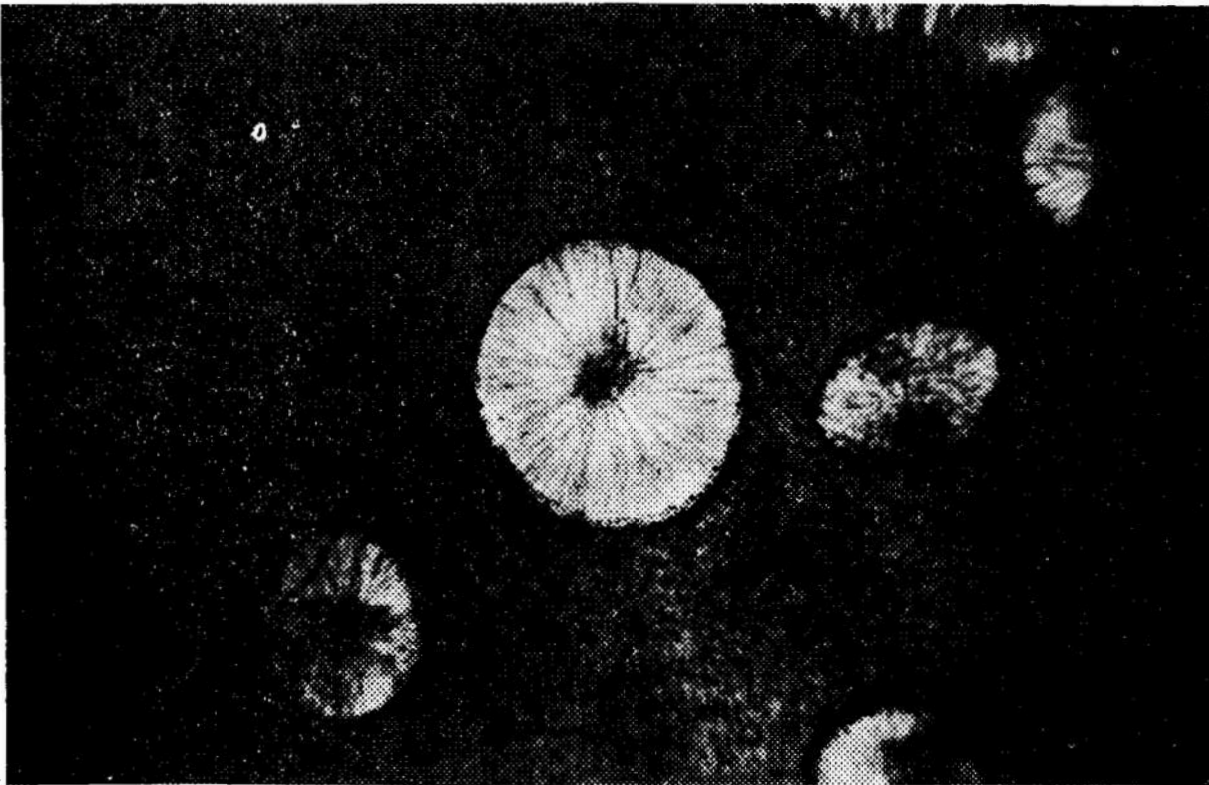
1. powstawaniem zarodków krystalizacji oraz
2. wzrostem powstałych zarodków.

Badania izotermicznej krystalizacji [6—14] potwierdzają tezę, że ciekłe kryształy krystalizują w formie sferolitów jak to przedstawia rys. 2. Na podstawie dotychczasowych badań [6,12,13] można przyjąć następujący mechanizm powstawania sferolitów: Powstały w przechłodzonym ciekłym kryształu zarodka krystalizacji po przekroczeniu rozmiarów krystalicznych rozrasta się tworząc kryształit. Na ścianie tego kryształu tworzą się jednocześnie nowe zarodki, które też zwiększają swą objętość o ile przekroczyły rozmiary krytyczne. Tak powstająca struktura nazywa się sferolitem. Kryształity dające początek sferolitom powstają w wyniku pierwotnego zarodkowania, a kryształity powstałe na ścianie już rosnącego sferolitu powstają w wyniku wtórnego zarodko-



Rys. 1. Schemat uporządkowania cząstek w ciekłych kryształach typu cholesterylowego.

wania. Szybkość zarodkowania pierwotnego decyduje więc o ilości powstałych sferolitów, a szybkość wtórnego zarodkowania decyduje o szybkości wzrostu sferolitów. Dane doświadczalne i rozważania teoretyczne [13,15] wskazują, że zarodkowanie pierwotne jest trójwymiarowe a zarodkowanie wtórne dwuwymiarowe.



Rys. 2. Sferolity obserwowane przez autorów w procesie izotermicznej krystalizacji pelargomianu cholesterylu

- a) — temp. kryst. $T=36,8^{\circ}\text{C}$
czas trwania kryst. $t=10,5$ min.
b) — temp. kryst. $T=32,5^{\circ}\text{C}$
czas trwania kryst. $t=12,5$ min.

Równanie opisujące kinetykę procesu izotermicznej krystalizacji podane przez M. Avrami [3,4,5] ma postać:

$$\frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty} - V_0} = e^{-kt^n} \quad (1)$$

- gdzie: V_{∞} — objętość właściwa próbki po pełnym wykryształizowaniu;
 V_t — objętość właściwa próbki krystalizującej w chwili t .
 V_0 — objętość właściwa próbki w stanie ciekłokrystalicznym.
 k — stała Avrami zawierająca w sobie szybkość nukleacji pierwotnej i szybkość wzrostu sferolitów.
 n — stała Avrami decydująca o geometrii wzrostu sferolitów.
 t — czas trwania krystalizacji.

Mając z doświadczenia czas trwania krystalizacji oraz V_t , V_{∞} i V_0 można na podstawie zależności 1 wyznaczyć stałe n i k charakteryzujące izotermiczną krystalizację.

Jeżeli $n=4$ a szybkość nukleacji zarówno pierwotnej jak i wtórnej jest stała w czasie (zarodkowanie homogeniczne) wtedy k wyraża się wzorem [6,12]

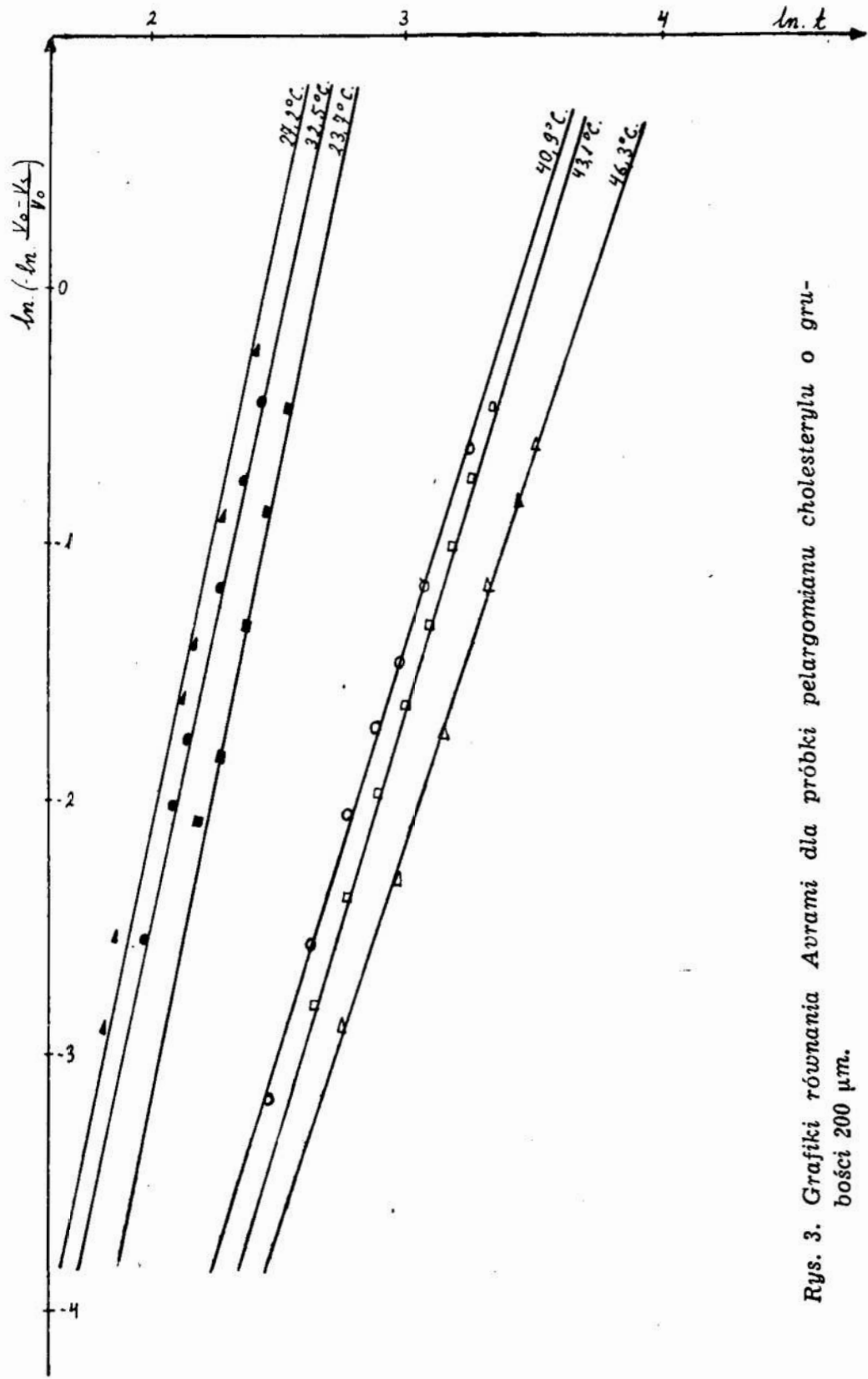
$$k = \frac{\Pi N G^3 \varrho_s}{3 \varrho_c} \quad (2)$$

gdzie:

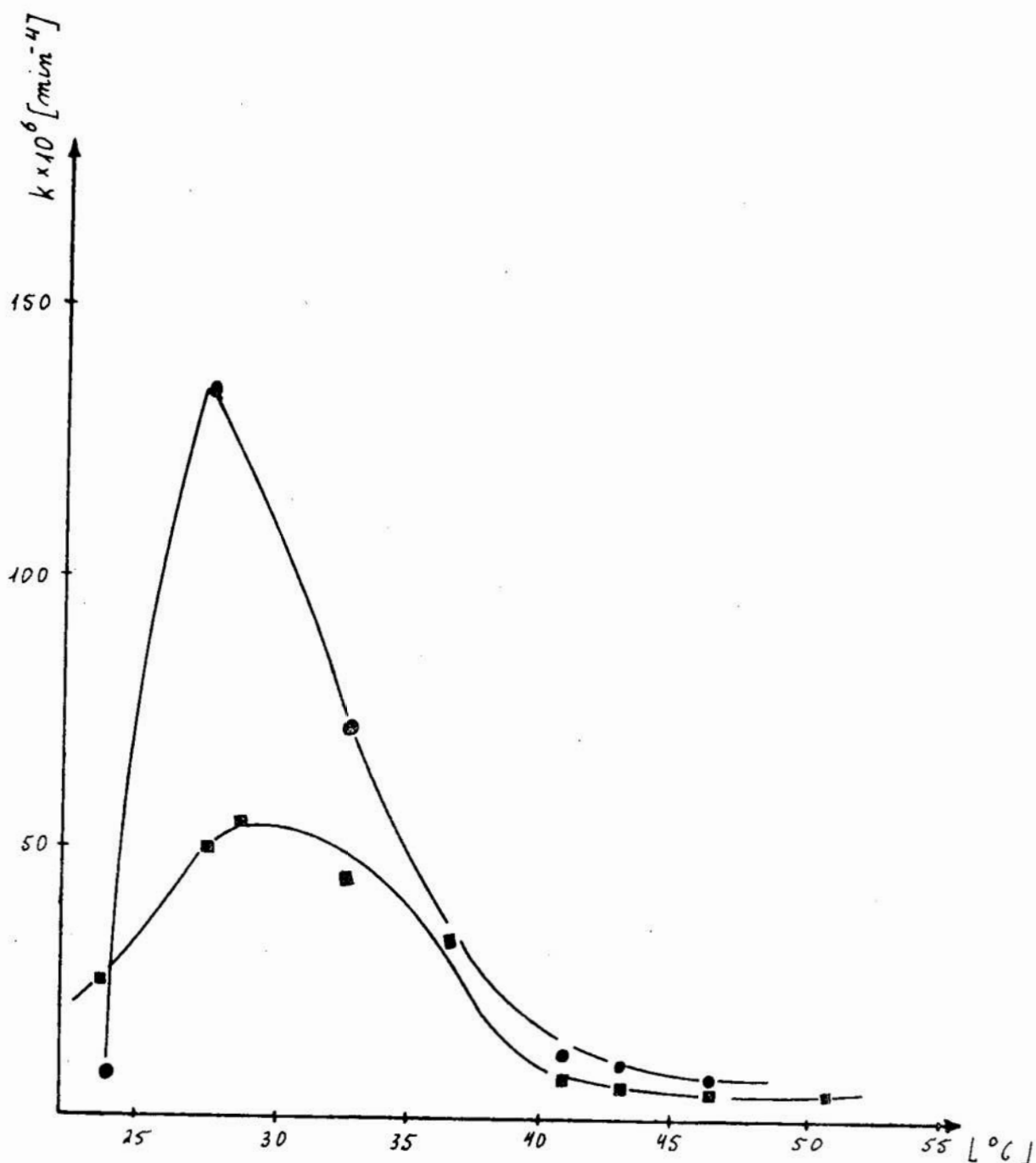
- N — szybkość nukleacji pierwotnej
 G — szybkość wzrostu sferolitów
 ϱ_s, ϱ_c — gęstość sferolitów i cieczy.

Współczynnik n może przyjmować też inne wartości, ale wtedy zmieni się wyrażenie na k . Dokładne zależności między n i k dla różnych wartości n podane są w pracy [12].

Celem niniejszej pracy jest wyznaczenie wartości k i n z równania 1 dla pelorgomianu cholesterylu w procesie izotermicznej krystalizacji. Wartość stałej k obliczono poza tym z równania 2 w oparciu o niezależne pomiary \dot{N} i G (wyniki pomiarów G zawarte są w pracy [13]). Tak obliczone wartości k porównano z wartościami k otrzymanymi z równania Avrami.



Rys. 3. Grafiki równania Avrami dla próbki pelargomianu cholesterylu o grubości 200 μm .



Rys. 4. Wartości stałej k wyznaczone z równania Avrami i obliczone na podstawie pomiaru N i G dla różnych temperatur izotermicznej krystalizacji pelargomianu cholesterylu.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

W niniejszej pracy badano proces izotermicznej krystalizacji próbek pelargomianu cholesterylu o grubości 200 μm metodą mikroskopową. Metoda wykonania zdjęć mikroskopowych z przebiegu izotermicznej krystalizacji tych próbek opisana jest w pracy [13]. Otrzymane obrazy

sferolitów na filmie zostały następnie powiększone i ostatecznie zmierzono planimetrem powierzchnie powstałych sferolitów. Znajomość powierzchni sferolitów i grubości próbki pozwoliła wyznaczyć objętość zajmowaną przez sferolity dla różnych czasów krystalizacji. Równanie Avrami po dostosowaniu do metody mikroskopowej przyjmuje postać [14].

$$\frac{V_0 - V_s}{V_0} = e^{-kt^n} \quad (3)$$

gdzie: V_s — Objętość sferolitów w chwili t znajdujących się w polu widzenia mikroskopu.

V_0 — objętość badanej próbki znajdująca się w polu widzenia mikroskopu.

Czas trwania krystalizacji t występujący w równaniu 3 wyznaczono metodą opisaną w pracach [12, 14]. Na podstawie pomiarów V_s , V_0 i t otrzymano grafiki równania 3 przedstawione na rys. 3.

Wartości stałych n i k otrzymane z powyższych pomiarów obliczone metodą najmniejszych kwadratów zestawiono w tabeli 1.

Ponieważ N i G są wielkościami stałymi dla tej grubości próbki ciekłego kryształu w danej temperaturze oraz n powinno przyjmować całkowite wartości, więc w pracy przyjęto $n = 4$ celem obliczenia k z wzoru 2 mimo, że średnia wartość $n = 3,58$ (tabela 1).

Szybkość zarodkowania pierwotnego N można wyznaczyć licząc ilość powstałych sferolitów w polu widzenia mikroskopu w odpowiednim czasie obserwacji. Wartości w ten sposób obliczonych szybkości zarodkowania pierwotnego N dla pelorgomianu cholesterylu zestawiono w tabeli 2.

Uwzględniając oznaczoną szybkość zarodkowania pierwotnego N i szybkość wzrostu sferolitów podaną w pracy [13] obliczone ze wzoru 2 wartości k dla różnych temperatur izotermicznej krystalizacji podaje tabela 3. Wyniki wartości k dla różnych temperatur krystalizacji wyznaczone z równania Avrami i obliczone z wzoru 2 przedstawiono na rys. 4.

WNIOSKI

Do oznaczenia wartości stałych n i k charakteryzujących proces izotermicznej krystalizacji ciekłych kryształów służą też inne metody, takie jak metoda dylatometryczna Price [7, 9] czy metoda depolaryzacji światła Jabarina [8, 10]. Różnią się one od metody mikroskopowej sto-

WYKAZ TABEL

TABELA I

Wartości n i k dla pelargonianu cholesterylu otrzymane z równania Avrami dla próbki o grubości 200 μm w różnych temperaturach krystalizacji.

T [°C]	23,7	27,2	32,5	40,9	43,1	46,3	
x	4,42	3,64	3,72	3,29	3,36	3,04	$\bar{n} = 3,33$
k [min. ⁻³]x10 ⁻⁶	7,46	134,00	72,00	12,26	11,56	8,56	

TABELA II

Szybkość zarodkowania pierwotnego N dla pelargonianu cholesterylu wyznaczona dla próbki o grubości 200 μm w różnych temperaturach krystalizacji.

T [°C]	23,7	27,2	28,5	32,5	38,6	40,9	43,1	46,3	50,8
$N [\mu\text{m}^{-3} \cdot \text{min.}^{-1}]$ x 10 ⁻¹¹	679,4	403,5	229,8	129,5	56,4	10,5	8,8	6,1	5,6

TABELA III

Wartości stałych Avrami k obliczona dla pelargonianu cholesterylu wg wzoru 2 dla próbki o grubości 200 μm .

T [°C]	23,7	27,2	28,5	32,5	36,8	40,9	43,1	46,3	50,8
k [min. ⁻⁴] x 10 ⁻⁶	25,7	49,9	55,6	44,7	33,8	8,3	7,3	6,3	7,3

sowanej przez autorów techniką pomiarową oraz objętością użytego materiału do badań. Otrzymane metodą dytometryczną wartości k [7, 9] dla pelorgomianu cholesterylu mają podobny przebieg temperaturowej zależności co wartości k otrzymane w pracy (rys. 4). Różnią się one jedynie wartościami. W pracy niniejszej wartości k (rys. 4) otrzymano

z dwu niezależnych pomiarów mierząc V_s i korzystając z równania Avrami, oraz N i G i wzoru 2. Zależność otrzymanych tymi sposobami wartości k od temperatury jest podobna. Dla wysokich temperatur krystalizacji oba wykresy $k = f(T)$ pokrywają się. Niezgodności w wartościach k a nie w charakterze zależności $k = f(T)$ dla niskich temperatur krystalizacji badanego przedziału temperaturowego można wytłumaczyć wzrastającymi błędami pomiarów z obniżeniem temperatury przy oznaczaniu takich wielkości jak V_s , N , G .

Rozbieżności wartości n otrzymane z równania Avrami dla różnych temperatur krystalizacji wytłumaczyć można tym, że w metodzie mikroskopowej każdy sferolit posiada objętość walca o wysokości równej grubości próbki o powierzchni podstawy równej powierzchni sferolitu. To założenie prowadzi do znacznych błędów pomiarowych szczególnie wtedy, gdy sferolity są małe, czyli w niskich temperaturach krystalizacji. Otrzymujemy wtedy zawyżenie wartości n i zmniejszenie wartości k . W miarę, gdy temperatura krystalizacji wzrasta popełniony z tego tytułu błąd pomiaru maleje. Przy obliczaniu wartości k wg wzoru 2 z danych N i G decyduje dokładność oznaczenia N . Może się zdarzyć, że dwa sferolity powstały obok siebie i z chwilą gdy stały się one widoczne tworzą jeden obiekt obserwacji. Liczymy je wtedy jako jedno zarodkowanie pierwotne i w związku z tym obniżamy wartość N . Zmniejszenie wartości N prowadzi do zmniejszenia wartości k .

Z wymienionych wyżej powodów wartości k w niskich temperaturach otrzymane w obydwu metodach pomiarowych różnią się. Dla wyższych temperatur krystalizacji wspomniane wyżej przyczyny rozbieżności wartości k przestają odgrywać rolę i dlatego obydwie wartości k , z równania Avrami i danych N i G pokrywają się.

LITERATURA

1. Brown G. H., Analytical Chemistry, **41**, 26, (1969).
2. Bulkin J., Grundbaum P., VI National Conference on Spectroscopy with International Participation, Warna 1973 r.
3. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103, (1939).
4. M. Avrami, J. Chem. Phys. **8**, 212, (1940).
5. M. Avrami, J. Chem. Phys. **9**, 177, (1941).
6. L. Mandelkern, Krystalizacja polimerów, Jzd. Chimija Moskwa — Leningrad 1966 r.
7. F. P. Price, J. H. Wendorff, J. Phys. Chem. **76**, 276, (1972).
8. A. S. Jabarin, S. R. Stein, J. Phys. Chem. **77**, 409, (1973).
9. F. P. Price, A. K. Fritzsdu, J. Phys. Chem. **77**, 396, (1973).
10. S. A. Jabarin, R. S. Stein, J. Phys. Chem. **77**, 399, (1973).

11. P. Adamski, A. Dylík-Gromiec, M. Wojciechowski, *Kryształografia* 19, 1234, (1974).
12. P. Adamski, S. Klimczyk, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej* 1974 (w druku).
13. S. Klimczyk, P. Adamski, R. Czyżewski, *Zeszyty Naukowe WSInż. w Koszalinie* (1975) w druku.
14. P. Adamski, A. Dylík-Gromiec, S. Klimczyk, M. Wojciechowski, *Komunikat na Sympozjum „Fizyka Ciekłych Kryształów” Rzeszów — październik 1975 r.*
15. P. Adamski, A. Dylík-Gromiec, S. Klimczyk, M. Wojciechowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 35, 171, 1976.