

1 1972

P. 2229/72

prace

**Instytutu
Maszyn
Matematycznych**

rok XIV

P. 2229/72

p r a c e

Instytutu

Maszyn

Matematycznych

Copyright © 1972 - by Instytut Maszyn Matematycznych
Poland

Wszelkie prawa zastrzeżone

Komitet Redakcyjny

Bartłomiej GŁOWACKI, Andrzej KOJEMSKI,
Roman KULESZA /redaktor naczelny/,
Włodzimierz MARDAL /z-ca red. naczelnego/, JAN RELUGA

Sekretarz Redakcji: Romana NITKOWSKA

Adres Redakcji: Instytut Maszyn Matematycznych
Branżowy Ośrodek INTE

Warszawa, ul. Krzywickiego 34, tel. 28-37-29

SPIS TREŚCI ZESZYTU 1

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

1. A. KWIATKOWSKI

Tworzenie się magnetytu, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w procesie rozpadu termicznego prostych soli organicznych dwuwartościowego żelaza 5

Об условиях возникновения магнетита в процессе термического распада простых органических солей двухвалентного железа /Резюме/ 46

On conditions of magnetite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ arising in the process of thermal decomposition of simple organic salts of divalent iron /Summary/. 47

2. S. PARVI, W. WELIK

Badania defektoskopowe metodą ultradźwiękową ferrytu gęstego przeznaczonego na głowice magnetyczne do pamięci bębnowych i dyskowych. 49

Сверхзвуковой метод дефектоскопического исследования густого феррита на магнитных головках запоминающего устройства на барабанах и дисках /Резюме/ . . 58

Ultrasonic method for nondestructive testing of dense ferrite for magnetic heads of computer drum and disc memories /Summary/ 58

3. J. EKNER

Zagadnienie kontroli jakości dwuwarstwowych płytek z obwodami drukowanymi 59

Вопросы контроля качества двуслойных плат с печатной схемой /Резюме/ 123

Problems of control of both-sides printed circuit boards /P.C.B./ /Summary/ 125

4. M. MIKA	
Zgrzewanie oporowe mikroukładów	127
Резисторная сварка микросистем /Резюме/	137
Microcircuit resistance pressure welding /Summary/	137
5. AUTORZY ARTYKUŁÓW ZAMIESZCZONYCH W ZESZYCIE 1/72	
"PRAC IMM"	139
6. WYKAZ ARTYKUŁÓW OPUBLIKOWANYCH W "PRACACH IMM"	
W ROKU 1971	143

TWORZENIE SIĘ MAGNETYTU, γ - Fe_2O_3 I α - Fe_2O_3
W PROCESIE ROZPADU TERMICZNEGO PROSTYCH
SOLI ORGANICZNYCH DWUWARTOŚCIOWEGO ŻELAZA

Antoni KWIATKOWSKI

Pracę złożono 2.04.1971

Opisano wyniki badania procesu termicznego rozpadu dwuwodnych soli: mrówczanu, szczawianu i malonianu żelazawego. Podano skład fazy gazowej i produkty stałe utworzone w wyniku procesu rozpadu w zakresie temperatur od 150 - 600°C. Przeprowadzono dyskusję uzyskanych wyników i podano równania chemiczne procesu rozpadu każdej badanej soli. Wskazano na przydatność uzyskanych w procesie rozpadu preparatów γ - Fe_2O_3 do wytwarzania cienkich warstw magnetycznych dla rejestracji cyfrowej w pamięciach elektronicznych maszyn cyfrowych,

1. WSTĘP

Rozwój elektroakustyki, teletransmisji, urządzeń do magazynowania i przetwarzania informacji w maszynach matematycznych, urządzeń do automatycznego sterowania procesami technologicznymi itp. spowodował, że problematyka wytwarzania magnetytu / Fe_3O_4 / i maghemitu / γ - Fe_2O_3 / jest nadal w krajach wysoko rozwiniętych technicznie przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych. Można się spodziewać, że wprowadzenie do masowego użytku kaset wizyjnych, pozwalających na oglądanie w domowym telewizorze dowolnych filmów, wykładów, rozwój minikomputerów ze zminiaturyzowanymi urządzeniami zewnętrznymi itp. zwiększy jeszcze zapotrzebowanie przemysłu na badania w zakresie miniaturyzacji taśm magnetofonowych,

komputerowych, bębnow oraz dysków pamięci umożliwiających maksymalnie gęsty i rozdzielczy zapis cyfrowy oraz wizyjny.

Prowadzone od szeregu lat badania nad zastosowaniem do wytwarzania magnetycznych taśm komputerowych maghemitu obejmują zagadnienia związane z wytwarzaniem preparatów $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o iglastym ziarnie, charakteryzujących się odpowiednio wysokimi parametrami magnetycznymi zbliżonymi do teoretycznych lub określonych wymaganiami stawianymi przez układ zapis-odczyt informacji. Preparaty $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stosowane są także w urządzeniach pamięciowych matematycznych maszyn cyfrowych: pamięciach bębnowych i dyskowych. Konieczność stosowania warstw rejestrujących o coraz mniejszej grubości, które w skrajnych przypadkach pamięci bębnowych czy dyskowych osiągają 3-5 μm , wymaga zmniejszania wielkości ziaren $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i uzyskania dużej jednorodności ich kształtu.

Zgodnie z danymi przytaczanymi w literaturze zastosowanie iglastych proszków drobnodziarnistych zmniejsza poziom szumów taśm magnetycznych, nadaje warstwie o grubości 10-12 μm odpowiednie właściwości częstotliwościowe i umożliwia dokonywanie na niej stosunkowo gęstego zapisu. Zwiększanie koncentracji proszku w warstwie przy jednoczesnym zwiększaniu stopnia jednorodności jego rozproszenia /zdyspergowania/ pozwoliłoby znacznie obniżyć grubość warstwy, a o za tym idzie i rozdzielczość dokonywanego na niej zapisu [1]. Zmniejszenie wielkości ziarna do rzędu 0,2 μm istotnie obniża poziom szumu niezapisanej warstwy [2, 3].

Jak wykazały wcześniejsze prace, preparaty $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o sferycznym lub nieznacznie wydłużonym ziarnie, którego wielkość nie przekracza 0,1 - 0,2 μm i o odpowiednich parametrach magnetycznych kwalifikują się do zastosowania w urządzeniach pamięciowych maszyn cyfrowych. Wytwarzanie preparatów tego typu stanowi jednak trudny problem techniczny, wynikający z faktu obniżania się siły koercji $/H_c/$, pozostałości magnetycznej $/B_r/$, a zwłaszcza współczynnika prostokątności pętli histerezy magnetycznej $/B_r/B_m$, gdzie B_m oznacza indukację właściwą

maksymalną, w miarę zmniejszania wielkości ziarna i przyjmowania przez nie kształtu kulistego. Szczególnie niekorzystne jest obniżanie wartości współczynnika prostokątności pętli histerezy magnetycznej.

Opierając się na rozważaniach teoretycznych [4 + 7] potwierdzonych wynikami własnych badań [8, 9] oraz innymi pracami [10 ÷ 13] możliwe jest wytworzenie drobnoziarnistych /sferycznych lub nieznacznie wydłużonych/ ziaren γ - Fe_2O_3 o parametrach magnetycznych w pełni kwalifikujących je do zastosowania dla gęstej rejestracji magnetycznej.

Preparaty o sferycznym lub nieznacznie wydłużonym kształcie ziarna w zastosowaniu do wytwarzania magnetycznych warstw rejestrujących pamięci bębnowych, dyskowych czy taśm komputerowych nie były dotąd szerzej opisywane w publikacjach badawczych i technicznych. Jest to spowodowane tym, że konwencjonalne metody wytwarzania sferycznych preparatów magnetytu bezpośrednio z $\text{Fe}/\text{OH}/_2$ w środowisku alkalicznym [14, 15] lub przez redukcję np. wodorem sferycznych preparatów α - Fe_2O_3 [16, 17] nie dają preparatów o wysokich i odpowiednio dobranych parametrach magnetycznych. Aby uzyskać preparaty γ - Fe_2O_3 o właściwościach magnetycznych przydatnych dla wymienionych zastosowań starano się dobierać optymalne procesy magnetokrystalicznego wytwarzania produktów pośrednich, takich jak: $\text{Fe}/\text{OH}/_2$, α - FeOOH , i α - Fe_2O_3 oraz odpowiednio kształtować wielkość i kształt ich ziarna. Dobierając odpowiednio stosunek długiej osi ziarna do krótkiej uzyskiwano "sztabki magnetyczne" posiadające wysokie parametry magnetyczne i wykazujące zdolność łatwego ustawiania się wzdłuż linii zewnętrznego pola magnetycznego. Zwiększając długość ziarna podnoszono siłę koercji i pozostałość magnetyczną tych preparatów [18 ÷ 20]. Z tego typu preparatów γ - Fe_2O_3 wytworzono warstwy trwale spolaryzowane magnetycznie, charakteryzujące się wysoką wartością pozostałości magnetycznej i większym współczynnikiem prostokątności pętli histerezy magnetycznej w kierunku dokonywania rejestracji [21, 22].

Taki długi kryształit ulega jednak stosunkowo łatwo rozbi-
ciu, np. podczas mielenia w młyńcu kulowym na sferoidalne
kryształki o znacznie niższych właściwościach magnetycznych
w porównaniu z wyjściowym iglastym preparatem.

Obecność połamanych /krótkich/ ziaren wpływa na samorozmag-
nesowanie zapisanej warstwy.

Preparaty iglaste $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stosowane dotąd np. do wytwa-
rzenia taśm cyfrowych, posiadające długość 1,0 + 1,5 μm i gru-
bość około 0,5 μm nie będą mogły praktycznie znaleźć zastosowa-
nia w warstwach o grubości 3 + 5 μm , ponieważ nie uwzględniając
obecności spoiwa, w przekroju takiej warstwy może znaleźć się
teoretycznie 6 + 10 ziaren ułożonych jedno na drugim, natomiast
przy uwzględnianiu obecności spoiwa - 3 + 5 ziaren. Indukowane
zmiany stanu magnetycznego nasycenia takiej warstwy posiadałyby
bardzo małą wartość, trudną do odczytania.

Zgodnie z wynikami badań W. Wolskiego i J. Karasińskiej
[23 + 25] nad tworzeniem aglomeratów w zawiesinach $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
można przypuszczać, że tworzenie cienkich warstw z udziałem
tej wielkości ziarna iglastego nie będzie praktycznie możli-
we. Stąd konieczne było prowadzenie badań nad preparatami
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o ziarnie sferycznym lub nieznacznie wydłużonym, ale
o odpowiednio wysokich parametrach magnetycznych i wielkości
nie przekraczającej 0,1 - 0,2 μm . Zastosowanie preparatów o
kształcie ziarna zbliżonym do kulistego wydaje się szczegól-
nie przydatne dla wytwarzania jednorodnych i wysoko pigmento-
wanych warstw, ponieważ wykazują one w stanie zawiesiny rucho-
w Browna, a zatem mniejszą tendencję do aglomeracji magnetycz-
nej niż ziarna iglaste. Te ostatnie oddziałują bowiem pomię-
dzy sobą jak magnesy sztabkowe łącząc się różnoimiennymi bie-
gunami w duże skupiska.

Naturalny maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tworzący się przez odwadnia-
nie termiczne minerału lepidokrocytu $\gamma\text{-FeOOH}$, ze względu na
rzadkość występowania tego ostatniego w przyrodzie, nie zna-
lazł zastosowania. Praktycznie wszystkie badania fizyczne ma-

jące na celu ustalenie struktury krystalicznej i właściwości magnetochemicznych γ - Fe_2O_3 prowadzone były i są na materiale wytwarzanym syntetycznie. Zestawienie metod syntetycznego wytwarzania γ - Fe_2O_3 przedstawiono schematycznie na rys. 1.

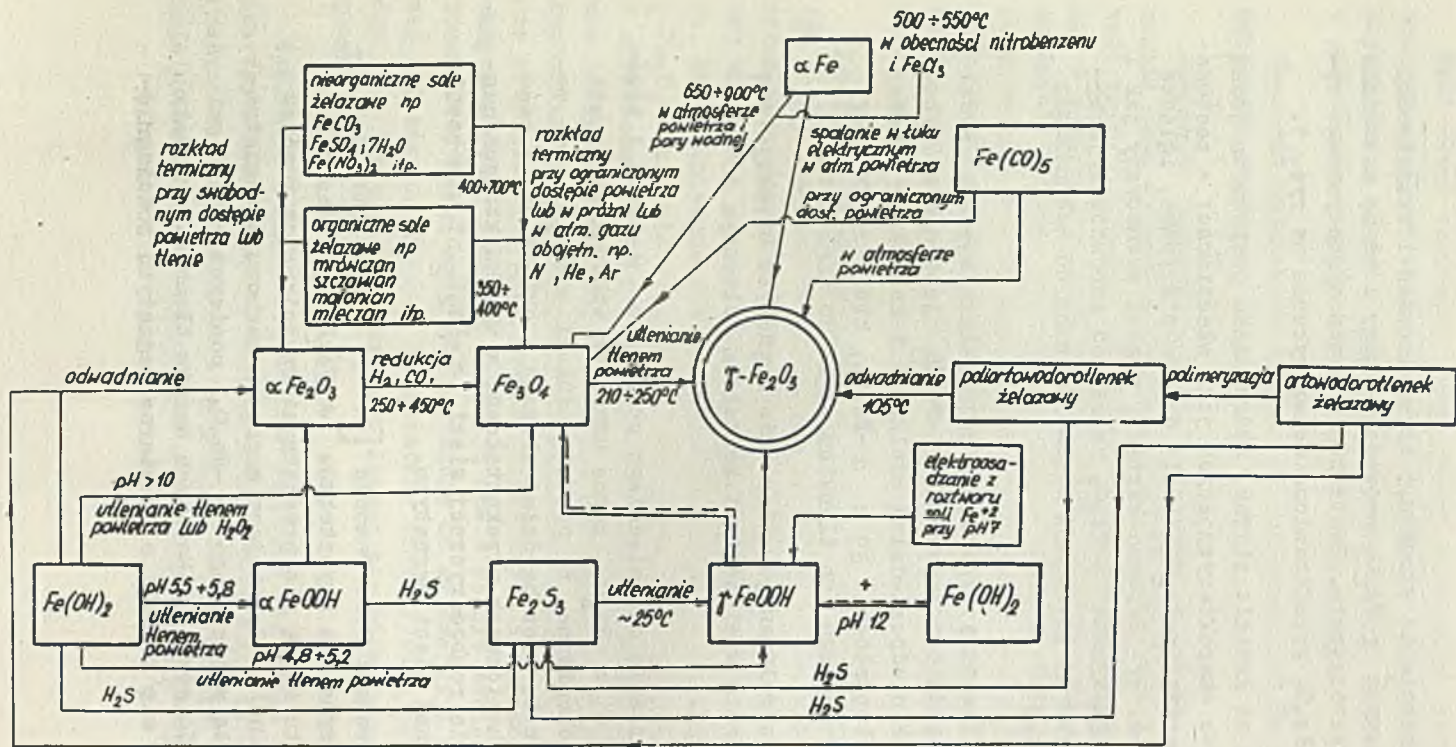
Ze względu na kształt ziarna, który można przyjąć za jedną z głównych cech charakteryzujących jego właściwości w zastosowaniach, preparaty γ - Fe_2O_3 dzielą się na sferyczne, iglaste i płytkowe /rys. 2/. Zarówno kształt, wygląd zewnętrzny jak i właściwości magnetyczne γ - Fe_2O_3 zależą od surowców wyjściowych stosowanych do produkcji magnetytu oraz od technologii ich wytwarzania.

Z danych literatury wynika, że najpopularniejszą i nadal doskonałą metodą otrzymywania γ - Fe_2O_3 jest proces wytwarzania α - FeOOH o odpowiedniej wielkości i kształcie ziarna, termiczne przekształcenie go w α - Fe_2O_3 , który redukowany jest następnie wodorem lub tlenkiem węgla do magnetytu.

W wyniku kontrolowanego utleniania magnetytu uzyskuje się γ - Fe_2O_3 , o ziarnie wielkością i kształtem zbliżonym do wyjściowego α - FeOOH .

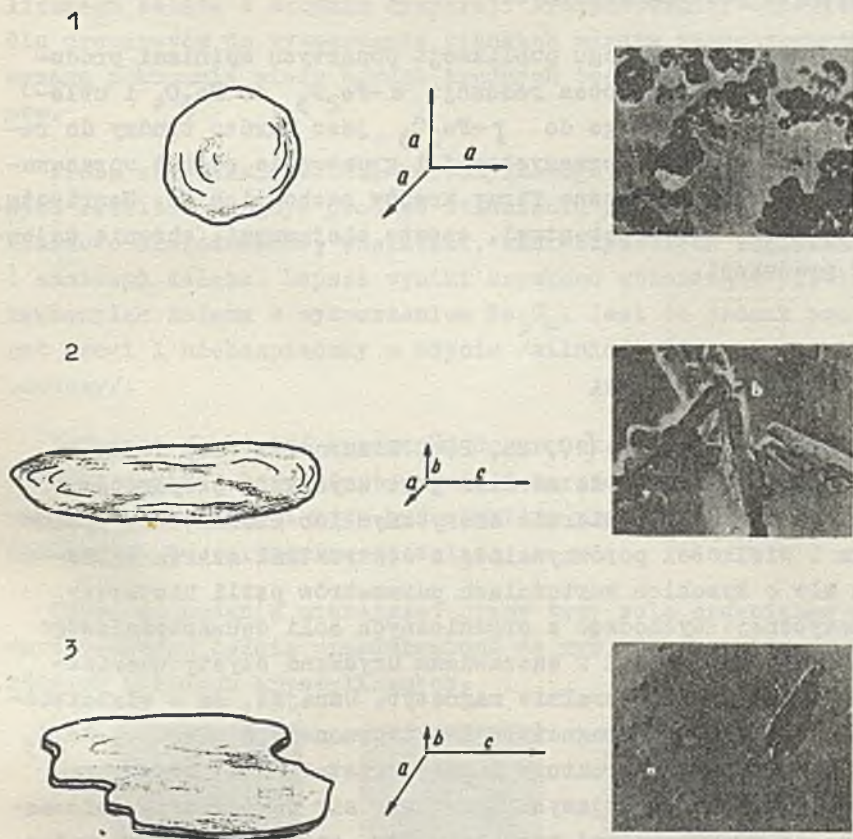
O ile wytwarzanie odpowiedniego preparatu α - FeOOH i przekształcenie go w α - Fe_2O_3 można uznać za stosunkowo proste procesy fizykochemiczne, to proces redukcji α - Fe_2O_3 , np. wodorem do magnetytu jest bardziej złożony i składa się z szeregu krystalochemicznych przekształceń, w wyniku których następuje zburzenie romboedrycznej sieci α - Fe_2O_3 i utworzenie nowej, regularnej sieci magnetytu.

Zgodnie z pracami W.P. Osmonda [4. 5] osie potrójnej symetrii romboedrycznych kryształków α - Fe_2O_3 podczas redukcji do magnetytu stają się przekątnymi sześciennych komórek odwróconego spinela. Powstający magnetyt zachowuje zewnętrzną formę iglastą wyjściowego α - Fe_2O_3 , ponieważ wzdłuż osi prostopadłych do gęsto upakowanych warstw tlenu w kryształach α - Fe_2O_3 tworzą się komórki elementarne magnetytu rozciągnię-



Rys. 1. Zestawienie ważniejszych metod wytwarzania Fe_3O_4 i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prowadzących do uzyskania preparatów przydatnych dla rejestracji magnetycznej

te wzdłuż osi łatwego namagnesowania, dając w efekcie ziarno nietrwale mechanicznie, bo składające się z dużej liczby sferycznych monokryształków przedzielonych pustymi obszarami o szerokości 6 \AA [7].



Rys. 2. Typowe kształty ziaren preparatów $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1 - sferyczne, 2 - iglaste, 3 - płytkowe

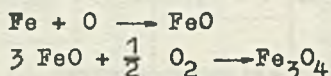
W procesie utleniania takiego magnetytu do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kształt pojedynczych ziaren nie ulega widocznej zmianie, chociaż, jak to zostanie dalej pokazane na przykładzie badań w mikroskopie elektronowym, indywidualne ziarna $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ są nieco większe

od ziaren wyjściowego magnetytu. Proces utleniania nie zwiększa wytrzymałości iglastych ziaren, które np. w procesie mielenia ulegają rozbięciu na cząstki o niskich właściwościach magnetycznych, mało podatnych na działanie polaryzujące zewnętrznych pól magnetycznych.

Jak wynika z szeregu publikacji popartych opiniami producentów γ - Fe_2O_3 , proces redukcji α - Fe_2O_3 do Fe_3O_4 i utlenienie tego ostatniego do γ - Fe_2O_3 jest bardzo trudny do realizacji w praktyce przemysłowej i gruntownie został opracowany tylko przez nieliczne firmy krajów zachodnich /E. Henricote, Bayer, MMM/, które patentami, często niejawnymi, ochronią tajemnicy produkcji.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania Eliasberg [17, 26, 27], Eisurowicz [28] oraz autora [8, 9] dowodzą, że możliwe jest uzyskanie preparatów Fe_3O_4 i γ - Fe_2O_3 o ziarnie sferycznym lub nieznacznie wydłużonym i wielkości porównywalnej z destrukcjami ziaren iglastych ale o wysokich wartościach parametrów pętli histerezy magnetycznej. Wychodząc z organicznych soli dwuwartościowego żelaza typu mrówczanu i szczawianu uzyskano czysty chemicznie i rentgenostrukturalnie magnetyt. Uznając, że o właściwościach magnetycznych magnetytu i wytworzonego z niego γ - Fe_2O_3 decyduje czystość struktury magnetokrystalicznej oraz brak zanieczyszczeń powodujących tworzenie się szkodliwych deformacji sieci krystalicznej tych związków, optymalne byłoby wytwarzanie magnetytu w sposób prosty i z ekstremalnie czystych surowców /żelaza i tlenu/ zgodnie z reakcją:



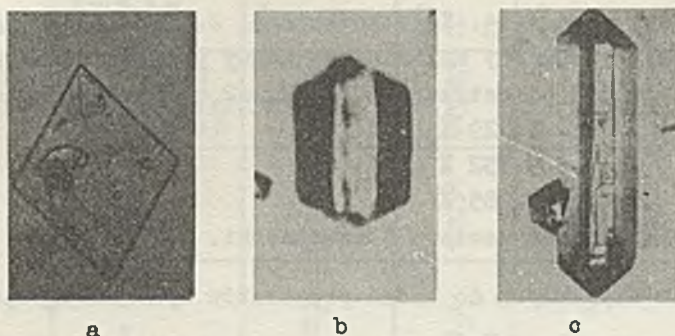
Opisana w literaturze udana próba wytworzenia γ - Fe_2O_3 przez spalanie w łuku elektrycznym czystego spektralnie żelaza [29] potwierdza słuszność powyższego założenia. Jednak spo-

sób ten, ze względu na małą wydajność i trudności techniczne związane z koniecznością zabezpieczenia stabilnych warunków przebiegu procesu, nie znajdzie najprawdopodobniej szerszego zastosowania w technice. Wytwarzanie czystej fazy FeO z metalicznego żelaza o stopniu dyspersji /rozproszenia/ odpowiednim dla preparatów do wytwarzania cienkich warstw magnetycznych, wymaga pokonania wielu bardzo trudnych technologicznie procesów.

Próba utleniania żelaza karbonylowego nie dała oczekiwanych rezultatów, gdyż produkt utlenienia /magnetyt/ posiadał ziarno o niejednakowej wielkości, zanieczyszczone węglkami i azotkami żelaza. Lepsze wyniki uzyskano utleniając pięciokarbonyłek żelaza z wytworzeniem Fe_3O_4 . Jest to jednak preparat drogi i niebezpieczny w użyciu /silnie trujący i łatwo wybuchowy/.

Jedynymi jak dotąd surowcami do produkcji Fe_3O_4 przez fazę FeO, tanimi, łatwo dostępnymi, a zarazem o odpowiedniej do zastosowań czystości mogą być niektóre proste sole kwasów organicznych dwuwartościowego żelaza.

Użyte do badań w niniejszej pracy trzy sole organiczne dwuwartościowego żelaza przedstawione na rys. 3 krystalizują w różnych układach krystalicznych.



Rys. 3. Kryształy

- a/ $Fe/CHO_2 \cdot 2H_2O$ dwuwodny mrówczan żelazawy /pow. 200 razy/
b/ $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ dwuwodny szczawian żelazawy /pow. 200 razy/
c/ $FeC_3H_2O_4 \cdot 2H_2O$ dwuwodny malonian żelazawy /pow. 100 razy/

W tabeli 1 zestawiono ciężary cząsteczkowe uwodnionych i bezwodnych soli poddanych badaniom, procentową zawartość pierwiastków wchodzących w skład tych soli oraz wartość stosunków pierwiastków dla danej bezwodnej soli.

Struktura krystaliczna mrówozanu żelazawego nie została dotąd ustalona, mimo prób w tym kierunku. Ustalono jedynie, że występuje on w dwóch postaciach krystalicznych dających różne dyfraktogramy proszkowe [30].

R. Deyrleux i A. Peneloux [31] podają, że dwuwodny szocawian żelazawy krystalizuje w dwu odmianach polimorficznych: odmianie α - jednoskośnej o grupie przestrzennej $C2/c$ z parametrami siatki

$$a = 12,05 \text{ \AA}$$

$$b = 5,57 \text{ \AA}$$

$$c = 9,76 \text{ \AA}$$

z kątem $\beta = 124^{\circ}18'$ - komórka elementarna zawiera 4 cząsteczki i odmianie β rombowej o grupie przestrzennej $Cbcm$ z parametrami siatki

$$a = 12,26 \text{ \AA}$$

$$b = 5,57 \text{ \AA}$$

$$c = 15,48 \text{ \AA}$$

Komórka elementarna zawiera 8 cząsteczek.

Do badań opisanych w niniejszej pracy zastosowano odmianę β .

Zgodnie z pracami A. Kwiatkowskiego, J. Przedmojskiego i B. Pury [32] dwuwodny malonian żelazawy posiada strukturę rombową o grupie przestrzennej $D_2^3 P2_12_12$ z parametrami sieci

$$a = 8,229 \text{ \AA}$$

$$b = 9,452 \text{ \AA}$$

$$c = 7,285 \text{ \AA}$$

Komórka elementarna zawiera 4 cząsteczki.

Gęstość uzyskanych do badań preparatów była następująca:

dwuwodny mrówozan żelazawy		2,21	g/cm ³
dwuwodny szocawian żelazawy	odmiana	β 2,21 \pm 0,02	g/cm ³
	odmiana	α 2,26 \pm 0,02	g/cm ³
dwuwodny malonian żelazawy		2,25	g/cm ³

Tabela 1

Zestawienie składu chemicznego badanych soli i procentowych zależności pierwiastków wchodzących w skład bezwodnych soli

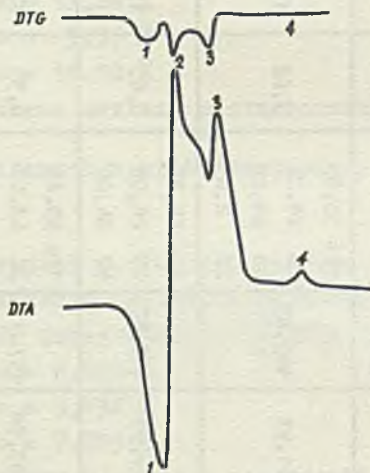
wyjściowa sól	ciężar cząst.	ciężar cząst. bez wody krystalizacyjnej	zawartość pierwiastków w bezwodnej soli	$\frac{\text{Fe}}{(\text{RK})^{\text{M}}}$	$\frac{(\text{RK})}{\text{Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{C}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{O}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{H}}$	$\frac{\text{C}}{\text{O}}$	$\frac{\text{C}}{\text{H}}$	$\frac{\text{O}}{\text{H}}$
$\text{Fe}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mrowczan	181,93	145,89	1Fe 55,85 2C 24,02 4O 64,00 2H 2,016	0,62	1,61	2,33	0,87	27,70	0,38	11,91	31,75
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szczawian	179,91	143,87	1Fe 55,85 2C 24,02 4O 64,00	0,63	1,58	2,33	0,87	-	0,38	-	-
$\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malonian	193,94	157,9	1Fe 55,85 3C 63,03 4O 64,00 2H 2,016	0,55	1,83	1,55	0,87	27,70	0,56	17,87	31,75

M) RK - reszta kwasowa

Podatność magnetyczna tych preparatów oznaczona na wadze Gouy'a^{M)} w polu 4800 Oe w temperaturze 18°C wynosi odpowiednio:

dwuwodny mrówczan żelazawy	$112 \cdot 10^{-6}$
dwuwodny szczawian żelazawy	$114 \cdot 10^{-6}$
dwuwodny malonian żelazawy	$118,3 \cdot 10^{-6}$

Optymalne warunki rozpadu termicznego przy ograniczonym dostępie powietrza, organicznych soli dwuwartościowego żelaza, opisanych w pracy, ustalono na podstawie badań termogravimetrycznych /DTA, DTG i TG/, analizy rentgenograficznej i wyznaczenia z obiegu dynamicznej pętli histerezy siły koercji, pozostałości magnetycznej, indukcji właściwej maksymalnej i współczynnika prostokątności tej pętli dla magnetytu i γ - Fe_2O_3 wytworzonego z opisywanych soli. Na rysunkach 4, 5 i 6 przedstawiono zestawienie wyników analizy DTG i DTA badanych soli.

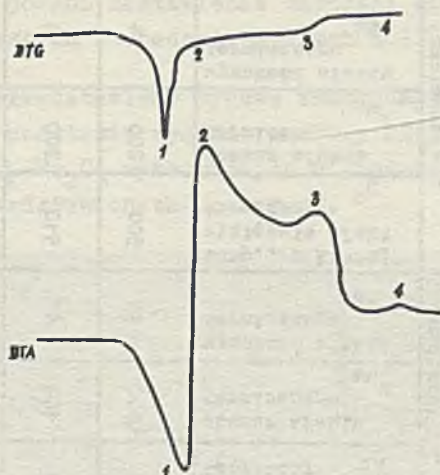


Rys. 4. Zestawienie krzywych DTA i DTG opisujących rozpad termiczny dwuwodnego mrówczanu żelazowego

temperatury, w których tworzą się ekstrema:

1 - 160°C - wydzielenie $2\text{H}_2\text{O}$, 2 - 300°C - utworzenie Fe_3O_4 ,
 3 - 370°C - utworzenie γ - Fe_2O_3 , 4 - 500°C - utworzenie α - Fe_2O_3

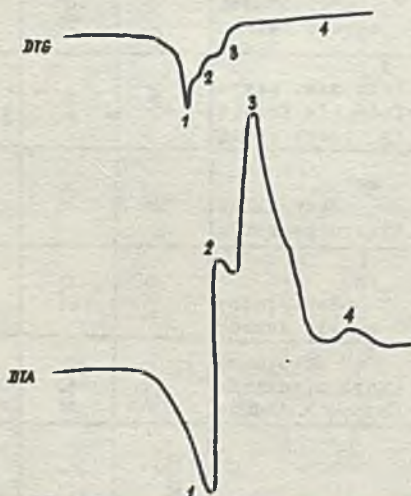
^{M)} Badania podatności magnetycznej wykonane zostały w Zakładzie Magnetochemii UAM w Poznaniu



Rys. 5. Zestawienie krzywych DTA i DTG opisujących rozpad termiczny dwuwodnego szczawianu żelazowego

temperatury, w których tworzą się ekstrema:

- 1 - 215°C - wydzielenie $2\text{H}_2\text{O}$, 2 - 310°C - utworzenie Fe_2O_3 ,
3 - 420°C - utworzenie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 4 - 510°C - utworzenie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Rys. 6. Zestawienie krzywych DTA i DTG opisujących rozpad termiczny dwuwodnego malonianu żelazowego

temperatury, w których tworzą się ekstrema:

- 1 - 225°C - wydzielenie $2\text{H}_2\text{O}$, 2 - 310°C - utworzenie Fe_2O_3 ,
3 - 405°C - utworzenie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 4 - 510°C - utworzenie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

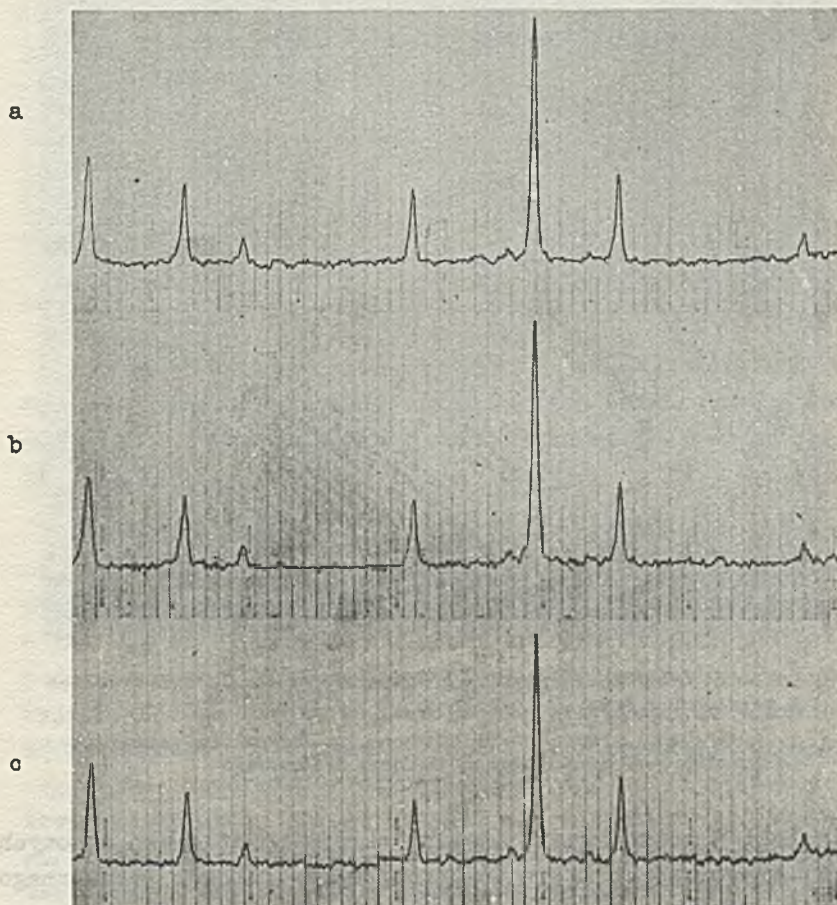
Tabela 2

Zestawienie wyników badań termogravimetrycznych DTA dwuwodnego: mrówczanu, szczawianu i malonianu żelazowego

Wyjściowa sól	Warunki badania											
	czułość: DTA 1/15 DTG 1/15			T 900°C						TG 500 mg		
	-2H ₂ O efekt endo- termiczny			Fe ₃ O ₄ efekt egzotermiczny			γ-Fe ₂ O ₃ efekt egzo- termiczny			α-Fe ₂ O ₃ efekt egzo- termiczny		
	temp., w której występuje efekt termiczny °C	obszar efektu termicznego 2 mm	wysokość efektu termicznego mm	temperatura, w której występuje efekt termiczny °C	obszar efektu termicznego 2 mm	wysokość efektu termicznego mm	temp., w której występuje efekt termiczny °C	obszar efektu termicznego 2 mm	wysokość efektu termicznego mm	temp., w której występuje efekt termiczny °C	obszar efektu termicznego 2 mm	wysokość efektu termicznego mm
Fe(CHO ₂) ₂ ·2H ₂ O mrówczan	160	1000	82	300	2000	117	370	1000	94	500	200	14
FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O szczawian	215	800	55	310	1800	75	420	1100	47	510	200	9
FeC ₃ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O malonian	225	600	52	310	400	40	405	1650	98	510	160	10

W tabeli 2 podano zestawienie wartości efektów termicznych towarzyszących rozpadowi badanych soli.

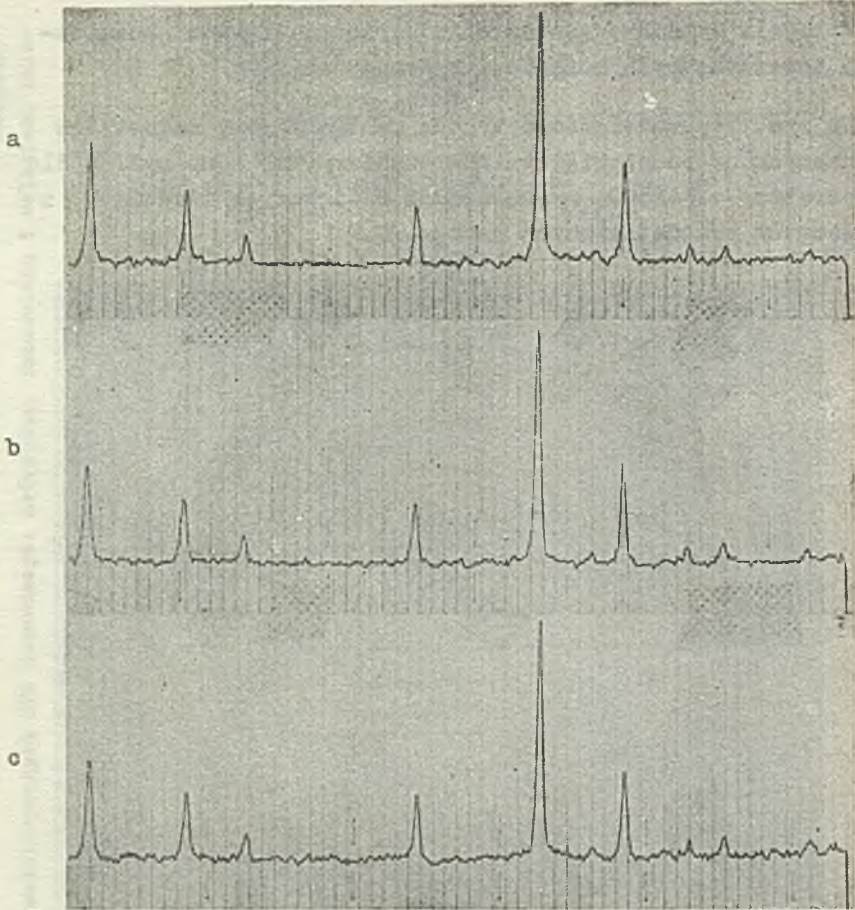
Na rys. 7 przedstawiono typowe rentgenogramy magnetytów uzyskanych na podstawie wyników analizy DTA, a na rys. 8 dla preparatów γ - Fe_2O_3 wytworzonych w większych ilościach z magnetytów przedstawionych na rys. 7.



Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie magnetytów uzyskanych w procesie termicznego rozpadu przy ograniczonym dostępie powietrza:

a. dwuwodnego mrczczanu żelazawego, b. dwuwodnego szczawianu żelazawego, c. dwuwodnego malonianu żelazawego

w aparaturze opisanej na str. 23



Rys. 8. Dyfraktogramy rentgenowskie preparatów $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wytworzonych z magnetytów /rys. 7/ uzyskanych z soli:

a. dwuwodnego mrówczanu żelazowego, b. dwuwodnego szczawianu żelazowego, c. dwuwodnego malonianu żelazowego

W tabeli 3 podano wynik analizy chromatograficznej gazowych produktów tworzących się w komorze podczas rozpadu termicznego soli.

W tabeli 4 podano zestawienie wyników badań właściwości magnetycznych magnetytów i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wytworzonych z badanych soli.

Tabela 3

Wyniki analizy w chromatografii gazowej Janaka zawartości CO, CO₂ i H₂ powstających podczas rozpadu termicznego szozawianu, mrówczanu i malonianu żelazawego

Wyjściowa sól	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	Zdesorbowane produkty %
FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O /szozawian/	36,5	58,9	<0,5	4,0
Fe/CHO ₂ / ₂ ·2H ₂ O /mrówczan/	34,8	56,4	5,9	3,1
FeC ₃ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O /malonian/	5,7	64,5	13,5	16,4

Na rys. 9 przedstawiono schemat i wygląd komory zastosowanej do termicznego rozkładu w warunkach ograniczonego dostępu powietrza opisanych w pracy soli organicznych dwuwartościowego żelaza.

Rozkładaną solą napełnia się komorę /2/ do 3/4 jej wysokości. Napełnianie odbywa się w ten sposób, że niewielkie porcje preparatu sproszkowanego i przesianego przez sito o średnicy oczka 0,2 mm utrząsa się w komorze przez kilkakrotne uderzenie podstawą komory o kauczukową płytę położoną na stole laboratoryjnym. Komorę zamyka się szczelnie przykręcając pokrywę do korpusu śrubami /7/, zawory /8.2 i 8.3/ pozostają szczelnie zakręcone; zawór /8.1/ wkręca się do 1/3 - 1/2 głębokości gwintowanego gniazda. Komorę ustawia się w szamotowej podstawie /3/ i wstawia do komory pieca silitowego z termoregulacją w ten sposób, aby termopara pieca znajdowała się na połowie wysokości rozkładanej soli. Po zamknięciu pieca włącza się jego ogrzewanie do zaplanowanej temperatury rozpadu i utrzymuje w tej temperaturze przez określony czas. Następnie chłodzi się komorę wraz z piecem do temperatury otoczenia. Po wyjęciu komo-

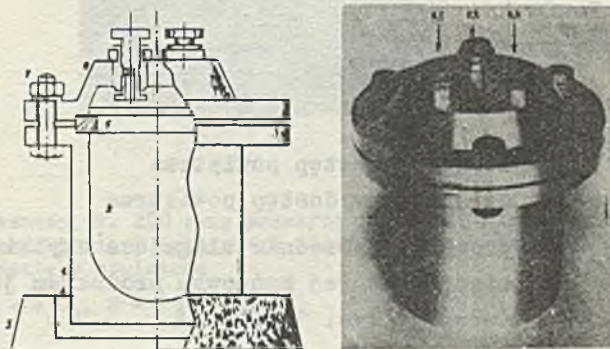
Tabela 4

Parametry pętli histerezy magnetycznej magnetytu i wytworzonego z niego maghemitu otrzymanych z soli organicznych dwuwartościowego żelaza przez termiczny rozpad w warunkach ograniczonego dostępu powietrza w aparaturze opisanej na str. 23

Wyjściowa sól	Fe_3O_4				$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$			
	H_c Oe	B_r Gs	B_m Gs	B_r/B_m	H_c Oe	B_r Gs	B_m Gs	B_r/B_m
$\text{Fe}/\text{CHO}_2/2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mrówczan	195	1630	2900	0,56	195	1400	2600	0,54
	190	1550	2680	0,57	180	1300	2100	0,62
	170	1490	2580	0,57	170	1220	1970	0,62
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szczawian	190	1360	2920	0,47	170	1320	2450	0,50
	170	1270	2660	0,47	160	1220	2290	0,53
	160	1030	2200	0,47	115	830	1670	0,50
$\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malonian	220	1200	2490	0,48	170	1130	2260	0,50
	210	1120	2210	0,50	185	1010	2000	0,50
	160	1100	2270	0,49	215	970	1760	0,55

Uwaga: Podane w tabeli wartości parametrów pętli histerezy oznaczono w ferrotesterze "Orion" dla 50% koncentracji objętościowej proszków w próbce. Pomiaru dokonano w polu magnetycznym o maksymalnej wartości natężenia $H_m = 1000$ Oe. Dane przedstawione w tabeli podają górną, średnią i dolną wartość parametrów magnetycznych uzyskanego magnetytu i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ry z pieca, otwiera się zawór 8.1 i 8.2, a po 24 godzinach zawór 8.3. W tym czasie wstrząsa się komorę okresowo w celu umożliwienia równomiernego zetknięcia znajdującego się w jej wnętrzu magnetytu z powietrzem. Następnie otwiera się komora i wysypuje uzyskany magnetyt do szklanego, szczelnie zamykanego słoja.

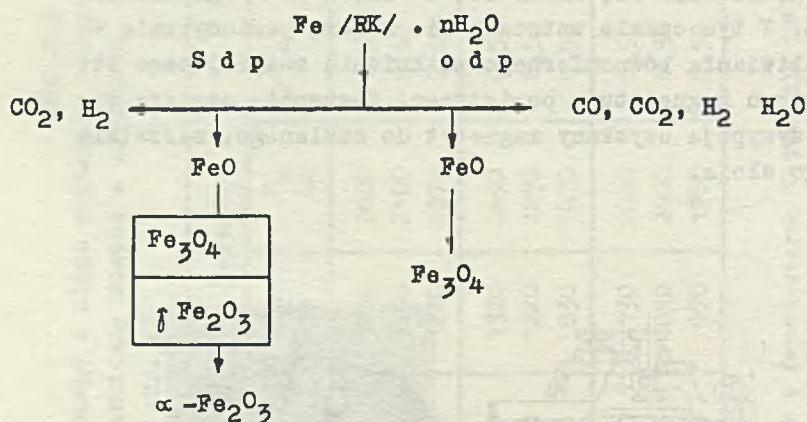


Rys. 9. Schemat komory do termicznego rozkładu szczawianu żelazawego z ograniczonym dostępem powietrza


1 - korpus komory, 2 - pojemnik komory, 3 - osada szamotowa, 4 - azbest, 5 - uszczelka z miedzi, 6 - przykrywa, 7 - śruba łącząca przykrywę z korpusem, 8 - zawór otworu /napowietrzającego lub odgazowującego pojemnik komory/, 8.1 - zawór otworu odgazowującego - \varnothing około 25 μ , 8.2 - zawór otworu napowietrzającego - \varnothing 1 mm, 8.3 - zawór otworu napowietrzającego - \varnothing 3 mm

Na skutek małego przewodnictwa cieplnego kryształka soli organicznej dwuwartościowego żelaza, proces jego termicznego rozpadu przebiega od powierzchni w głąb strefowo i stosunkowo powoli. Wykazały to badania w mikroskopie elektronowym produktów rozpadu dwuwodnego szczawianu żelazawego [33], a potwierdziły badania na kryształkach dwuwodnego mrówczanu [8] i malonianu żelazawego [32].

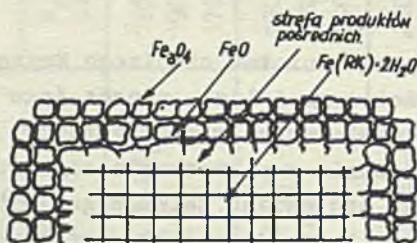
Ramowy schemat rozpadu dla wszystkich wymienionych preparatów jest wspólny:



gdzie: S d p - swobodny dostęp powietrza
 o d p - ograniczony dostęp powietrza

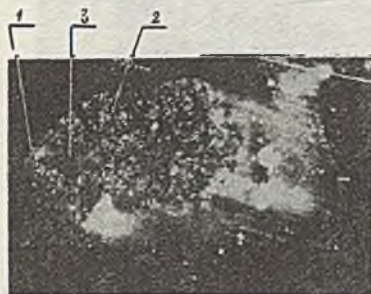
 - produkty pośrednie ulegające szybkiej przemianie, której końcowym produktem jest $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /rys. 11/.

Schemat rozpadu w warunkach ograniczonego dostępu powietrza pojedynczego kryształka przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Schemat ideowy przebiegu rozpadu termicznego w warunkach ograniczonego dostępu powietrza kryształka $\text{Fe}^{+2}/\text{RK}/2\text{H}_2\text{O}$

Na rys. 11 przedstawiono przekrój kryształu dwuwodnego malonianu żelazawego rozłożonego termicznie w warunkach dostępu powietrza.



Rys. 11. Powiększony ok. 200 razy przekrój poprzeczny kryształu dwuwodnego malonianu żelazawego rozłożonego termicznie w warunkach dostępu powietrza

1 - α - Fe_2O_3 , 2 - γ - Fe_2O_3 , 3 - Fe_3O_4

W pierwszej fazie następuje w warstwie powierzchniowej wydzielenie całej wody krystalicznej, towarzyszy temu utrata przezroczystości optycznej kryształka. Tworzy się bezwodna, nietrwała faza soli dwuwartościowego żelaza. W miarę ogrzewania granica odwadniania przesuwa się w głąb kryształka, a na powierzchni następuje rozpad bezwodnej soli i tworzy się nietrwała faza FeO przekształcająca się natychmiast w Fe_3O_4 . Jak wykazały badania /rys. 12/ proces rozpadu sieci krystalicznej soli i tworzenie dalszych ziaren Fe_3O_4 przebiega wzdłuż płaszczyzn sieciowych wyjściowej substancji.

Proces prowadzony w atmosferze beztlenowej lub przy ograniczonym dostępie powietrza przebiega dalej strefowo i stopniowo, aż do całkowitego przekształcenia ziarna w Fe_3O_4 /rys. 13/.

Potwierdzeniem proponowanego schematu przebiegu stopniowego i strefowego rozpadu są badania nad epitaksjalnym oddziały-



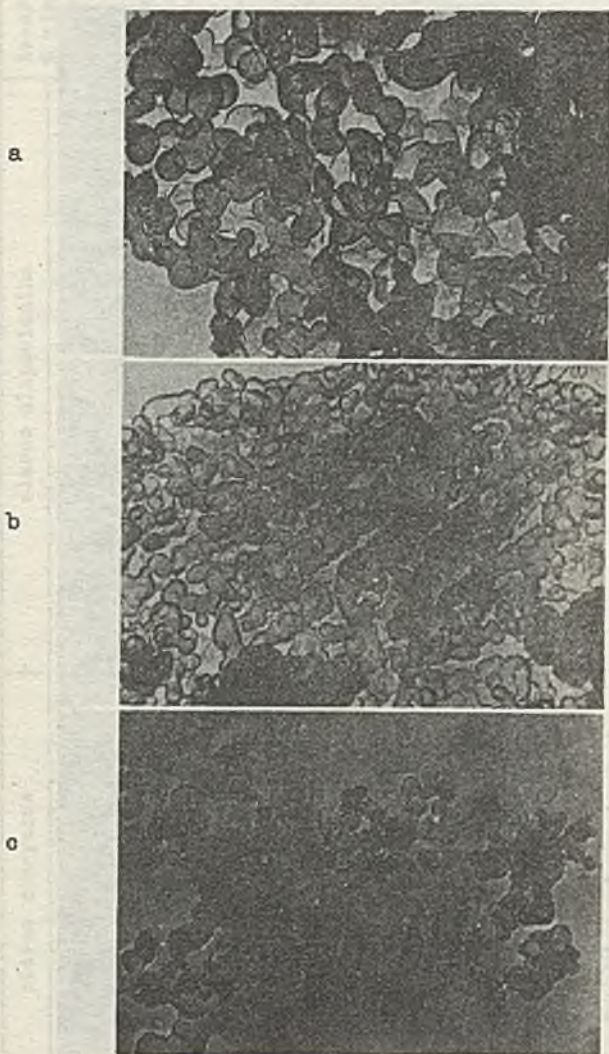
Rys. 12. Fragment przekształcającej się w Fe_3O_4 powierzchni kryształka malonianu żelazawego. Powiększenie ok. 15 000 razy



Rys. 13. Kryształek dwuwodnego malonianu żelazawego przekształcony całkowicie w Fe_3O_4 . Powiększenie ok. 4000 razy

waniem $\alpha\text{-FeOOH}$ i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ opisane w pracy [33]. Uzyskane z omawianych soli dwuwartościowego żelaza drobnoziarniste preparaty Fe_3O_4 przedstawiono na zdjęciach w mikroskopie elektronowym /rys. 14/.

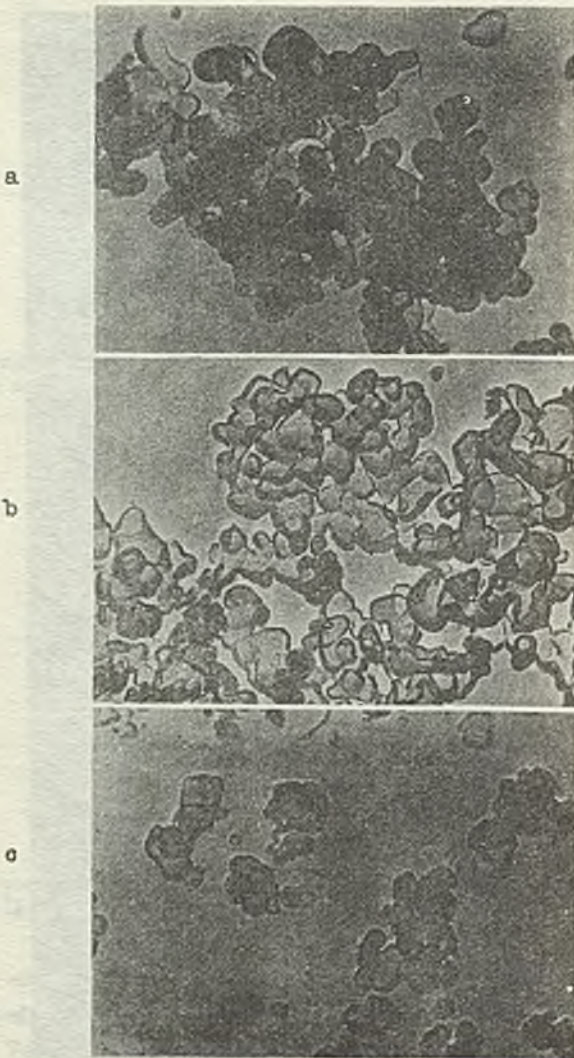
Na rys. 15 przedstawiono wygląd ziaren preparatów $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uzyskanych przez utlenienie magnetytów pokazanych na rys. 14. W tabeli 5 zestawiono średnią wielkość uzyskanego ziarna Fe_3O_4 , a w tabeli 6 średnią wielkość ziarna $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Rys. 14. Magnetyt uzyskany przez termiczny rozpad z ograniczonym dostępem powietrza:

a. dwuwodnego mrówczanu żelazawego, b. dwuwodnego szczawianu żelazawego, c. dwuwodnego malonianu żelazawego

Powiększenie około 50 000 razy



Rys. 15. γ - Fe_2O_3 wytworzony przez utlenianie magnetytów uzyskanych w procesie rozpadu z ograniczonym dostępem powietrza:
a. dwuwodnego mrowczanu żelazawego, b. dwuwodnego szczawianu żelazawego, c. dwuwodnego malonianu żelazawego
Powiększenie ok. 50 000 razy

Tabela 5

Zestawienie wielkości ziaren Fe_3O_4 wytworzonych w procesie rozpadu z ograniczonym dostępem powietrza dwuwodnego mrowczanu, szczawianu i malonianu /dane z badań w mikroskopie elektronowym/

Wyjściowa sól	ziarno sferyczne						ziarno elipsoidalne									Zawartość % ziaren sferycznych i elipsoidalnych w badanych preparatach	
	najmniejsze		średnie		największe		najmniejsze			średnie			największe			sferyczne %	elipsoidalne %
	Ø	%	Ø	%	Ø	%	długość	krótkość	%	długość	krótkość	%	długość	krótkość	%		
dwuwodny mrowczan żelazawy	0,06	41	0,16	53	0,2	6	0,1	0,08	18	0,16	0,1	65	0,2	0,12	17	60	40
dwuwodny szczawian żelazawy	0,04	75	0,06	15	0,08	10	0,06	0,04	18	0,1	0,06	72	0,15	0,1	10	61	39
dwuwodny malonian żelazawy	0,04	61	0,06	36	0,15	3	0,08	0,04	18	0,08	0,06	78	0,15	0,1	4	67	33

Tabela 6

Zestawienie wielkości ziaren γ -Fe₂O₃ wytworzonych przez utlenienie w warunkach ograniczonego dostępu powietrza preparatów Fe₃O₄ opisanych w tabeli 5 /dane z badań w mikroskopie elektronowym/

Wyściowa sól	ziarno sferyczne						ziarno elipsoidalne									% zawartość ziaren sferycznych i elipsoidalnych w badanym preparacie	
	najmniejsze		średnie		największe		najmniejsze			średnie			największe				
	∅	%	∅	%	∅	%	długość	krótka	%	długość	krótka	%	długość	krótka	%	sferyczne %	elipsoidalne %
	μm		μm		μm		μm	μm		μm	μm		μm	μm			
dwuwodny mrówczan żelazawy	0,04	10	0,1	80	0,12	10	0,1	0,08	6	0,20	0,1	77	0,3	0,21	17	48,2	51,8
dwuwodny szczawian żelazawy	0,05	66,7	0,1	27	0,15	67	0,1	0,06	14	0,2	0,1	82	0,3	0,2	4	40,55	59,44
dwuwodny malonian żelazawy	0,06	31	0,1	62	0,15	7	0,1	0,06	33	0,2	0,1	64	0,3	0,2	3	26	74

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badaniom termicznego rozpadu w warunkach ograniczonego dostępu powietrza poddano 3 sole organiczne dwuwartościowego żelaza, o prostych i niewiele różniących się składach chemicznych:

1. Dwuwodny szczawian żelazawy - $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; reszta kwasowa tej soli nie zawiera wodoru.
2. Dwuwodny mrówczan żelazawy - $\text{Fe}/\text{CHO}_2/2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; reszta kwasowa tej soli zawiera 2 atomy wodoru - liczba atomów węgla i tlenu jest taka sama jak w szczawianie żelazawym.
3. Dwuwodny malonian żelazawy - $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reszta kwasowa zawiera 2 atomy wodoru i 3 atomy węgla /to znaczy o 1 atom węgla więcej niż u obu wyżej wymienionych soli/.

We wszystkich badanych solach występowały po 4 atomy tlenu oraz 2 cząsteczki wody krystalizacyjnej.

Struktury krystaliczne badanych soli były różne, ale dla każdego związku identyczne /użyte do badań preparaty nie stanowiły mieszanin polimorficznych/. Wielkość kryształów soli użytych do badań była w zasadzie jednakowa.

W tabeli 1 zestawiono wartości stosunków atomowych pierwiastków wchodzących w skład bezwodnych soli poddanych rozpadowi termicznemu. Stosunkowo małe różnice, a nawet identyczne wartości posiadają stosunki pierwiastków dla mrówczanu i szczawianu - jedynie istotne różnice wynikają z faktu obecności wodoru w anionie /RK/ mrówczanu żelazawego. Różnice i to dość znaczne /do pewnego stopnia zbieżne z różnicami w parametrach magnetycznych magnetytu i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / /tabela 4/ występują między mrów-

ozaniem i szozawianem z jednej strony, a z drugiej malonianem żelazawym. Różnice te przedstawiają się następująco:

	mrówcozan	szczawian	malonian	Różnica w stosunku do mrówcozanu	
				szczawian	malonian
$\frac{RK}{Fe}$	1,61	1,58	1,83	-0,036	+0,21
$\frac{Fe}{C}$	2,33	2,33	1,55	0	-0,78
$\frac{C}{H}$	11,91	-	17,87	-	+5,96
$\frac{C}{O}$	0,38	0,38	0,56	0	+0,19

Porównanie danych przedstawionych w tabelach 1 i 4 wskazuje, że zmniejszenie wartości stosunku $\frac{Fe}{C}$ przy jednoczesnym zwiększeniu wartości stosunku $\frac{RK}{Fe}$ i $\frac{C}{O}$ a zwłaszcza $\frac{C}{H}$ w anionie soli organicznej dwuwartościowego żelaza wpływa niekorzystnie na skład produktów gazowych, tworzących atmosferę, w której zachodzi rozpad soli organicznej i tworzenie magnetytu.

4. ANALIZA TERMOGRAWIMETRYCZNA

Za podstawę do dyskusji wyników badań przyjęto różnicową analizę termiczną /krzywe DTA/ i analizę termograwimetryczną /krzywe DTG/. Jak wynika z krzywych przedstawionych na rysunkach 4, 5 i 6, oraz danych zawartych w tabeli 2, efekty cieplne i zmiany wagowe zachodzące w charakterystycznych punktach przemian, badanych soli chociaż różnią się między sobą, to jednak posiadają pewne cechy charakterystyczne, zbieżne lub nawet identyczne. Cechy te świadczą o tym, że mimo, iż mamy do czynienia z różnymi strukturami sieci krystalicznych, wyjściowych soli, a co za tym idzie z różnym układem węzłów sieci krystalicznej i różnymi energiami wiązań międzycząsteczkowych, to jednak proces rozpadu tych soli i późniejszych przekształceń w Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ i $\alpha-Fe_2O_3$ przebiega bardzo podobnie, prowadząc do uzyskania magnetytu i $\gamma-Fe_2O_3$ o zbliżonej wielkości i kształcie ziarna oraz podobnych właściwościach magnetycznych.

Z rozpatrzenia różnic i podobieństw uzyskanych wyników badań nasuwa się wniosek, że najwyższe stosunkowo wartości B_r , B_m i B_r/B_m posiadają preparaty Fe_3O_4 i $\gamma-Fe_2O_3$, w których efekt endotermicznego wydzielania wody krystalizacyjnej /krzywa DTA p. 1/ występował w stosunkowo niskiej temperaturze /dla mrówczanu żelazowego $160^{\circ}C$ /, a obszar efektu cieplnego 1000 mm^2 i jego bezwzględna wysokość 82 mm były stosunkowo duże. Dla szczawianu i malonianu wartości te układają się proporcjonalnie niżej, co odpowiadałoby również podobnemu obniżeniu parametrów magnetycznych. Proces wydzielania wody krystalizacyjnej posiada w rozważaniach istotne znaczenie, gdyż przygotowuje sieć krystaliczną do rozpadu w dalszym procesie ogrzewania.

Egzotermiczny efekt towarzyszący utworzeniu magnetytu /krzywa DTA p. 2/ przebiega w zbliżonych temperaturach od 300 do $310^{\circ}C$. Dla mrówczanu żelazowego efekt ten obejmuje stosunkowo duży obszar efektu cieplnego $/2000\text{ mm}^2/$ i tworzy ekstremalnie wysoki $/197\text{ mm}/$, ostro wydzielony pik. Taki przebieg procesu daje w efekcie końcowym magnetyt o prawidłowo ukształtowanej sieci krystalicznej i optymalnej wartości jonów Fe^{+2} , które decydują o wartości momentu magnetycznego cząsteczki Fe_3O_4 . Dla szczawianu obszar ten jest również duży $/1800\text{ mm}^2/$ natomiast wysokość tego efektu jest znacznie mniejsza $/75\text{ mm}^2/$. Najniższy efekt /obszar $400\text{ mm}^2/$ i 40 mm wysokość występuje dla malonianu, który posiada najniższe wartości parametrów magnetycznych.

Egzotermiczny efekt towarzyszący utlenianiu Fe_3O_4 do $\gamma-Fe_2O_3$ /krzywe DTA p. 3/ przebiega w temperaturach:

dla Fe_3O_4 z mrówczanu	$370^{\circ}C$
dla Fe_3O_4 ze szczawianu	$420^{\circ}C$
dla Fe_3O_4 z malonianu	$405^{\circ}C$

Obszar efektu cieplnego stosunkowo najniższy jest w przypadku mrówczanu $/1000\text{ mm}^2/$, wysokość efektu cieplnego wynosi 94 mm ; dla preparatu pochodzącego ze szczawianu obszar efektu cieplnego jest podobny $/1100\text{ mm}^2/$, natomiast jego wysokość

jest najniższa/47 mm/ spośród badanych preparatów. Dla preparatu tworzącego się z malonianu obszar efektu tworzenia γ - Fe_2O_3 posiada wartość największą /1650 mm^2 /, jak również największą wysokość /98 mm/.

Egzotermiczny efekt przekształcenia γ - Fe_2O_3 w α - Fe_2O_3 /krzywe DTA p. 4/ przebiega dla wszystkich preparatów w zbliżonych temperaturach $500 + 510^\circ\text{C}$. Obszary tego efektu dla preparatów uzyskanych ze szczawianu i mrówczanu są identyczne i wynoszą 200 mm^2 ; dla malonianu obszar ten wynosi 160 mm^2 . Wysokości omawianych efektów nie różnią się od siebie w sposób istotny /14 dla mrówczanu, 9 dla szczawianu i 10 dla malonianu/.

Z przebiegu analizy termograwimetrycznej /DTG/ badanych preparatów wynika, że dla mrówczanu żelazawego obraz przemian jest najmniej skomplikowany. Rys. 4 pokazuje, że efekty: odwadniania i tworzenia Fe_3O_4 oraz γ - Fe_2O_3 są od siebie ostro oddzielone i pokrywają się dokładnie z ekstremami na krzywej DTA. Świadczy to o prawidłowym i całkowitym przebiegu kolejnych procesów rekryształizacji, w wyniku których tworzą się stabilne i czyste rentgenograficznie struktury magnetokrystaliczne Fe_3O_4 i γ - Fe_2O_3 .

Z przebiegu krzywej DTG rozpadu szczawianu żelazawego /rys. 5/ widać, że procesy tworzenia się Fe_3O_4 i γ - Fe_2O_3 nie są ostro od siebie oddzielone /rys. 5 p. 2 i 3/, chociaż jak wynika z analizy rentgenowskiej /rys. 7 i 8/ ich sieć krystaliczna jest prawidłowo ukształtowana. Świadczyć to może o gorszym ukształtowaniu magnetokrystalicznym sieci magnetytu, co, jak wiadomo, pociąga za sobą, niższe parametry magnetyczne γ - Fe_2O_3 wytworzonego z takiego magnetytu.

Krzywa DTG opisująca rozpad malonianu żelazawego /rys. 6/ podobna jest do analogicznej krzywej procesu rozpadu szczawianu żelazawego. Poza ostro wyodrębnionym efektem wydzielania wody krystalizacyjnej efekty tworzenia magnetytu i γ - Fe_2O_3 nie oddzielają się tak ostro, co świadczy o nakładaniu się na sie-

bie procesu tworzenia magnetytu i przekształcania go w γ - Fe_2O_3 . Wielkość efektu egzotermicznego tworzenia magnetytu jest poza tym znacznie mniejsza od efektu tworzenia γ - Fe_2O_3 . Nie przeszkadza to wprawdzie utworzeniu rentgenograficznie czystych struktur magnetytu i γ - Fe_2O_3 , ale ich struktura magnetokrystaliczna nie jest tak doskonała jak w przypadku analogicznych preparatów wytworzonych z mrówczanu żelazawego.

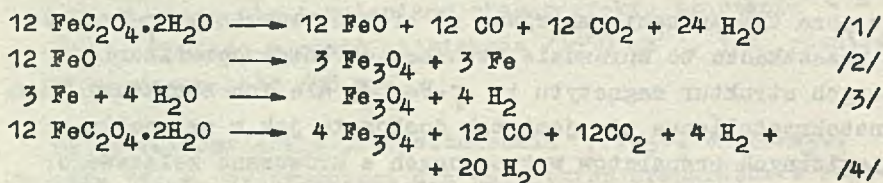
5. ANALIZA PROCESU ROZPADU SZCZAWIANU, MRÓWCZANU I MALONIANU ŻELAZAWEGO W KOMORZE

Proces rozpadu termicznego dla uzyskania czystych preparatów Fe_3O_4 i γ - Fe_2O_3 prowadzono w tych samych warunkach, gdyż, jak wykazała analiza termograwimetryczna, proces rozpadu wszystkich badanych soli i przekształceń produktów ich rozpadu, z wyjątkiem endotermicznego wydzielenia wody krystalizacyjnej, przebiega w bardzo podobnych warunkach /tabela 2/.

W pierwszym etapie rozpadu badanych soli wydziela się woda krystalizacyjna, która w istniejących warunkach temperaturowych zmienia się na przegrzaną parę wodną, usuwającą z komory nadmiar powietrza i powodującą w niej nadciśnienie.

W drugim etapie rozpadu bezwodna sól wydziela gazy, będące, w zależności od składu anionu, mieszaniną CO , CO_2 , H_2 i H_2O oraz dla np. malonianu bardziej złożonymi substancjami jak C_3O_2 , formaldehydem itp. [32]. Ciśnienie tych gazów zapobiega przedostawaniu się powietrza do wnętrza komory, powodując, że proces całkowitego rozpadu soli i tworzenia magnetytu przebiega w atmosferze określonej składem chemicznym anionu rozkładanej soli. W celu uproszczenia rozważań i porównania składu chemicznego produktów rozpadu termicznego do obliczeń stechiometrycznych przyjęto 12 cząsteczek badanej soli. Przyjęta liczba cząsteczek najlepiej oddawała skład chemiczny produktów gazowych, oznaczonych eksperymentalnie /tabela 3/ i uwzględniała równoczesne występowanie wszystkich produktów przejściowych.

Szozawian żelazawy



Wyliczona z /4/ procentowa zawartość CO, CO₂ i H₂ wynosi:

CO 38,533%

CO₂ 60,543%

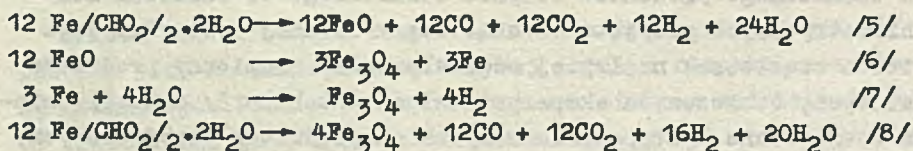
H₂ 0,924%

/za 100% przyjęto sumę oznaczanych gazów/.

Proces tworzenia FeO i przekształcania go w Fe₃O₄ nie został ujawniony przez analizy DTA i DTG, jednakże nie można go wykluczyć.

Analiza gazowa /tabela 3/ wykazała obecność śladów wodoru, a także mniejszą zawartość CO i CO₂. Proces całkowitego rozpadu i przekształceń nie przebiega więc dokładnie tak, jak to pokazuje równanie /4/, chociaż jest do niego zbliżony. Na niecałkowity przebieg procesu /3/ wskazują silnie piroforowe właściwości magnetytu, związane z obecnością żelaza metalicznego w stanie dużego rozdrobnienia [31]. Jednak ilości te są mniejsze niż czułość rentgenowskiej analizy fazowej. Nie stwierdzono występowania substancji smolistych i zapachowych, nie jest jednak wykluczone, że w wyniku reakcji produktów rozpadu, w środowisku aktywnym chemicznie /i katalitycznie/, tworzyć się mogą małe ilości małowzrostkowych związków organicznych, ulegających adsorpcji na bardzo rozwiniętej powierzchni magnetytu.

Mrówczan żelazawy



Wyliczona z /8/ procentowa zawartość CO, CO₂ i H₂ wynosi:

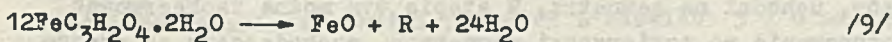
CO	37,833%
CO ₂	59,444%
H ₂	2,723%

/za 100% przyjęto sumę oznaczonych gazów/.

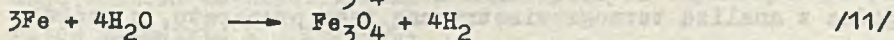
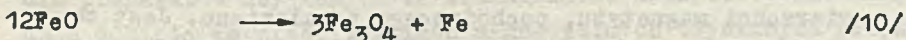
Również i w przypadku tego procesu nie ujawnienie przez analizę DTA i DTG fazy FeO nie wyklucza jej występowania. Rozpadowi mrówczanu nie towarzyszą substancje zapachowe i smoliste. Analiza gazowa /tabela 3/ wykazuje większą niż to wynika z równania /8/ zawartość H₂ i mniejszą zawartość CO oraz CO₂. W odniesieniu do CO i CO₂ wytłumaczenie tego zjawiska może być analogiczne jak w przypadku szczawianu żelazowego, natomiast zwiększenie zawartości wodoru może być bądź wynikiem wydzielania się go bezpośrednio z masy rozpadającej się reszty kwasowej lub na skutek katalitycznego rozpadu pary wodnej na powierzchni tworzącego się magnetytu. Pewne ilości wodoru mogą powstać również na skutek wymiany elektronów pomiędzy niewielką ilością Fe⁺² i Fe⁺³. Wymianie tej towarzyszyć może powstawanie Fe, które reagując z obecną w środowisku parą wodną wprowadzać będzie dodatkowo wodór do fazy gazowej.

Magnetyt wytworzony w tym procesie jest bardzo stabilny i nie wykazuje właściwości piroforowych.

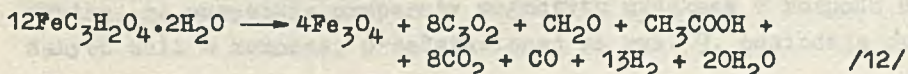
Malonian żelazawy



gdzie R = sumaryczny skład gazowych produktów reakcji, powstających z reszty kwasowej: 36 C; 36 O; 24 H.



Wobec znalezienia w produktach rozpadu podtlenku węgla /C₃O₂/, formaldehydu /CH₂O/ i kwasu octowego /CH₃COOH/ można przyjąć, że rozpad ma przebieg następujący:



Wyliczona z /12/ procentowa zawartość CO, CO₂ i H₂ wynosi:

CO 6,86%

CO₂ 86,66%

H₂ 6,45%

/za 100% przyjęto sumę oznaczonych gazów/.

Analiza DTA i DTG nie wykazała również obecności FeO. Rozpadowi towarzyszy wydzielanie dużych ilości substancji smolistej /spolimeryzowany podtlenek węgla?/ oraz substancji zapachowych. Wykryta za pomocą analizy gazowej zawartość wodoru jest dwukrotnie większa, natomiast zawartość CO i CO₂ jest nie większa niż wyliczona z /12/. Może to być tłumaczone analogicznie jak w przypadku rozpadu mrówczanu, tym bardziej, że odpowiednie różnice są podobne.

Badanie procesu tworzenia produktów gazowych i ich przekształceń w istniejących warunkach temperatury, ciśnienia, katalitycznego oddziaływania faz Fe, FeO i Fe₃O₄, a także obecność pola magnetycznego magnetytu stanowi odrębny bardzo złożony proces analityczny wymagający dodatkowych, rozległych badań.

W trzecim etapie rozpadu, po wydzieleniu się na zewnątrz nadmiaru gazów, tworzących się podczas drugiego etapu procesu rozpadu, do wnętrza komory napływa w sposób ograniczony powietrze. Następuje stabilizacja fazy magnetytu; część CO ulega utlenieniu do CO₂, a wodór, o ile występował w mieszaninie gazów, uchodzi na zewnątrz. W etapie tym można zaobserwować występowanie na powierzchni magnetytu, pochodzącego ze szczawianu i mrówczanu, nalotu o zabarwieniu żółto-brązowym, charakterystycznym dla γ -Fe₂O₃. Nalot ten jest znacznie większy na powierzchni magnetytu, pochodzącego z malonianu. Jest to zgodne z analizą termograwimetryczną tego preparatu, z której wynika, że egzotermiczny efekt tworzenia magnetytu jest najmniejszy w serii badanych preparatów, a efekt tworzenia γ -Fe₂O₃ największy.

Egzotermiczny efekt tworzenia $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dla wszystkich badanych preparatów występuje praktycznie w tej samej temperaturze /500÷510°C/ i posiada taką samą wielkość.

Badanie w mikroskopie elektronowym

Wyniki badania preparatów Fe_3O_4 przedstawiono na rys. 14 i w tabeli 5. Badanie to wykazało, że magnetyt wytworzony z mrówczanu składa się w przeważającej części z ziaren sferycznych /około 71%/, których większość posiada średnicę $0,06 \div 0,15 \mu\text{m}$. Pozostałe 29% stanowią ziarna elipsoidalne, których większość posiada długość $0,16 \mu\text{m}$, a szerokość $0,1 \mu\text{m}$. Magnetyt uzyskany ze szczawianu składa się również w przeważającej ilości z ziaren sferycznych /około 60%/ z tym, że podstawową masę stanowią ziarna o średnicy $0,04 \mu\text{m}$ z niewielką domieszką ziaren o średnicy $0,06$ i $0,08 \mu\text{m}$. Pozostałe 40% to ziarna elipsoidalne przeważnie o długości $0,8 \div 0,6 \mu\text{m}$.

Magnetyt wytworzony z malonianu posiada 67% ziaren sferycznych, w tym najliczniejszą frakcję stanowi ziarno o średnicy $0,4 \mu\text{m}$ /2/3 tej frakcji/ i o średnicy $0,06 \mu\text{m}$ /prawie 1/3 frakcji/. Pozostałe 33% stanowią ziarna nieznacznie elipsoidalne o dużych różnicach wielkości; najliczniej występują ziarna o długości $0,08 \mu\text{m}$ i szerokości $0,06 \mu\text{m}$.

Wygląd preparatów $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wytworzonych z odpowiednich magnetytów pokazano na rys. 15 i w tabeli 6. Jak wynika ze zdjęć i porównania wielkości podanych w tabelach 5 i 6 nastąpił niewielki wzrost ziaren $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, stosunkowo najmniejszy w przypadku preparatów pochodzących z malonianu - największy dla preparatów uzyskanych ze szczawianów. Różnice te nie znajdują odbicia we właściwościach magnetycznych uzyskanych preparatów magnetytu i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Rentgenowska analiza fazowa

Z dyfraktogramów rentgenowskich, przedstawionych na rys. 7 wynika, że wszystkie preparaty magnetytu uzyskane z rozpadu badanych soli w komorze, przedstawionej na rys. 9, posiadają pra-

widlowo ukształtowaną sieć krystaliczną i nie zawierają zanieczyszczeń w granicach czułości metody. Również preparaty γ -Fe₂O₃ wytworzone z tych magnetytów stanowią czystą fazę i posiadają prawidłowo ukształtowaną sieć krystaliczną /rys. 8/. Wielkość ziaren krystalicznych wyznaczana ze stopnia rozszerzenia refleksów zawarta jest w granicach od 10⁻⁵ do 10⁻⁶ cm. Z badania rentgenograficznego nie udało się wyciągnąć wniosków, pozwalających na interpretację różnic we właściwościach magnetycznych uzyskanych preparatów Fe₃O₄ i γ -Fe₂O₃.

Analiza właściwości magnetycznych magnetytów i preparatów

γ -Fe₂O₃ otrzymywanych z tych magnetytów

Ze względu na cel, którym było uzyskanie preparatów magnetytowych i γ -Fe₂O₃ przydatnych dla zastosowania do wytwarzania cienkich, magnetycznych warstw rejestrujących, badania właściwości magnetycznych ograniczono do wyznaczenia podstawowych parametrów pętli histerezy magnetycznej z jej maksymalnego obieg w polu 1000 Oe.

Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że wartości pozostałości magnetycznej i indukcji właściwej maksymalnej preparatów Fe₃O₄ i γ -Fe₂O₃ zmniejszają się kolejno dla wytworzonych z dwuwodnego:

1. mrowczanu żelazawego Fe/CHO₂/₂.2H₂O
2. szczawlanu żelazawego FeC₂O₄.2H₂O
3. malonianu żelazawego FeC₃H₂O₄.2H₂O

Wartość siły koercji uzyskanych preparatów Fe₃O₄ /i γ -Fe₂O₃/ jest zbliżona, z tym że wyraźny wzrost obserwuje się dla preparatów pochodzących z malonianu. Procentowe różnice średnich wartości parametrów pętli histerezy magnetycznej wytworzonych preparatów Fe₃O₄ i γ -Fe₂O₃ przedstawiono w tabeli 7.

6. WNIOSKI

Biorąc za podstawę wyżej omówione wyniki badań można przyjąć, że na wartości parametrów magnetycznych pętli histerezy

Tabela 7

Procentowe różnice wartości parametrów pętli histerezy magnetycznej Fe_3O_4 i $\gamma-Fe_2O_3$ wytworzonych w procesie rozpadu termicznego przy ograniczonym dostępie powietrza mrówczanu, szczawianu i malonianu żelazowego

Wyjściowa sól	Magnetyt i wytworzony z niego $\gamma-Fe_2O_3$	Średnia wartość parametrów pętli histerezy magnetycznej magnetytu i $\gamma-Fe_2O_3$ otrzymanych przez termiczny rozpad w warunkach ograniczonego dostępu powietrza badanych soli. Koncentracja proszku w próbce $k = 50\%$ objętościowo. Zewnętrzne pomiarowe pole magnetyczne 1000 Oe				Porównanie procentowych różnic wartości podstawowych parametrów pętli histerezy magnetycznej uzyskanych preparatów Fe_3O_4 i $\gamma-Fe_2O_3$			
		H_0 Oe	B_r Gs	B_m Gs	B_r/B_m	H_0 %	B_r %	B_m %	B_r/B_m
Fe/CHO ₂ /2·2H ₂ O mrówczan	Fe_3O_4	190	1550	2680	0,57	100	100	100	100
	$\gamma-Fe_2O_3$	180	1300	2100	0,62	100	100	100	100
FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O szczawian	Fe_3O_4	170	1270	2660	0,47	89,47	81,94	99,25	82,46
	Fe_2O_3	160	1220	2290	0,53	88,89	93,86	109,05	85,48
FeC ₃ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O malonian	Fe_3O_4	210	1120	2210	0,50	110,53	72,26	82,46	87,72
	$\gamma-Fe_2O_3$	185	1010	1280	0,53	102,78	77,69	89,52	85,48

magnetycznej magnetytów i wytworzonych z nich preparatów γ - Fe_2O_3 otrzymanych w procesie termicznego rozpadu z ograniczonym dostępem powietrza, prostych soli organicznych dwuwartościowego żelaza, takich jak dwuwodny szczawian, mrówczan i malonian istotny wpływ mają:

1. Skład chemiczny reszty kwasowej. Szczególnie ważne są wartości stosunków: Fe/C, C/H i C/O. I tak stosunek Fe/C powinien posiadać wartość możliwie dużą, nie mniejszą niż 2,0; stosunek C/H powinien być mniejszy od 12, a stosunek C/O nie większy od 0,4.

Z przedstawionych w dyskusji porównań wpływu składu chemicznego anionów badanych soli organicznych dwuwartościowego żelaza nasuwa się wniosek, że możliwe jest podwyższenie wartości H_c , B_r i B_r/B_m magnetytu uzyskanego z innych soli niż mrówczan soli, przez wprowadzenie do komory, w której prowadzony jest rozpad termiczny odpowiednich ilości CO i H_2 tak, aby skład fazy gazowej był identyczny z wytworzonym przez mrówczan.

2. Efekty termiczne towarzyszące procesowi rozpadu i tworzenia faz magnetytu i γ - Fe_2O_3 .

Endotermiczny efekt wydzielania wody krystalizacyjnej powinien występować w możliwie niskiej temperaturze, a jego wartość powinna być rzędu 1000 mm^2 .

Egzotermiczny efekt tworzenia magnetytu powinien być maksymalnie duży, wysoki i ostro wyodrębniony.

Egzotermiczny efekt tworzenia γ - Fe_2O_3 powinien posiadać mniejszą wartość od efektu tworzenia magnetytu i być ostro wyodrębniony.

Badania termograwimetryczne wykazały, że zależnie od składu chemicznego i struktury krystalicznej soli może tworzyć się bądź stabilna i dobrze ukształtowana magnetycznie i krystalicznie faza magnetytu np. z mrówczanu, bądź tworzy się mało stabilna faza magnetytu łatwo ulegająca przekształceniu w γ - Fe_2O_3 , np. w przypadku malonianu. Efekty egzotermiczne towarzyszące

utworzeniu magnetytu i γ - Fe_2O_3 ze szczawianu mają charakter pośredni w porównaniu z analogicznymi efektami mrówczanu i malonianu, z tym że zbliżone są bardziej do mrówczanu, podobnie jak odpowiednie parametry magnetyczne magnetytu i γ - Fe_2O_3 .

3. Wielkość i struktura krystaliczna ziaren magnetytu i γ - Fe_2O_3 .

Porównanie wyników badań właściwości magnetycznych z badaniem w mikroskopie elektronowym i rentgenowską analizą fazową prowadzi do wniosku, że najlepszymi z punktu widzenia zastosowania dla cienkich magnetycznych warstw rejestrujących są preparaty, których ziarno posiada średnicę $0,06 \div 0,16 \mu\text{m}$.

Preparaty magnetytu oraz γ - Fe_2O_3 wytworzone w komorze do rozpadu termicznego /rys. 9/ wykazały pełną zgodność parametrów magnetycznych, wielkości ziarna i czystości fazowej z preparatami uzyskanymi w procesie badań termograwimetrycznych.

Zbadane ziarna magnetytu i γ - Fe_2O_3 posiadały budowę monokrystaliczną o właściwościach jednodomenowych. Kubiczne ferrospinele tego typu posiadają kierunek łatwego namagnesowania pokrywający się z kierunkiem przekątnej przestrzennej [111]. Pozwala to, stosując odpowiednio silne zewnętrzne pole magnetyczne, na spolaryzowanie masy ziaren tego typu w pożądanym kierunku, a więc wytworzenia anizotropowych warstw rejestrujących o grubości rzędu pojedynczych mikronów.

Wysokie parametry magnetyczne magnetytu /i γ - Fe_2O_3 / o wielkości ziarna poniżej $0,2 \mu\text{m}$, jednorodność wielkości ziarna, ich jednorodność i czystość chemiczna czynią opisaną metodę wytwarzania, poza innymi zaletami jak: tania surowca, prostota urządzeń technologicznych, szczególnie przydatną dla produkcji γ - Fe_2O_3 do wytwarzania cienkich magnetycznych warstw rejestrujących, zwłaszcza dla urządzeń pamięciowych maszyn cyfrowych.

Literatura

- [1] MONEY M. Jr.: The Story of Tape; How Tape is Manufactured, Tape Recording Nr 5, 1961
- [2] YTSIO Mikami: Theory of Noise in Magnetic Recording Tape Medium Coated with Magnetic Particles, J. Appl. Phys. Nr 4, 33, 1591, 1962
- [3] ELIASBERG I.I.: Sovremennyye magnitnyje lenty, Technika Kino i Televidenija Nr 8, 11, 1963
- [4] OSMOND W.P.: An Interpretation of the Magnetic Properties of Some Iron-Oxide Powders, Proc. Phys. Soc. B 65, 121, 1952
- [5] OSMOND W.P.: An Interpretation of the Magnetic Properties of Some Iron-Oxide Powders, II, Proc. Phys. Soc. B 66, 265, 1953
- [6] STANDLEY K.J.: Oxide Magnetic Materials Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Oxford Univ. Press, Oxford, 1962
- [7] BERKOWITZ A.E., SCHUELE W.J., FLAUDERS P.J.: Influence of Crystallite Size on the Magnetic Properties of Acicular γ -Fe₂O₃ Particles, J. Appl. Phys. 39 /Nr 2, cz. II/ 1261, 1968
- [8] KWIATKOWSKI A.: Z badań nad produktami termicznego rozpadu mroźczanu żelazowego, Przemysł Chemiczny t. 47, Nr 3, 149, 1968
- [9] KWIATKOWSKI A.: Wytwarzanie magnetytu i γ -Fe₂O₃ z produktów termicznego rozpadu dwuwodnego szczawianu żelazowego, Przemysł Chemiczny t. 48, Nr 5, 267, 1969
- [10] ČELCOVA M.S., ELIASBERG I.I., EISUROVIČ A.S.: Dolgoigrajuščije i televizjonnyje magnitnyje lenty, Technika Kino i Televidenija Nr 12, 4, 1962
- [11] DOVEY D.M., CHIRNSIDE K.C., ROOKSLEY H.P.: Ferric Oxide, Patent angielski Nr 648 494, 1968
- [12] Electric Musical Industries Ltd: Ferric Oxide, Patent angielski Nr 765 464, 1963
- [13] CZIKK Z., REDVANYI L., FECHER E.: Controllable γ -Iron Oxide for Magnetic Tapes, C.A. 58, 138g, 1963
- [14] WAGENKNECHT Fr.: Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischen γ -Eisen /III/ Oxid in hochfrequenten Wechselfeld, Kolloid Zeitschrift 112/1/ 35, 1949
- [15] ROBL R.: Über ferromagnetische Eisenoxyde, Angew. Chem. J. 70, Nr 12, 367, 1958
- [16] ELIASBERG I.I.: Gamma-okisel železa dlja magnitnyh lent, Trudy VNIIRT 6/16/146, 1968
- [17] ELIASBERG I.I.: Usovieršenstvovannaja tehnologija izgotovlenija tonkodispersnogo okisnogo železa, Trudy VNIIRT Nr 7, 89, 1960
- [18] ELIASBERG I.I.: Sposoby izgotovlenija poroškov dlja lent magnitnoj zvukozapisi, Izv. Akad. Nauk ZSRR OTM, Metalurgija i toplivo Nr 4, 124, 1959

- [19] SPELIOTIS D.E.: Theory and Experiment in Magnetic Recording, Journ. of Appl. Phys. 39 /2/, 1310, 1968
- [20] SPELIOTIS D.E.: Magnetic Recording Materials, Journ. of Appl. Phys. 38/3/, 1207, 1967
- [21] ARNOLD R.R., EISUROVIĆ A.S.: Ustrojstva dlja orientacije poroška pri polive magnetnych lent, Trudy VNIIRT, Nr 6/16/, 138, 1968
- [22] KWIATKOWSKI A., KUŹNICKA H., KARASIŃSKA-KWIATKOWSKA J.: Z badań nad polaryzacją magnetyczną warstwy rejestrującej na powierzchni wirników bębna pamięci magnetycznej /część I/, Prace IMM R. XII, Nr 1, Warszawa 1970
- [23] WOLSKI W., KARASIŃSKA J.: Verteilung der Korngrösse von γ - Fe_2O_3 Farbe und Lack, v. 73, Nr 8, 704, 1967
- [24] WOLSKI W., KARASIŃSKA J.: Einfluss der Dispergierzeit von γ - Fe_2O_3 - Suspensionen auf die Grösse der in ihnen vorhandenen haftbaren Agglomerate, Farbe und Lack v. 74, Nr 5, 446-451, 1968
- [25] WOLSKI W., KARASIŃSKA J.: Von der Dispergierzeit abhängige Änderung der Viskosität von γ - Fe_2O_3 - Suspensionen in Epoxidharz-Lösungen, Farbe und Lack v. 75, Nr 1, 27, 1969
- [26] ELIASBERG I.I., GERJAJEVA I.M.: Opyty razrabotki televizjonnych magnetnych lent, Trudy VNIIRT Nr 9, 146, 1961
- [27] ELIASBERG I.I.: Gamma-okisel Źeleza dlja magnetnych lent, Trudy VNIIRT Nr 6/16/, 146, 1968
- [28] EISUROVIĆ A.S.: Magnitnaja okis Źeleza dlja nositeliej zapisi na osnovie ščavelekislogo Źeleza, Trudy VNIIRT Nr 7, 80, 1960
- [29] SIMON A., SCHRADER K.: Einige Eigenschaften des Lichtbogen γ - Fe_2O_3 im Hinblick auf seine Verwendung als Magnet-Ton-Träger, Angew. Chem. 64, 83, 1952
- [30] MALARD C.: Contribution à l'étude de la pyrolyse sous argon du formiate de fer II dihydrate, C.r. Acad. sci., Nr 6, 480, 1966
- [31] DEYRIEUX R., PENELOUX A.: Contribution à l'étude des oxalates de certains métaux bivalents. I - Structure cristalline des deux formes allotropiques de l'oxalate ferreux dihydrate, Bull. de la Soc. Chim. de France Nr 8, 2675, 1969
- [32] KWIATKOWSKI A., PRZEDMOJSKI J., PURA B.: Structure and Morphology of Dihydrate Ferrous Malonate and Products of its Thermal Decomposition, Materials Research Bulletin, vol. 4, 765, 1969
- [33] KWIATKOWSKI A.: Z badań nad wytwarzaniem magnetytu i α - Fe_2O_3 przez termiczny rozkład kryształków szczawianu żelazawego, Przemysł Chemiczny T. 46, 9, 515, 1967

ОБ УСЛОВИЯХ ВОЗНИКАНИЯ МАГНЕТИТА, γ - Fe_2O_3 И α - Fe_2O_3
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПРОСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ
ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Резюме

В работе описаны результаты исследований процесса термического распада двухводного формиата двухвалентного железа $[\text{Fe}(\text{CNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ двухводного оксалата двухвалентного железа $(\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2$ и двухводного малоната двухвалентного железа $(\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ в условиях ограниченного доступа воздуха.

Процесс распада был исследован при помощи термогравиметрического анализа, а полученные продукты распада при помощи газового хроматографического и рентгенографического фазового анализа, электронного микроскопа, химического анализа и магнитного гистерографа.

Исследования указали что во время процесса термического распада возникают следующие газовые продукты: пар H_2O , окисл углерода CO , двуокисл углерода CO_2 и водород H_2 . Кроме выше указанных газов появляются компоненты газовых продуктов двухводного малоната двухвалентного железа в виде недоокиси углерода C_2O_2 малых количеств формальдегида CH_2O и уксусной кислоты CH_3COOH .

Анализ возникающих при распаде твердых продуктов указал, что в зависимости от температуры распада всех исследованных солей выступают: магнетит Fe_3O_4 , магхемит γ - Fe_2O_3 и гематит α - Fe_2O_3 . Процесс распада кристаллов формиата, оксалата и малоната медленный и зональный.

На основе проведенных исследований поданы уравнения процесса каждой исследованной соли. Размеры и форма полученных зёрен магнетита и γ - Fe_2O_3 были сравнены, а также величины их магнитных параметров.

Подчеркнута пригодность препаратов γ - Fe_2O_3 полученных из железистого формиата и оксалата для производства тонких магнитных слоёв запоминающих устройств ЭВМ.

ON CONDITIONS OF MAGNETITE, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ AND $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ARISING IN THE PROCESS OF THERMAL DECOMPOSITION OF SIMPLE ORGANIC SALTS OF DIVALENT IRON

Summary

The paper describes the results of investigations of the process of thermal decomposition of dihydrate ferrous formate $\text{Fe}/\text{CHO}_2/_{2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oxalate $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and malonate $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under the conditions of a limited air access.

The decomposition process was investigated by means of a thermogravimetric analysis, and the obtained products of the decomposition by gas chromatographic X-ray phase and chemical analyses, in an electron microscope, and in a magnetic histerograph.

The investigations revealed that the following gas products were arising during the process of thermal decomposition: steam $/\text{H}_2\text{O}/$, carbon oxide $/\text{CO}/$, carbon dioxide $/\text{CO}_2/$ and hydrogen $/\text{H}_2/$. Besides the above mentioned gases carbon suboxide $/\text{C}_2\text{O}_2/$, small amounts of formaldehyde $/\text{CH}_2\text{O}/$ and acetic acid $/\text{CH}_3\text{COOH}/$ are found in gas products of the thermal decomposition of dihydrate ferrous malonate.

The analysis of solid products arising in the thermal decomposition of all organic salts of iron revealed that depending on the temperature there appear: magnetite $/\text{Fe}_3\text{O}_4/$, maghemite $/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/$ and hematite $/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/$. The process of the decomposition of formate, oxalate and malonate ferrous crystals is slow and zonal.

On the grounds of the performed investigations the equations of the decomposition process of each investigated salt are given. The size and shapes of the obtained grains of magnetite and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were compared as also the values of their magnetic parameters.

The usefulness of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparations obtained from ferrous formate and oxalate was emphasized for thin magnetic layers, production for computer storages.

BADANIA DEFEKTOSKOPOWE METODĄ ULTRA-
DŹWIĘKOWĄ FERRYTU GĘSTEGO PRZEZNACZO-
NEGO NA GŁOWICE MAGNETYCZNE DO PAMIĘCI
BĘBNOWYCH I DYSKOWYCH

Stefan PARVI
Wacław WELIK

Pracę złożono 12.12.1970

W artykule przedstawiono możliwość wykorzystania ultradźwiękowych badań defektoskopowych do wykrywania, zlokalizowania i oszacowania w sposób umowny wielkości wad mechanicznych, znajdujących się w materiale ferrytowym, stosowanym do wykonywania obwodów magnetycznych głowic do pamięci bębnowych, taśmowych i innych.

1. WSTĘP

Nieniszczące badania materiałów za pomocą ultradźwięków znajdują obecnie zastosowanie we wszystkich gałęziach przemysłu. Stało się to możliwe dzięki opracowaniu aparatury o wysokiej czułości i rozdzielczości. Metoda ta pozwala nie tylko wykrywać nieciągłości, ale badać strukturę mikroskopową materiału, niektóre właściwości eksploatacyjne takie jak wytrzymałość, porowatość czy stopień spolimeryzowania, a ponadto pozwala na kontrolę procesów technologicznych. Badania prowadzone na materiałach prasowanych i spiekanych wykazały, że można wykrywać jamy, pęknięcia, rozwarstwienia i obce wtrącenia oraz dokonywać porównywania struktury.

Nieniszcząca metoda kontroli, zastosowana do wykrywania nieciągłości struktury kształtek z ferrytu gęstego na głowice

bębnowe. jest jednym z przykładów szerokiej możliwości wykorzystania ultradźwięków także do technologii materiałów stosowanych w elektronice. Metoda ta ma szereg zalet, takich jak prostota pomiaru czy duża wykrywalność wad wewnętrznych. Ograniczeniem jej stosowania jest wielkość ziarna występującego w badanej próbce. Wady o wymiarze mniejszym niż pięciokrotna średnica ziarna są trudne do wyróżnienia, ponieważ echa powstające na granicy poszczególnych ziaren przysłaniają echo od wady na ekranie lampy oscyloskopowej. W przypadku ferrytu gęstego do głowic bębnowych, którego średnia wielkość ziarna wynosi około 20 μm , można wykrywać tą metodą wady o wymiarze około 0,1 mm.

2. MATERIAŁ FERRYTOWY PRZEZNACZONY NA GŁOWICE PAMIĘCI

Ferryt gęsty jest spiekami sprasowanych uprzednio tlenków Fe_2O_3 , NiO, ZnO oraz innych składników i zaliczany jest do grupy materiałów ceramicznych /rys. 1 i 2/.

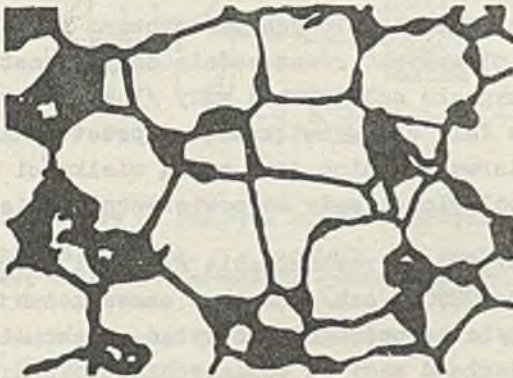
Ferrytowi temu, gdy jest stosowany do głowic, stawia się następujące wymagania:

- duża twardość rzędu 700 kg/mm^2 w skali Vickersa,
- duża wytrzymałość mechaniczna, umożliwiająca wykonywanie elementów małych i o skomplikowanym kształcie,
- duża jednorodność struktury,
- wąska pętla histerezy $/H_0 < 0,4 \text{ Oe}/$,
- duża oporność $> 10^3 \Omega \text{ cm}$,
- mała zmiana przenikalności i strat w zakresie do 2 MHz.

Właściwości ferrytu i jego struktura zależą w dużej mierze od doboru składu chemicznego i warunków syntezy kształtek. Stosowane obecnie metody wytwarzania pozwalają na otrzymanie materiału o jednorodnej strukturze ziarnistej i gęstości zbliżonej do rentgenowskiej /jak dla monokryształu/.



Rys. 1. Zdjęcie metalograficzne ferrytu niklowo-cynkowego, drobnoziarnistego /powiększenie x 600/



Rys. 2. Zdjęcie metalograficzne ferrytu niklowo-cynkowego, gruboziarnistego /powiększenie x 600/

Produkowane ferryty zawierają jednak pewną liczbę porów, których obecność związana jest z samą strukturą ziarnistą, a także nieciągłości struktury, tzw. luki mające wpływ na procesy przemagnesowywania. Istnieje pewien krytyczny wymiar luki, powyżej którego tworzą się wokół niej domeny zamykające

klinowe, powodujące odmagnesowanie materiału. Szczególnie niekorzystny wpływ luki obserwuje się przy jej występowaniu w obszarze szczeliny roboczej głowicy. Wymiary rdzenia ferrytowego i szczeliny są tu bowiem małe /szczelina $2 \div 10 \mu\text{m}$ / i każdy ubytek materiału czy zmiana równomierności strumienia magnetycznego odbijają się na właściwościach dynamicznych głowicy.

3. OPIS METODY POMIAROWEJ I APARATURY

W defektoskopii ultradźwiękowej najczęściej stosowane są dwie metody wykrywania wad: metoda cienia i metoda echa. W metodzie cienia rejestruje się osłabienie fal ultradźwiękowych /tłumienie/ w przypadku istnienia nieciągłości materiału, natomiast w metodzie echa wykorzystuje się odbicie fal ultradźwiękowych od wady /powierzchni ograniczającej/

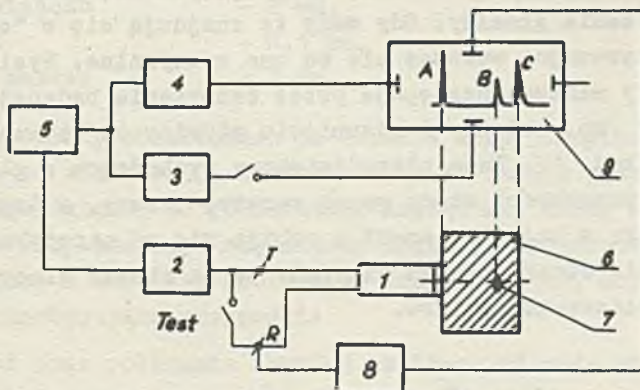
Do badań kształtek ferrytowych zastosowano metodę echa. Metoda ta pozwala otrzymywać równocześnie dwa parametry, mianowicie: amplitudę sygnału odbitego od wady /luki/ i czas potrzebny na przejście fali ultradźwiękowej od przetwornika do wady i z powrotem. Pierwszy z nich jest miarą wielkości wady, drugi - odpowiada odległości wady od powierzchni odniesienia.

Przy znanej prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w ferrycie /około 7000 m/sek/ podstawę czasu można wykalować tak, aby można było bezpośrednio odczytać na ekranie lampy oscyloskopowej odległość wady od powierzchni ozołowej kształtki /powierzchnia przyłożenia głowicy/.

Do badań kształtek ferrytowych w Instytucie Maszyn Matematycznych zastosowano metodę echa, głównie ze względu na dostępną aparaturę produkcji krajowej /rys. 3/.

Na rys. 3 pokazano schemat blokowy aparatury dc badania z głowicą podwójną. W przypadku stosowania głowicy pojedynczej, przełącznik "TEST" jest zwarty. Przetwornik piezoelektryczny, znajdujący się w głowicy, zmienia drgania elektryczne do-

starzone z nadajnika na drgania mechaniczne, które pod postacią impulsu falowego rozchodzą się w materiale badanym. Po odbiciu od powierzchni ograniczającej, wady wracają do przetwornika, pobudzając go do drgań mechanicznych, co powoduje wytworzenie się w nim zmiennego napięcia. Napięcie to po wzmocnieniu w odbiorniku jest doprowadzane do płytek odchylenia pionowego lampy oscyloskopowej.



Rys. 3. Schemat blokowy do pomiarów ultradźwiękowych metodą echa

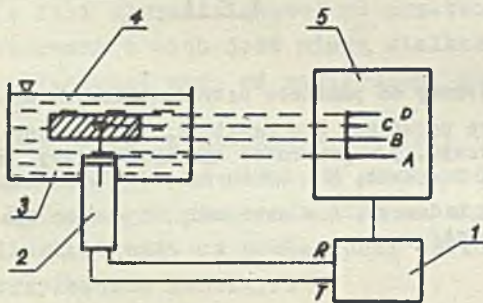
1 - głowica podwójna, 2 - nadajnik, 3 - monitor, 4 - generator podstawy czasu, 5 - generator synchronizujący, 6 - badana kształtka, 7 - wada, 8 - odbiornik, 9 - wskaźnik oscyloskopowy
A - impuls nadawczy, B - echo wady, C - echo dna /powierzchnia ograniczająca/

Głowica ultradźwiękowa w czasie badania kształtki ferrytowej jest jednocześnie dociskana do powierzchni ozolowej i przesuwana po całej powierzchni kształtki. Ponieważ kąt wprowadzenia fali ultradźwiękowej głowicy, zastosowanej do badań ferrytu wynosi 0° , pełne badania kształtek obejmują pomiary w dwóch płaszczyznach prostopadłych względem siebie. Do tego celu potrzebny jest element ferrytowy o kształcie prostopadłościanu.

Podstawowymi parametrami aparatury do badań metodą echa są:

- czułość /wykrywalność/,
- rozdzielczość /rozdzielność wad w kierunku rozchodzenia się wiązki fal, tzn. możliwość wykrycia wad znajdujących się jedna za drugą/.

O zakresie stosowania przyrządu decyduje też jego strefa martwa, czyli wykrywalność wad, znajdujących się przy powierzchni przyłożenia głowicy. Gdy wady te znajdują się w "cieniu" impulsu nadawczego, wówczas nie są one wykrywalne. Wyeliminowanie strefy martwej następuje przez zanurzenie badanej kształtki w cieczy /np. wodzie/ i odsunięciu głowicy od badanej powierzchni /rys. 4/. Fala ultradźwiękowa wychodząca z głowicy pomiarowej przechodzi wtedy przez warstwę cieczy, a dopiero później wnika w badany element i odbija się od napotykanego nieciągłości. Strefa martwa przypada tu na obszar cieczy i nie zawęża prowadzonego pomiaru.



Rys. 4. Schemat aparatury do pomiarów ultradźwiękowych kształtki ferrytowej zanurzonej w cieczy

1 - defektoskop ultradźwiękowy, 2 - głowica pomiarowa, 3 - woda, 4 - badana kształtka, 5 - ekran lampy oscyloskopowej

A - impuls nadawczy, B - echo czoła kształtki, C - echo wady, D - echo dna kształtki

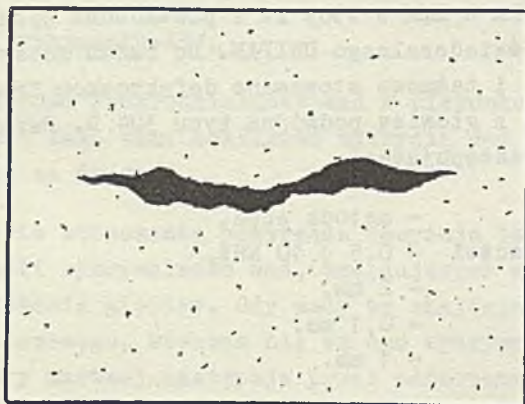
Nieniszcząca kontrola ferrytu za pomocą ultradźwięków rozpoczęta została w IMM w 1969 r. i prowadzona była przy udziale Zakładu Doświadczalnego UNIPAN. Do badań materiału na głowice bębnowe i taśmowe stosowano defektoskop typu 510 produkcji UNIPAN-u z głowicą podwójną typu 304 D. Parametry tej aparatury są następujące:

- zasada pomiaru - metoda echa,
- zakres częstotliwości - $0,5 \div 10$ MHz,
- rozdzielczość - 2 mm,
- czułość - 0,1 mm,
- strefa martwa - 1 mm.

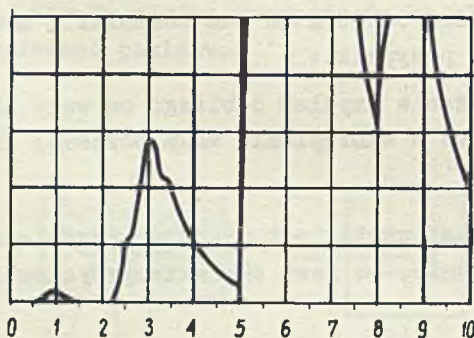
Impuls odbity obserwowano na ekranie lampy oscyloskopowej. Zależy on od wielkości i kształtu wady. W czasie przesuwania głowicy dociśniętej do powierzchni kształtki, kiedy sygnał odbity od wady znajduje się między sygnałem przesłuchu głowicy podwójnej a impulsem odbitym od dna kształtki, można zaobserwować następujące przypadki:

- wysokość oraz położenie impulsu odbitego od wady nie zmienia się, świadczy to o wystąpieniu wady poziomej /rys. 5 i 6/,
- wysokość impulsu jest stała, natomiast w sposób ciągły zmienia się jego położenie, co jest charakterystyczne dla wady ukośnej,
- impuls odbity od wady pojawia się tylko w jednym położeniu głowicy, w tym przypadku mamy do czynienia z małą wadą, zwykle w kształcie kuli o średnicy nie przekraczającej 0,2 mm /rys. 7 i 8/.

W przebadanych kształtkach występująca najczęściej wada miała postać pęknięcia poziomego, przebiegającego równoległe do powierzchni czołowej /rys. 5/. Nieciągłość ta jest charakterystyczna dla kształtek otrzymywanych technologią prasowania na zimno. Na drugim miejscu należy wymienić małe wady o kształcie zbliżonym do kuli.

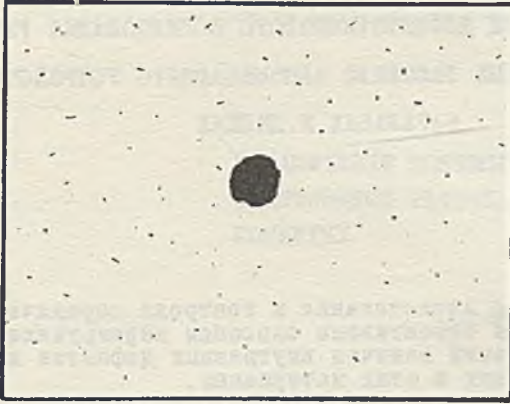


Rys. 5. Zdjęcie metalograficzne próbki ferrytu z wadą dużą poziomą /powiększenie x 70/

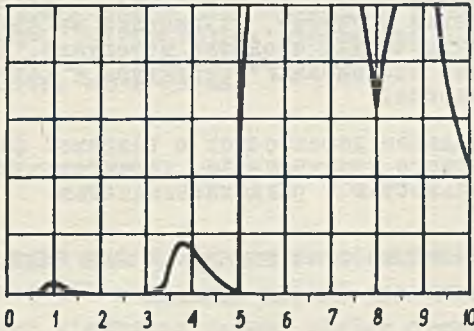


Rys. 6. Oscylogram badania próbki ferrytu z wadą pokazaną na rys. 5

Wyniki uzyskane z badań ultradźwiękowych wykazały przydatność tej metody przy produkcji kształtek ferrytowych w ZMM Polfer oraz przy produkcji głowic pamięci bębnowych i taśmowych. Znacznie poprawiła się jednorodność ferrytu, a odpad przy produkcji głowic zmniejszył się o około 10%. Do zalet jej należy także zaliczyć łatwość i szybkość prowadzenia pomiaru oraz jego prostotę. Można przypuszczać, że znajdzie ona zastosowanie także przy badaniu innych materiałów ferrytowych.



Rys. 7. Zdjęcie metalograficzne próbki z wadą małą w kształcie zbliżonym do kuli /powiększenie x 70/



Rys. 8. Oscylogram badania próbki ferrytu z wadą małą pokazaną na rys. 7

Literatura

- [1] WADAS R.: Wpływ wymiarów porów i ziaren na procesy przemagnesowania w ferrytach polikrystalicznych, Prace ITE, PAN, 1968:3.
- [2] HORNING R., RIVIERE M.: Contrôle non destructif des métaux, Dunod, Paris 1969.
- [3] PAWŁOWSKI Z.: Badania nieniszczące, cz. I, II, wyd. SIMP, 1968 /skrypt/.

СВЕРХЗВУКОВОЙ МЕТОД ДЕФЕКТОСКОПОВОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ГУСТОГО
ФЕРРИТА НА МАГНИТНЫХ ГОЛОВКАХ ЗАПОМИНАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА НА
БАРАБАНАХ И ДИСКАХ

Резюме

Сверхзвуковой метод исследования и контроля керамических материалов является эффективным способом неразрушающего обнаружения и оценки величин внутренних дефектов и загрязнений выступавших в этих материалах.

Сверхзвуковой метод эха / Pulse-echo-method/ примененный Институтом Математических Машин для исследования ферритовых балванок на записывающей магнитной головке, состоит в измерении интенсивности и времени перехода отраженной волны. Этот метод предоставляет возможность обнаруживать такие прерывности структуры как трещины, расслаивание, газовые включения и другие, ухудшающие механические, магнитные и электрические свойства материала, а также позволяет проводить исследование структуры и контроль технологического процесса.

Для измерений был применен дефектоскоп с головкой фирмы UNIPAN тип 510 польского производства, характеризующийся большой чувствительностью и разрешительностью.

ULTRASONIC METHOD FOR NONDESTRUCTIVE TESTING OF DENSE FERRITE FOR
MAGNETIC HEADS OF COMPUTER DRUM AND DISC MEMORIES

Summary

Ultrasonic testing and control of ceramic materials is a simple and effective way of nondestructive detection and evaluation of internal flaws and impurities appearing in these materials.

The pulse-echo method, applied in the Institute of Mathematical Machines in Warsaw, to ferrite elements testing for magnetic heads, consists in measuring the intensity and the time of the flow of the wave reflected from a flaw. The method permits to detect the smallest flaws, e.g. discontinuities, stratification, pores and other making worse the material mechanical, magnetic and electrical properties. It also determines the difference of structures and physical properties of ferrites, and permits the control of moulder technological process.

UNIPAN type 510, home made Ultrasonic Flaw Detector, used together with Ultrasonic Probe, is characterized by high sensitivity and resolution.

ZAGADNIENIE KONTROLI JAKOŚCI DWU- WARSTWOWYCH PŁYTEK Z OBWODAMI DRU- KOWANYMI

Jerzy EKNER

Pracę złożono 6.09.1971

Omówiono pojęcie jakości dwuwarstwowej płytki z obwodem drukowanym. Podano program badań niezbędnej jakości płytek drukowanych, uzasadniając go na podstawie wniosków wynikających z analizy przyczyn defektów płytek spowodowanych niedoskonałością procesu technologicznego. Opisano metody stosowanych badań oraz wyniki prób przeprowadzonych z serią modelową płytek o wymiarach 140 x 150 mm.

1. WSTĘP

W ramach prac nad projektem obwodów do elektronicznej maszyny cyfrowej III generacji został opracowany program badań sprawdzających niezbędną jakość płytek drukowanych. Metodyka przeprowadzania badań została sprawdzona podczas prób serii modelowej dwuwarstwowych płytek drukowanych o wymiarach 140 x 150 mm, wykonanych z laminatu epoksydowo-szklanego dwustronnie foliowanego miedzią o grubości 0,035 mm /całkowita grubość 1,6 mm/. Płytki posiadały pola stykowe do współpracy ze złączem krawędziowym bezpośrednim /2 x 32 kontakty/. Metalizacja otworów realizujących połączenia międzywarstwowe została zbudowana z warstwy Cu i warstwy stopu SnPb [3].

Definicja pojęcia jakości wyrobu jest obecnie bardzo kontrowersyjna. Polski Komitet Normalizacji i Miar przy nadawa-

niu wyrobom przemysłowym znaku jakości, a więc przy ocenie ich jakości, uwzględnia następujące kryteria:

- zgodność parametrów wyrobu z dokumentacją konstrukcyjną i wymaganiami technicznymi dla ocenianego wyrobu,
- wartość parametrów podanych w wymaganiach technicznych ocenionych przez porównanie z parametrami odpowiedniego wyrobu, produkowanego przez przodujący na świecie zakład przemysłowy,
- ogólny poziom techniczny producenta /tzn. stan techniczny maszyn i urządzeń technologicznych, poziom wykształcenia pracowników, tradycje produkcyjne itd./ zapewniający powtarzalność parametrów wyrobów i stałe ich polepszanie.

Tak więc można powiedzieć, że zgodność parametrów wyrobu z wymaganiami technicznymi określa minimalną niezbędną jakość wyrobu.

Wymagania techniczne /oznaczane dalej krótko WT/ dla płytek drukowanych zostały opracowane na podstawie analizy:

- warunków eksploatacji i występujących narażeń,
- procesu technologicznego przy uwzględnieniu operacji, podczas których mogą powstawać braki produkcyjne,
- możliwości technologicznych zakładu produkującego płytki i rzetelności samokontroli pracowników.

W tabeli 1 zestawiono narażenia występujące podczas eksploatacji płytek drukowanych i ich skutki. W tabeli 2 wyszczególniono przyczyny defektów wynikające z niedoskonałości procesu technologicznego i skutki tych defektów występujące podczas eksploatacji.

Parametry liczbowe wymagań zostały określone na podstawie analizy WT dla płytek z obwodami drukowanymi produkowanych przez przodujące zakłady angielskie, francuskie, amerykańskie

Tabela 1

Narażenia występujące podczas eksploatacji płytki drukowanej i ich skutki

Narażenia płytki drukowanej występujące podczas jej eksploatacji	Skutki działania narażeń na płytki drukowane występujące podczas eksploatacji
Nagłe zmiany temperatury	Pęknięcia metalizacji otworu, które osłabiają jej przyczepność do podłoża i zwiększają rezystancję
Długotrwała wilgoć	Utlenianie powierzchni miedzi źle pokrytych stopem zabezpieczającym, utlenianie przewodów drukowanych w miejscach podtrawień, co powoduje zwiększenie ich rezystancji
Drgania urządzenia /wibracje/	Odklejanie się przewodów od podłoża na skutek wyginania się płytki, co może doprowadzić do przerwania przewodu
Ścieranie powierzchni pól stykowych podczas wkładania płytki w złącze	Zwiększenie rezystancji przejścia sygnału od kontaktu złącza do pola stykowego płytki
Zginanie płytki podczas wsuwania jej w prowadnice, a następnie w złącze	Odklejenie się przewodów od podłoża, pęknięcie metalizacji w otworach i następnie zwiększenie jej rezystancji
Chwilowe obciążenie dużymi prądami przewodów drukowanych i otworów metalizowanych	Spalenie przewodu lub metalizacji w otwórce, ewentualnie zapalenie się laminatu

Tabela 2

Przyczyny i skutki defektów płytki drukowanej wynikających z niedoskonałości procesu technologicznego

Przyczyny defektów	Wskazanie korelacji pomiędzy przyczynami a defektami płytek drukowanych	Defekty płytki drukowanej wynikające z niedoskonałości procesu technologicznego	Wskazanie korelacji pomiędzy defektami płytki a ich skutkami występującymi podczas eksploatacji	Skutki defektów występujące podczas eksploatacji
Zła matryca wzorcowa ^{1/}		Błędny schemat obwodu Złe wymiary płytki i nadruku Przesunięcie osi przewodów drukowanych względem środków pół lutowicznych Błędne wymiary rozstawienia otworów		Zła współpraca płytek z przewodnikami i ze złączami /niemożliwość wsunięcia zbyt szerokiej płytki, wypadanie zbyt wąskiej płytki/ Zawodne połączenia lutowane; mała przyczepność metalizacji w otworze
Niewłaściwy zabieg obcinania płytki		Nierówne krawędzie płytki		Trudności z identyfikacją płytek i otworów, w które wlotowuje się elementy
Zły proces sitodruku		Błędne i nieczytelne napisy		Trudności z wsuwaniem płytek w przewodnice; narażenia połączeń lutowanych na uszkodzenia podczas prostowania płytek przez wsuwanie w przewodnice
Zły laminat /zła folia, niedostateczna i nierównomierna jej przyczepność do podłoża/ Niewłaścive parametry kapilarności chemicznych		Wygięcie i skręcenie płytki /poprawnie zaprojektowanej tzn. powierzchnie folii po obu stronach są w przybliżeniu jednakowe/ Defekty przewodów drukowanych, pół lutowicznych i metalizowanych otworów		Duża zawodność płytki
Złe matryce fotograficzne /rozmyte krawędzie, prześwity na czarnych polach/		Mała przyczepność przewodów drukowanych i pół lutowicznych do podłoża Duże podtrawienia i nawisy		Odklejanie się przewodów od podłoża i następnie przerywanie; duża podatność na wyrwanie z płytki wlotowanych elementów
Zły zabieg metalizacji i trawienia /podtrawienia przewodów, porostawienie drobnych pół folii na powierzchni wytrawionej/		Zła jakość i grubość warstw metalizowanych, zwłaszcza w otworach		Trudności przy wlotowywaniu wyprowadzeń elementów w otwory metalizowane; duża zawodność połączeń lutowanych
Zły zabieg wiercenia otworów		Zła lutowość pół lutowicznych i otworów metalizowanych		
Złe oczyszczenie folii na początku procesu /przed zabiegami metalizacji/		Za mała rezystancja powierzchniowa płytki bez folii		
Złe magazynowanie płytek /złe zabezpieczenie lub za długo magazynowane/		Za duża rezystancja przewodów, pół stykowych i otworów metalizowanych		Nadliwe funkcjonowanie układu elektronicznego

^{1/} Wykonywanie matrycy wzorcowej stanowi problem technologiczny odrębny od procesu technologicznego płytki. Technologia matrycy została omówiona w [4], [7]. Badanie jakości płytek drukowanych musi jednak uwzględniać sprawdzenie czy nie ma błędów spowodowanych złą matrycą

i niemieckie. Zostały one skorygowane po uwzględnieniu aktualnych możliwości technologicznych przemysłu krajowego. Na przykład dopuszczalne tolerancje szerokości przewodów drukowanych określono na podstawie danych zaczerpniętych z ww źródeł oraz na podstawie wartości rozrzutu szerokości przewodów na produkowanych obecnie płytkach.

W wypadku płytek drukowanych podstawą oceny minimalnej jakości płytek są WT oraz matryca fotograficzna badanej płytki. Niżej opisane badania nie uwzględniają sprawdzania poprawności rozmieszczenia pól lutowniczych, przewodów drukowanych, pól stykowych i innych elementów obwodu. Matryca fotograficzna przed przekazaniem jej do wydziału produkcyjnego płytek jest sprawdzana przez konstruktora płytki, który kontroluje zgodność położenia wszystkich przewodów, pól lutowniczych, stykowych oraz zgodność oznaczeń i napisów z projektem. Ponadto sprawdza się wymiary tych elementów. W ten sposób błędy matrycy fotograficznej nie spowodują zniekształceń wyników prób, na podstawie których są formułowane wnioski.

2. PROGRAM BADAŃ NIEZBĘDNEJ JAKOŚCI PŁYTEK DRUKOWANYCH

Na podstawie analizy tabeli 1 i 2 opracowano poniższy plan kontroli, pomiarów i badań, których wyniki pozwalają określić jakość płytek z obwodami drukowanymi.

a/ Kontrole:

- materiału płytki,
- oznaczeń i napisów,
- materiału warstw nanoszonych w procesie metalizacji,

b/ Pomiary geometryczne:

- głównych wymiarów płytki oraz położenia otworów i pól stykowych względem baz,
- wygięcia płytki,
- skręcenia płytki,

- wielkości defektów przewodów drukowanych, pól lutowniczych, pól stykowych, otworów metalizowanych,
- położenia przewodów drukowanych względem pól lutowniczych i pól lutowniczych względem otworów,
- wymiarów przewodów drukowanych, pól lutowniczych, pól stykowych, otworów metalizowanych,
- wielkości nawisów, podtrawień i grubości warstw metalizowanych naniesionych w procesie metalizacji płytek.

e/ Pomiar dynamicznej siły przyczepności przewodów drukowanych i pól lutowniczych do podłoża.

d/ Pomiar elektryczny:

- rezystancji przewodów drukowanych i otworów metalizowanych,
- rezystancji powierzchniowej podłoża płytki z obwodem drukowanym.

e/ Badania wytrzymałości:

- warstw metalizowanych na oderwanie od folii,
- powłok ochronnych pól stykowych na ścieranie,
- płytek z obwodami drukowanymi na zginanie,
- płytek z obwodami drukowanymi na wibracje.

f/ Badanie odporności płytek z obwodami drukowanymi:

- na nagłe zmiany temperatury,
- na wilgoć długotrwałą,
- na chwilowe obciążenia dużym prądem.

g/ Badania technologiczne lutowności powierzchni obwodów drukowanych i otworów metalizowanych.

Ze względów ekonomicznych wyżej wymieniony zbiór czynności kontroli, pomiarów i badań, określanych dalej jedną nazwą - badania, został podzielony na 3 podzbiory:

- badania odbiorcze /12 kontroli i pomiarów/,
- badania okresowe przeprowadzane co 14 dni /4 pomiary i badania/,
- badania okresowe przeprowadzane co 3 miesiące /5 badań/.

Zestawienie badań odbiorczych i okresowych podano w tabeli 3.

Badania odbiorcze przeprowadza się ze wszystkimi płytkami zdawanymi do magazynu wyrobów gotowych.

Badania okresowe przeprowadzane są z płytkami losowo wybranymi z partii produkcyjnej. Liczność zbioru płytek poddawanych badaniom okresowym oraz częstotliwość przeprowadzania badań zależy od wielkości produkcji i wymagań odbiorcy.

Kolejność przeprowadzanych kontroli, pomiarów i badań została ustalona w ten sposób, żeby uniemożliwić wykonywanie pracochłonnych badań, których wyniki mogłyby być błędne lub niezgodne z WT, "a priori". Na przykład wyniki głównych wymiarów płytki będą błędne "a priori", jeśli jej krawędzie są nierówne. Również wyniki badań odporności przewodów na chwilowe obciążenia dużymi prądami będą niezgodne z WT "a priori", jeśli szerokości przewodów i grubości warstw metalizowanych są zbyt małe. Ponadto kolejność badań ustalono w ten sposób, aby umożliwić badanie wytrzymałości doraźnej i zmęczeniowej. Na przykład pomiar siły przyczepności przewodów drukowanych do podłoża jest badaniem wytrzymałości doraźnej, a badania wytrzymałości na zginanie i wibracje są badaniami wytrzymałości zmęczeniowej tej samej przyczepności.

Ponieważ wszystkie badania są zdefiniowane przez metody ich wykonywania i wartości badanych cech, w dalszym ciągu będą omówione metody kontroli, pomiarów i badań płytek drukowanych oraz podane w WT parametry stanowiące wyniki ww badań.

3. WYBÓR I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Płytki poddawane badaniom jakości nazywane są próbkami. Wybór próbek odbywał się losowo bez wiedzy pracowników działu produkującego płytki. Takie postępowanie zapewniło wybranie próbek reprezentatywnych dla pozostałych płytek zdawanych do magazynu.

Zestawienie badań odbiorczych i okresowych

Badania odbiorcze		Badania okresowe co 14 dni		Badania okresowe co 3 miesiące	
Lp.	Nazwa badania	Lp.	Nazwa badania	Lp.	Nazwa badania
1	2	3	4	5	6
1	Kontrola materiału płytki	13	Pomiar wielkości nawisów, pedtrawień i grubości warstw metalizowanych naniesionych w procesie metalizacji płytek	17	Badanie wytrzymałości płytek z obwodami drukowanymi na zginanie
2	Kontrola oznaczeń i napisów			18	Badanie wytrzymałości płytek z obwodami drukowanymi na wibracje
3	Kontrola materiału warstw nałożonych na przewody drukowane, pola stykowe i pola lutownicze oraz na ścianki otworów w procesie metalizacji	14	Pomiar rezystancji powierzchniowej podłoża płytki z obwodem drukowanym	19	Badanie odporności płytek z obwodami drukowanymi na nagłe zmiany temperatury
4	Pomiar głównych wymiarów płytki oraz położenia otworów i pól stykowych względem baz	15	Badanie wytrzymałości powłok ochronnych pól stykowych na ścieranie	20	Badanie odporności płytek z obwodami drukowanymi na wilgoć długotrwałą
5	Pomiar wygięcia płytki	16	Badanie technologiczne lutowności powierzchni obwodów drukowanych i otworów metalizowanych	21	Badanie odporności płytek z obwodami drukowanymi na chwilowe obciążenia dużym prądem
6	Pomiar skręcenia płytki				

1	2	3	4	5	6
7	Pomiar wielkości defektów przewodów drukowanych, pól lutowniczych, pól stykowych i metalizowanych otworów				
8	Pomiar położenia wzajemnego przewodów drukowanych i pól lutowniczych				
9	Pomiar wymiarów przewodów drukowanych, pól lutowniczych i otworów				
10	Pomiar dynamiczny siły przyczepności przewodów drukowanych i pól lutowniczych do podłoża płytki				
11	Pomiar rezystancji przewodów drukowanych i otworów metalizowanych				
12	Badanie wytrzymałości na oderwanie warstw metalizowanych od folii miedzianej płytki drukowanej				

Wszystkie próbki zostały oznaczone numerami ustalonymi w protokóle badań. Numery wydrapywano na powierzchniach odkrytych z folii. W protokóle notuje się datę produkcji próbki i oznaczenia pozostałych płytek wyprodukowanych w okresie od ostatniego badania. Jeżeli badania próbki dadzą wynik niezgodny z WT, Dział Kontroli Technicznej /nazywany dalej krótko DKT/ zatrzymuje w tzw. izolatorze braków partię płytek, z której była wybrana próbka.

4. KONTROLA PŁYTEK

4.1. Kontrola materiałów płytki

Kontrolę materiału płytki przeprowadzono porównując oznaczenia arkuszy laminatów wydawanych z magazynu z oznaczeniami podanymi w atestach lub protokółach prób przeprowadzonych przez dostawcę laminatu^{*/}.

4.2. Kontrola oznaczeń i napisów

Kontrola oznaczeń i napisów na płytce odbywała się przez porównanie ich z oznaczeniami i napisami na matrycy fotograficznej kontrolowanej płytki. Po ustaleniu, że są one zgodne z matrycą fotograficzną kontrolowano ich czytelność. Podstawą kontroli czytelności były wzorce liter, cyfr i znaków na płytkach, zatwierdzone przez DKT. Wzorce ustalane są przez konstruktorów płytki i przez DKT. Ewentualne wątpliwości co do czytelności mogą wystąpić w przypadku kontroli oznaczeń wykonanych technologią sitodruku. Kontrola czytelności oznaczeń wykonanych metodą trawienia folii na płytce jest jedno-

^{*/} Żądanie dostarczenia protokółów prób laminatów zakupionych oraz żądanie nanoszenia oznaczeń na arkusze laminatu i ich odpowiedniego pakowania należy umieszczać w kontrakcie zakupu dokonywanym przez Centralne Handlu Zagranicznego. W przeciwnym przypadku dostawca może przysłać nieoznaczone arkusze laminatu bez atestu. Przeprowadzanie badań laminatów we własnym laboratorium jest pracochłonne i kosztowne

oześnie pierwszą kontrolą defektów przewodów drukowanych, pól lutowniczych i pól stykowych. Defekty oznaczeń pogarszające ich czytelność wskazują jednocześnie jak duże są defekty przewodów drukowanych i pól.

4.3. Kontrola materiału warstw metalizacji

Materiał warstw metalizacji jest określony przez skład kąpieli chemicznych, który jest kontrolowany przed napełnieniem wanny kąpielą. Z tego względu, jeśli odbiorca płytek nie stawia specjalnych wymagań, nie stosuje się dodatkowej kontroli materiału warstw metalizacji.

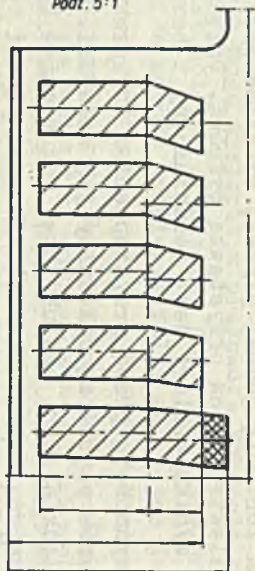
5. POMIARY GEOMETRYCZNE

5.1. Sprawdzenie głównych wymiarów płytki oraz położenia otworów i pól stykowych względem baz

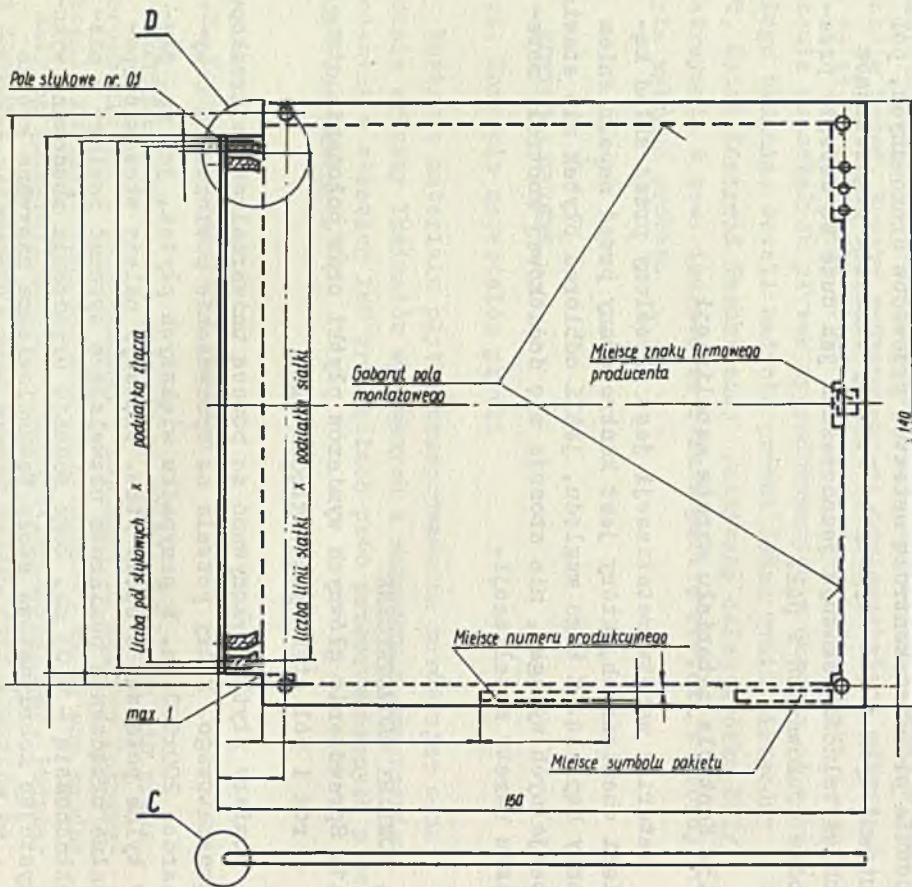
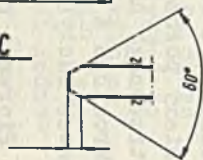
Pomiary płytki wykonywano za pomocą uniwersalnego mikroskopu warsztatowego, który pozwala na sprawdzenie powierzchni o wymiarach 200x100 mm. W przypadku większych płytek, jak np. płyty tylne połączeń w bloku /tzw. plater/ należy stosować specjalne urządzenia pomiarowe pozwalające wykonać pomiary z niedokładnością $\pm 0,03$ mm. Tego rodzaju urządzenia zbudowano wykorzystując koordynatowe stoły technologiczne, nazywane krótko stołami XY. Ponieważ podczas sprawdzania płytek wykonuje się pomiary położenia wielu ich elementów, w celu skrócenia czasu potrzebnego na kontrolę jednej płytki, wskazane jest używanie mikroskopu z elektroniczną przystawką cyfrową. Dzięki tej przystawce odczyt wyniku pomiaru jest jednoznaczny i bardzo łatwy.

Pierwszą czynnością przed przystąpieniem do sprawdzania głównych wymiarów płytki są oględziny jej krawędzi. Krawędzie powinny być gładkie, tzn. bez ubytków, jak również bez zadziórów i rozwarstwień. Kształt krawędzi części płytki współpracującej ze złączem powinien być zgodny z kształtem podanym na rysunku płytki /rys. 1/. Oględziny wykonuje się za pomocą lupy o powiększeniu 8^{\times} .

Secció D
Podr. 5:1

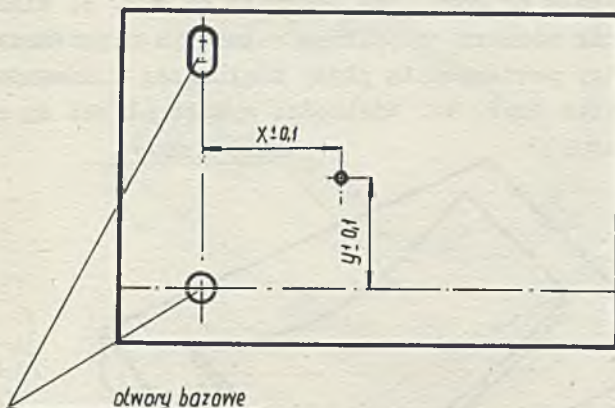


Secció C
Podr. 5:1



Prawidłowość głównych wymiarów płytki sprawdza się przez porównanie wyników pomiarów z wymiarami podanymi na rysunku płytki /rys. 1/.

Położenia osi otworów i pól stykowych współpracujących z kontaktami złącza określa się względem układu odniesienia wyznaczonego przez otwory bazowe /rys. 2/. Pokazane na rysunku otwory bazowe są jednocześnie otworami technologicznymi, potrzebnymi do wykonania operacji procesu technologicznego płytki. Odchyłki położenia osi otworów względem układu odniesienia są rzędu $\pm 0,1$ mm. Dokładne wartości dopuszczalnych odchyłek, wynikające z analizy procesu technologicznego płytki i montażu pakietu, określone są w WT. Ponieważ w płytce wykonanych jest przeciętnie 300 otworów, pomiary położenia wykonuje się tylko dla 10 otworów, wybranych losowo w czterech rogach i środkowym obszarze płytki. Tak wybrany podzbiór otworów jest reprezentatywny dla całego zbioru otworów wykonanych w płytce.



Rys. 2. Płytkę z otworami bazowymi wyznaczającymi układ odniesienia dla określania położenia osi otworów i pól stykowych

Wymiary pól stykowych i ich położenia względem baz sprawdza się na obu warstwach płytki. Dopuszczalne odchyłki wynikające z konstrukcji złącza, z którym współpracują pola stykowe płytki są podane w WT. Pomiary przeprowadza się dla dwóch

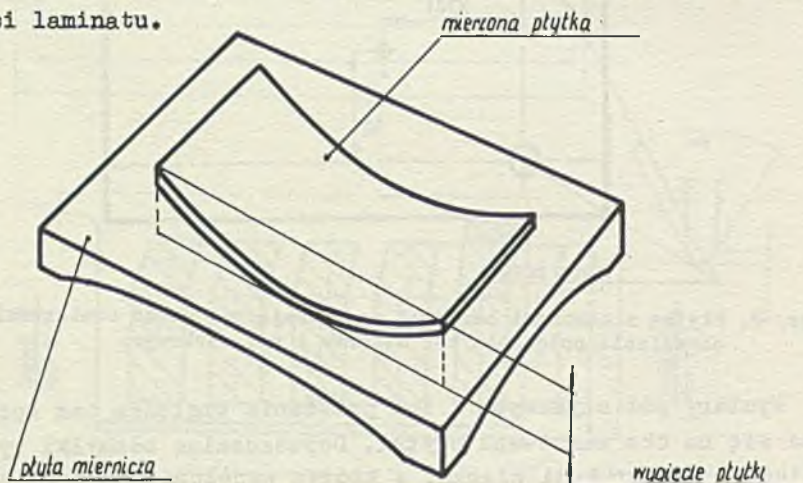
skrajnych i trzech losowo wybranych pól stykowych na każdej warstwie płytki.

Podczas wykonywania wszystkich operacji kontroli, pomiarów i badań należy chronić powierzchnie płytki od przypadkowej korozji. Wymaganie to jest szczególnie ważne w przypadku badań odbiorczych, po których płytki są montowane do produkowanych urządzeń. Przypadkowa korozja, wywołana dotykiem palcami powierzchni metalowych płytek, pogarsza ich lutowność i odporność na wilgoć długotrwałą. Z tego względu płytki można dotykać palcami osłoniętymi rękawiczkami.

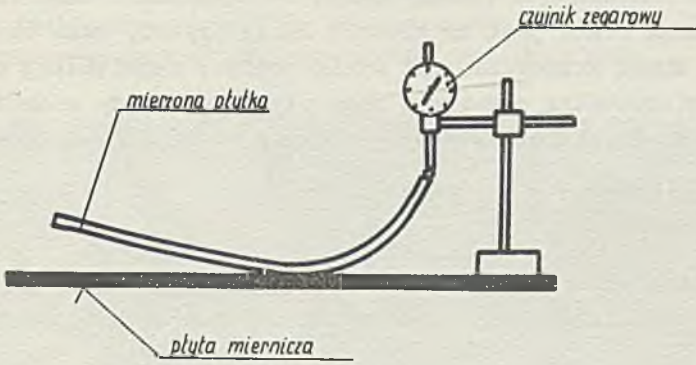
5.2. Sprawdzanie wygięcia i skręcenia płytki

Pomiary wygięcia i skręcenia płytki przeprowadzono na płycie mierniczej, mierząc odpowiednie wielkości za pomocą czujnika zegarowego z działką elementarną 0,01 mm.

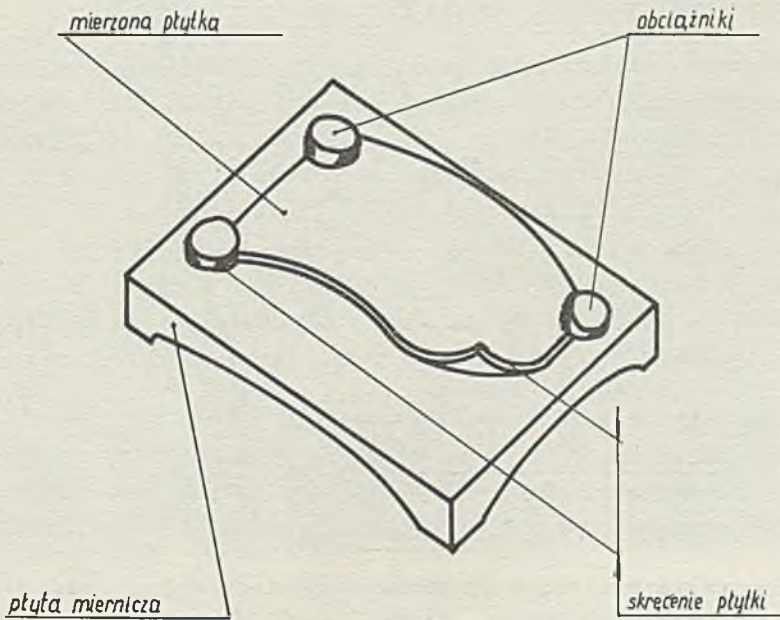
Przy pomiarze wygięcia płytkę układa się na płycie mierniczej stroną wklęsłą do góry, jak pokazano na rys. 3. Miarą wygięcia jest wynik pomiaru czujnikiem zegarowym największej odległości pomiędzy powierzchnią płyty mierniczej i krawędzią sprawdzanej płytki /rys. 4/. Wielkości wygięć płytek są rzędu grubości laminatu.



Rys. 3. Położenie płytki podczas pomiaru jej wygięcia



Rys. 4. Pomiar wygięcia płytki



Rys. 5. Pomiar skreńcenia płytki

Przy pomiarze skręcenia płytkę układa się stroną wklęsłą do dołu i dociska w trzech rogach obciążnikami. Masa każdego obciążnika równa jest dwukrotnej masie płytki, tzn. około 140 g. Miarą skręcenia jest wynik pomiaru największej odległości wierzchołka czwartego rogu płytki od płyty mierniczej /rys. 5/. Wielkości skręcań płytek są rzędu 80% wielkości ich wygięć.

5.3. Sprawdzanie wielkości defektów przewodów drukowanych, pól lutowniczych, pól stykowych i otworów metalizowanych

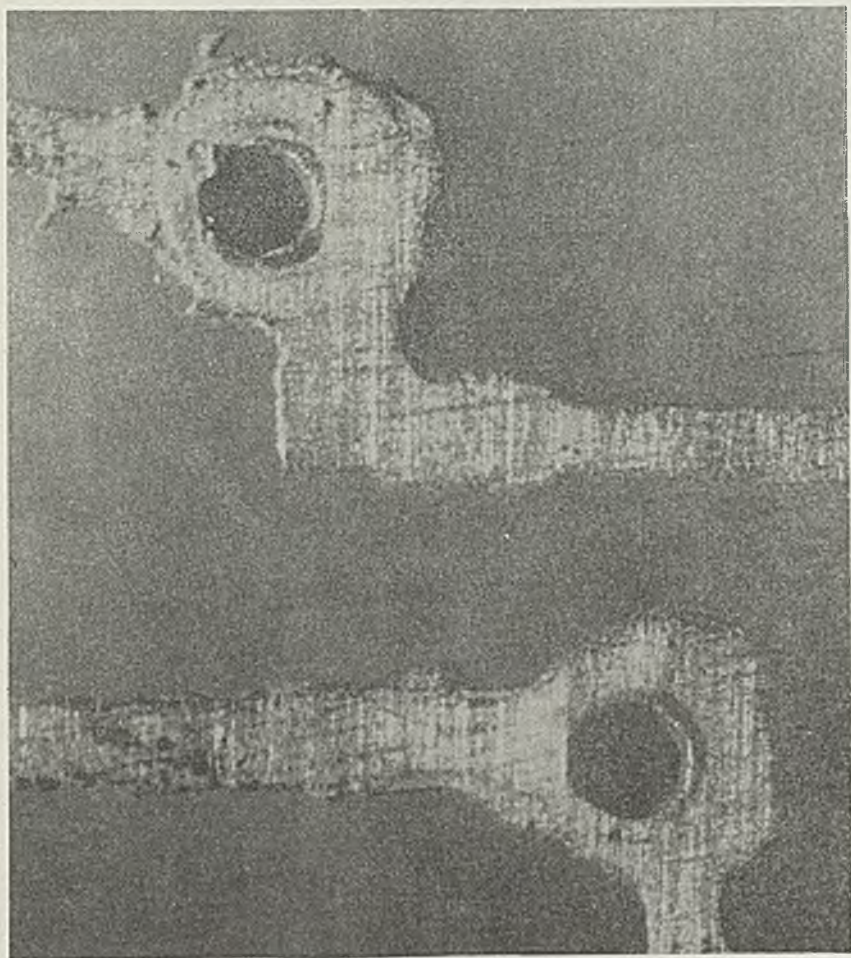
Sprawdzanie defektów przewodów drukowanych, pól lutowniczych i pól stykowych przeprowadzono za pomocą mikroskopu warsztatowego. Ponieważ mierzone wielkości są rzędu 1 mm, używano mikroskopu o małym zakresie mierniczym ze stołem o powierzchni pozwalającej umieścić badaną płytkę.

Niektóre zakłady produkujące płytki z obwodami drukowanymi do sprawdzania defektów płytek używają zamiast mikroskopów kamer i monitorów telewizyjnych. Ustawiając badaną płytkę pod kamerą z odpowiednio dobranym obiektywem uzyskuje się na ekranie monitora kilkudziesięciokrotnie powiększony obraz dużego wycinka pola płytki. Zaletami tego systemu są: łatwiejsza obserwacja większego wycinka pola płytki niż w przypadku użycia mikroskopu realizującego to samo powiększenie oraz możliwość jednoczesnej obserwacji obrazu przez dwie lub więcej osób.

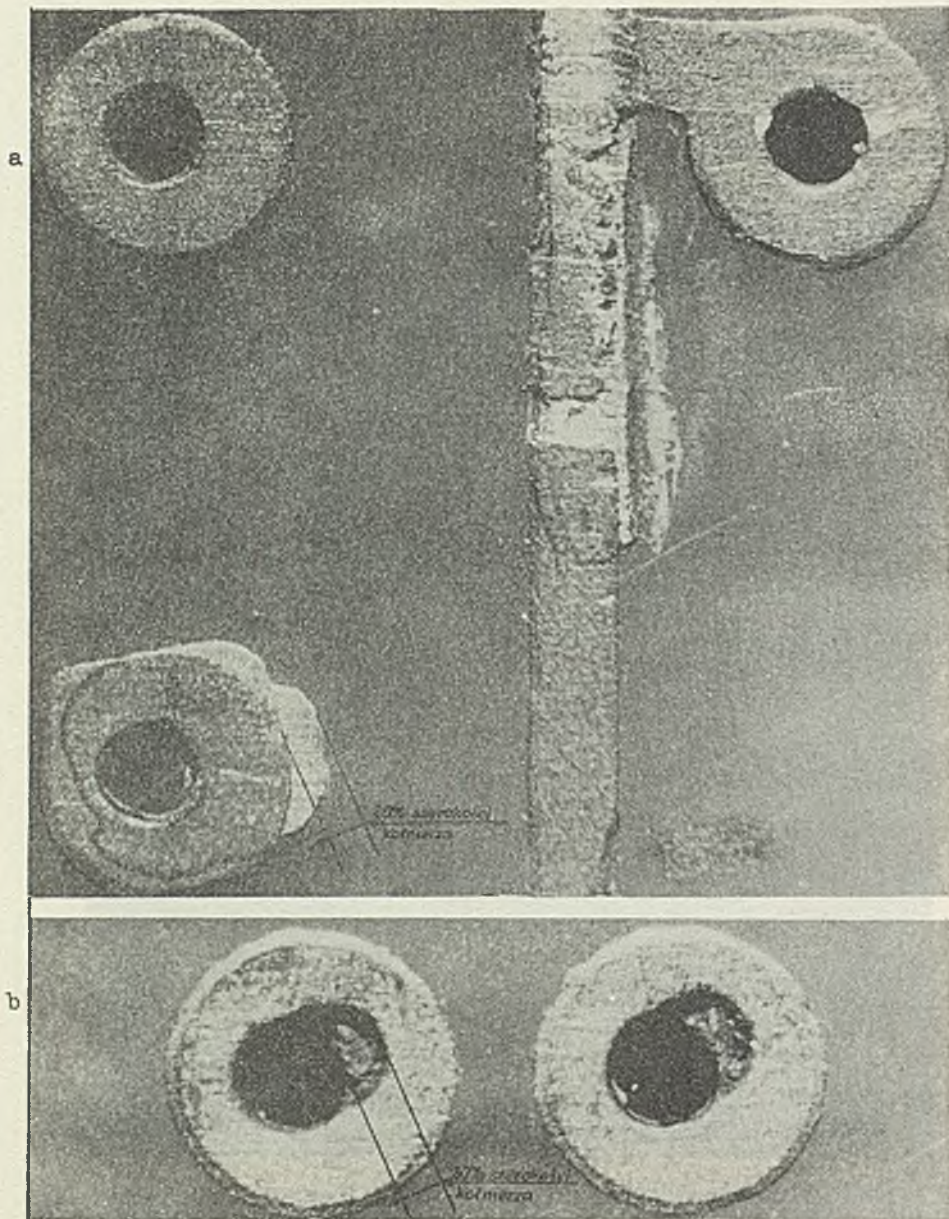
Przewody drukowane, pola lutownicze i pola stykowe nie mogą być odklejone od podłoża płytki. Powierzchnia warstw metalu na sprawdzanych przewodach i polach powinna być gładka, bez przerw, wżerów, rys lub nacięć, jak również bez pogrubień.

Krawędzie przewodów drukowanych powinny być liniami gładkimi /dopuszcza się ostre załamania linii przy zmianie kierunku przewodu drukowanego/. Ubytki lub nadatki metalu zmieniające linię krawędzi, jak pokazano na rys. 6, nie mogą być większe niż 20% nominalnej szerokości przewodów. Ponadto liczba ubytków lub nadatków nie może przekraczać 1 szt. na po-

wierzchni kwadratu o boku 25 mm. Małe powierzchnie folii metalowej o kształcie "wysepek", pozostałe po procesie trawienia, nie mogą zmniejszać odległości między dwoma sąsiednimi krawędziami przewodów więcej niż 20% nominalnej odległości.



Rys. 6. Defekty krawędzi przewodów drukowanych i pół lutowniczych spowodowane rozmytymi krawędziami emulsji światłoczułej nakładanej na płytkę podczas zabiegu kopiowania. Defekty krawędzi otworów metalizowanych spowodowanych wykonywaniem otworów stępionym wiertłem, które oderwało folię od podłoża



Rys. 7. Defekty pól lutowniczych:

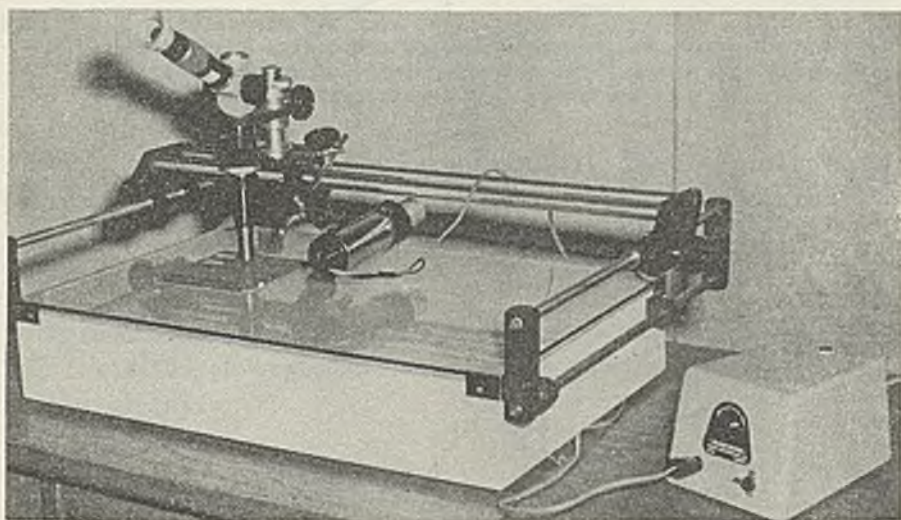
- a/ defekty pokrycia stopem SnPb spowodowane złym oczyszczeniem folii miedzianej,
- b/ defekty otworów metalizowanych spowodowane dwukrotnym dosunięciem i odsunięciem wiertła od płytki tzn. nawierceniem i przewierceniem

W przypadku pól lutowniczych dopuszcza się ubytki lub nadatki metalu zniekształcające linię krawędzi nie więcej niż o 30% szerokości kołnierza otaczającego otwór metalizowany w miejscu defektu /rys. 7/.

Wymagania odnośnie dopuszczalnych defektów pól stykowych współpracujących z kontaktami złącza określone są przez producenta złącza. Podane są zazwyczaj tolerancje szerokości pola stykowego, które określają wielkość ubytków i nadatków zniekształcających linię krawędzi pola.

Sprawdzenie defektów przewodów drukowanych i pól lutowniczych przeprowadza się dla obu warstw płytki.

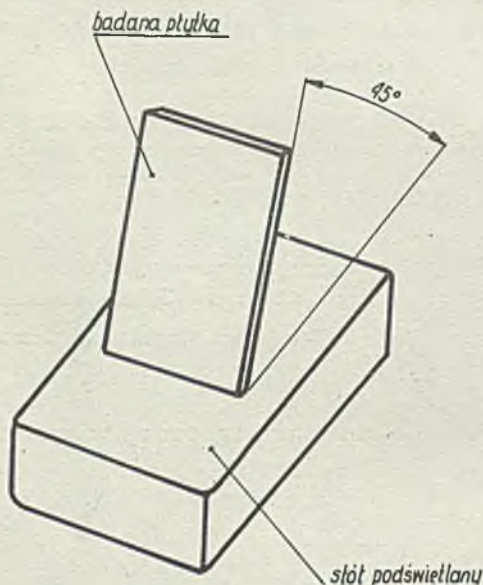
Sprawdzenie defektów warstwy metalizacji na ściankach otworów przeprowadzono za pomocą specjalnego mikroskopu pokazanego na rys. 8. Jest to mikroskop, którego układ optyczny charakteryzuje się dużą głębią ostrości. Stolik mikroskopu jest podświetlany. Oś optyczna mikroskopu jest ustawiona pod kątem około 15° w stosunku do osi obserwowanego otworu.



Rys. 8. Mikroskop do sprawdzania stanu powierzchni ścianek otworów o małych średnicach wykonanych w płytkach /produkcji Vision Ltd England/

Warstwa metalizacji na ściankach otworów powinna być równa, gładka, bez przerw - pęcherzyków lub zgrubień. Dopuszczalne są dwa małe otworki w warstwie metalizacji przy zastrzeżeniu, że ich największy wymiar jest mniejszy niż wartość 25% średnicy metalizowanego otworu. Ponadto tego typu uszkodzenia nie mogą występować częściej niż w 10% ogólnej liczby otworów w płytce. Zgrubienia warstwy metalizacji występujące na ściance otworu lub krawędzi otworu i powierzchni płytki nie mogą zmniejszać średnicy otworu więcej niż 10% nominalnej średnicy.

W przypadku braku specjalnego mikroskopu obserwację ścianek otworów można prowadzić za pomocą lupy i stolika podświetlanego, na którym ustawia się płytkę jak pokazano na rys. 9.



Rys. 9. Ustawienie płytki przy sprawdzaniu stanu powierzchni ścianek otworów za pomocą lupy

5.4. Sprawdzenie położenia przewodów względem pól lutowniczych i pól lutowniczych względem otworów

Sprawdzenie przeprowadzono za pomocą mikroskopu warsztatowego opisanego poprzednio.

Położenie osi przewodów drukowanych względem osi połączonych z nimi pól lutowniczych nie może się różnić od położenia podanego przez konstruktora na schemacie połączeń^{*)}, o więcej niż $\pm 0,1$ mm /rys. 10/.

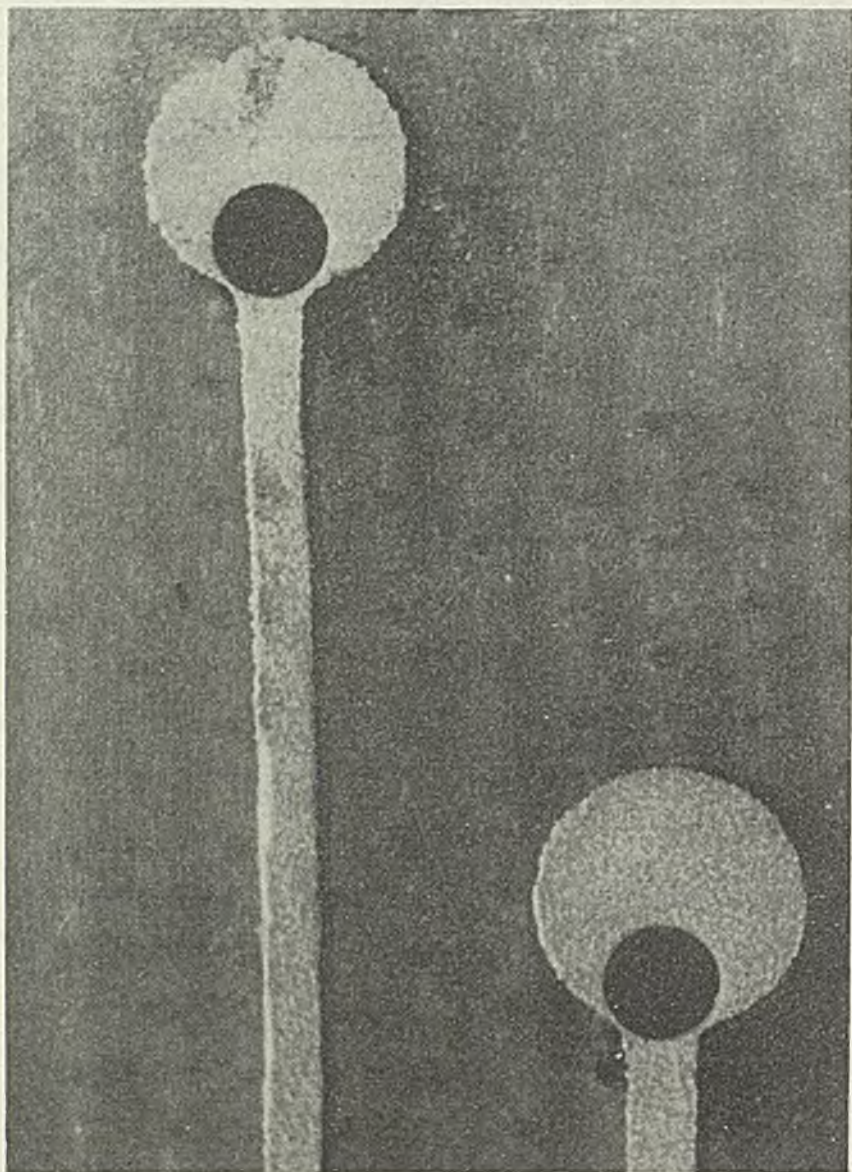


Rys. 10. Błąd położenia przewodu drukowanego względem pola lutowniczego. Linia grubą zaznaczono położenie prawidłowe. Linia cienką zaznaczono błędne położenie przewodu drukowanego spowodowane błędami podczas wykonywania matrycy wzorcowej

Przesunięcie pól lutowniczych względem otworów nie powinno powodować zmniejszania szerokości kołnierza otaczającego otwór metalizowany o więcej niż 50% nominalnej jego szerokości /rys. 11/.

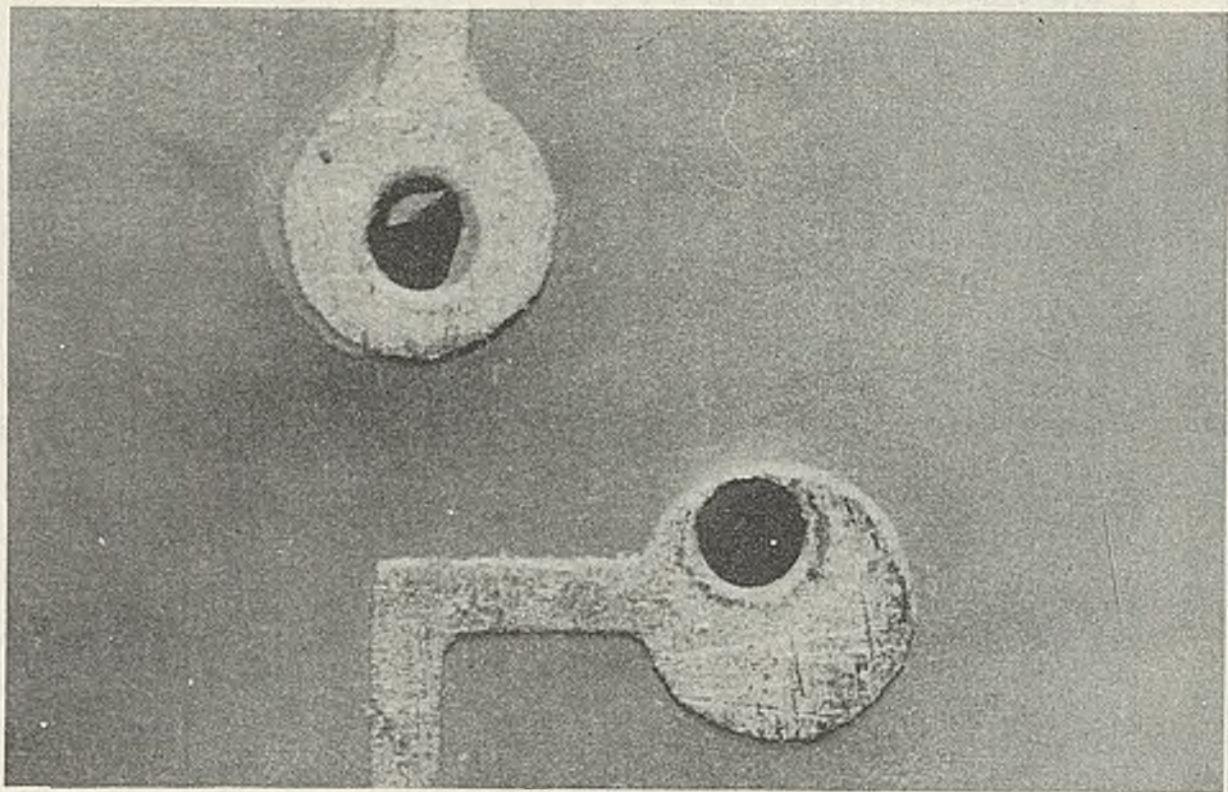
Sprawdzenie położenia przewodów względem pól lutowniczych i pól lutowniczych względem otworów przeprowadza się dla obu warstw płytki.

^{*)} Podstawą wykonywania matrycy wzorcowej jest schemat połączeń rysowany przez konstruktora płytki /porównaj uwagę przy tabeli 2/



Rys. 11. Przesunięcie pól lutowniczych względem otworów

a/ przesunięcie spowodowane błędem przy ustawianiu matrycy fotograficznej podczas zabiegu naświetlania warstwy emulsji



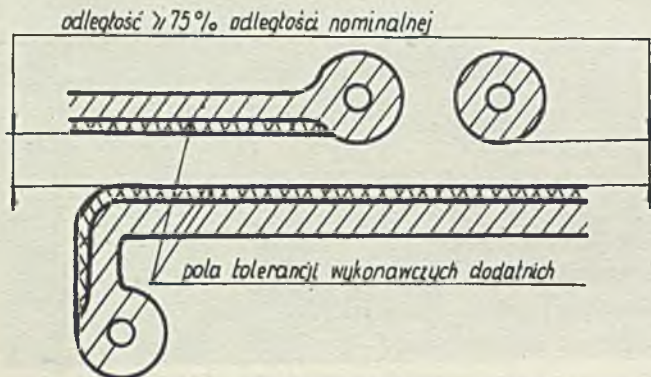
Rys. 11. Przesunięcie pól lutowniczych względem otworów

b/ zmniejszenie kołnierza dookoła otworu na skutek błędu ustalenia miejsca wiercenia

5.5. Sprawdzenie wymiarów przewodów drukowanych, pól lutowniczych, pól stykowych, otworów metalizowanych

Sprawdzenie przeprowadzono za pomocą mikroskopu warsztatowego opisanego poprzednio. Pomiary przeprowadzono dla 10 przewodów drukowanych, 10 pól lutowniczych i 10 pól stykowych losowo wybranych na obu warstwach płytki. Pomiary średnic otworów przeprowadzono dla 10 losowo wybranych otworów metalizowanych rozmieszczonych w 5 obszarach na płycie /4 rogi i środek płytki/. Uzasadnienie, że pedzbiór 10 wymiarów przewodów, pól lutowniczych i stykowych jest reprezentatywny dla zbioru wymiarów tych elementów rozmieszczonych na obu warstwach płytki wynika z analizy technologii matryc wzorcowych i doświadczeń produkcyjnych.

Wymiary przewodów drukowanych, pól lutowniczych i stykowych, pomijając defekty uprzednio sprawdzone, nie mogą się różnić od wymiarów nominalnych więcej niż $\pm 0,1$ mm. Ponadto przy zwiększeniu szerokości przewodu o dopuszczalną odchyłkę /tzn. $+ 0,1$ mm/ najmniejsza odległość między krawędziami sąsiednich przewodów lub pól lutowniczych nie może być mniejsza od 75% nominalnej wartości /rys. 12/. W przypadku odchyłek ujemnych /tzn. $- 0,1$ mm/ szerokość przewodu nie może się zmniejszyć o więcej niż 20% szerokości nominalnej.



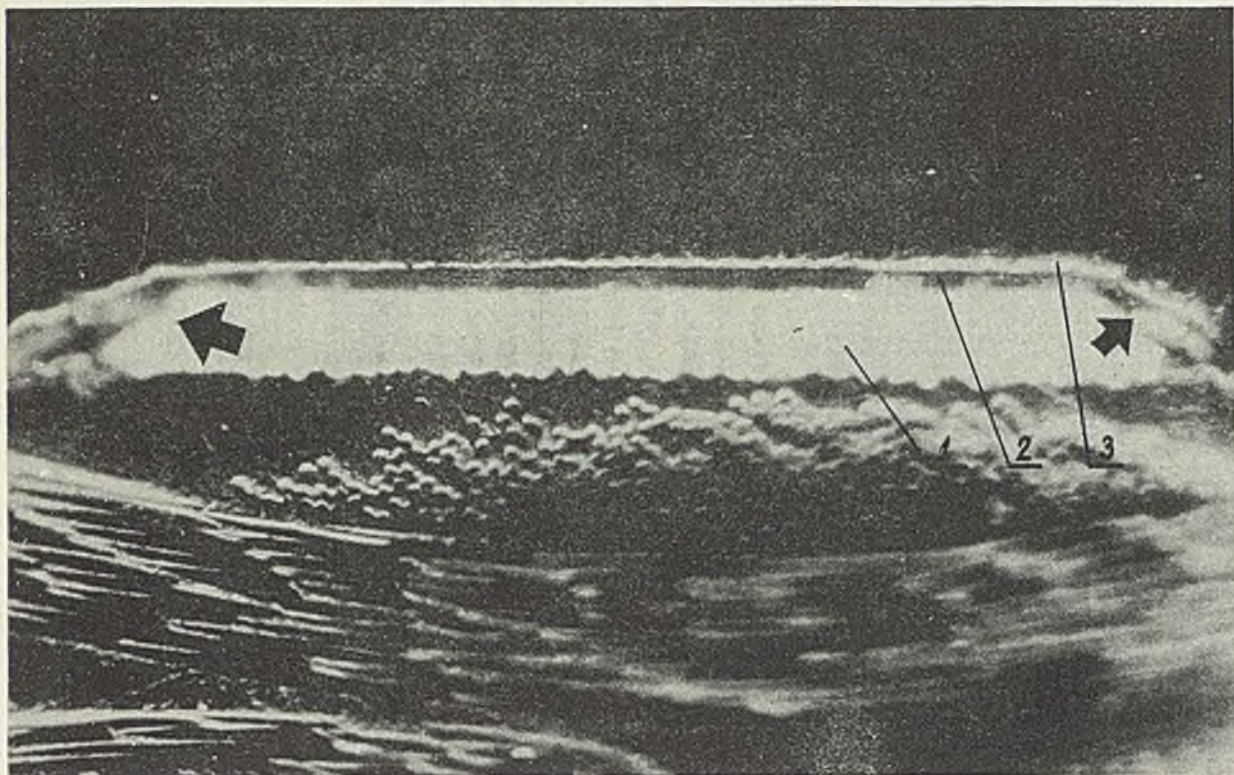
Rys. 12. Pola tolerancji przewodów drukowanych

5.6. Sprawdzenie wielkości nawisów, podtrawień i grubości warstw naniesionych w procesie metalizacji i operacji trawienia płytki

Nawisy wierzchniej warstwy powstałej w procesie metalizacji /tzn. w opisywanym przypadku warstwy stopu SnPb/ i podtrawienia folii i warstwy elektrolitycznej Cu pokazano na rys. 13. Sprawdzenie przeprowadzono drogą pomiarów powyższych elementów na przekrojach płytek. Niedokładność pomiaru zależy od właściwego przygotowania próbki z przekrojem płytki. Z badanej płytki odcinano próbkę, na której były przewody drukowane, otwory metalizowane i pola stykowe. Próbkę zatapiano w żywicy epoksydowej epidian 5 z utwardzaczem lub w bardziej przezroczystej żywicy Araldite MY 753 z utwardzaczem 951. Oczywiście przy zatapianiu potrzebna była forma, w której ustawiano próbki w pozycji zapewniającej zalanie obu powierzchni i otworów metalizowanych. Na rys. 14 pokazano kokilę do zalewania 10 próbek jednocześnie. Przed zalewaniem ścianki kokili pokrywano warstwą tłustego smaru, w celu umożliwienia wyjęcia zatopionej w żywicy próbki. Po stwardnieniu, blok żywicy z zatopioną próbką sfrezowywano wzdłuż płaszczyzny prostopadłej do linii przewodu drukowanego lub osi pola stykowego tak, aby uzyskać dobry widok przekroju przewodu i przekroju otworu metalizowanego lub widok przekroju pola stykowego. Następnie powierzchnię uzyskaną przez frezowanie szlifowano papierem ściernym wodoodpornym o ziarnistości kolejno 80 do 600. Ostateczne docieranie próbki przeprowadzano na polerce używając proszków korundowych o ziarnistości kolejno 1 μm , 0,5 μm i 0,05 μm . Wypolerowaną próbkę poddawano trawieniu /uwaga: nie mylić laboratoryjnego trawienia próbki z operacją technologiczną trawienia płytki/ przez około 20 min. w roztworze o następującym składzie:

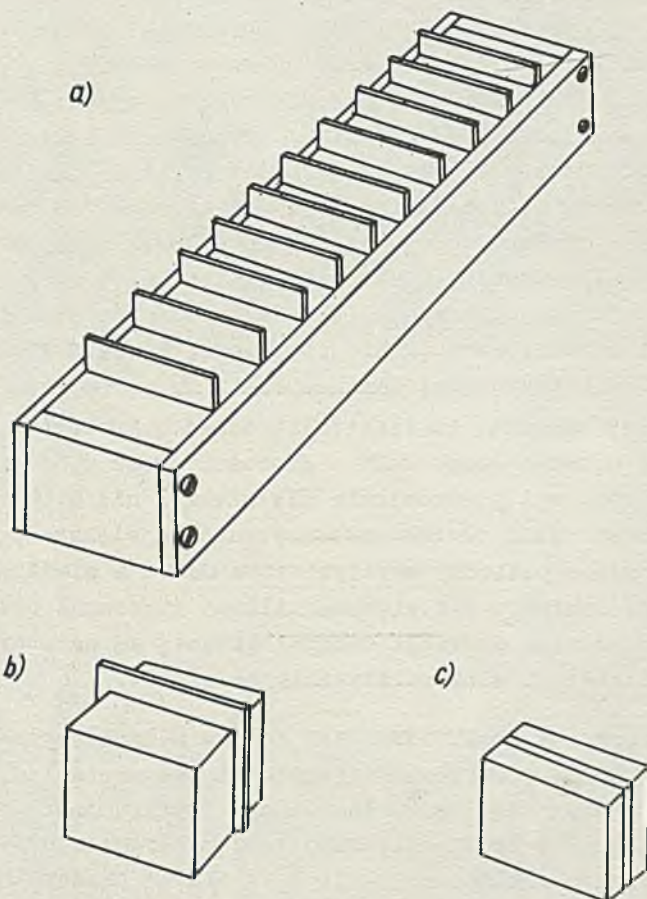
dwuchromian potasowy	2 g
woda destylowana	100 ml
chlerek sodowy /roztwór nasycony/	4 ml
kwas siarkowy /gęstość 1,84/	8 ml

Próbki ze złoconymi polami stykowymi trawiono dłużej, tzn. 20 ÷ 30 min.



Rys. 13. Przekrój przewodu drukowanego. Próbkę po zalaniu w żywicy i spolerowaniu trawiono 20 min. w roztworze opisanym w pkt 5.6. Strzałkami zaznaczono podtrawienia

1 - folia Cu, 2 - warstwa Cu osadzona podczas zabiegu metalizacji, 3 - warstwa SnPb



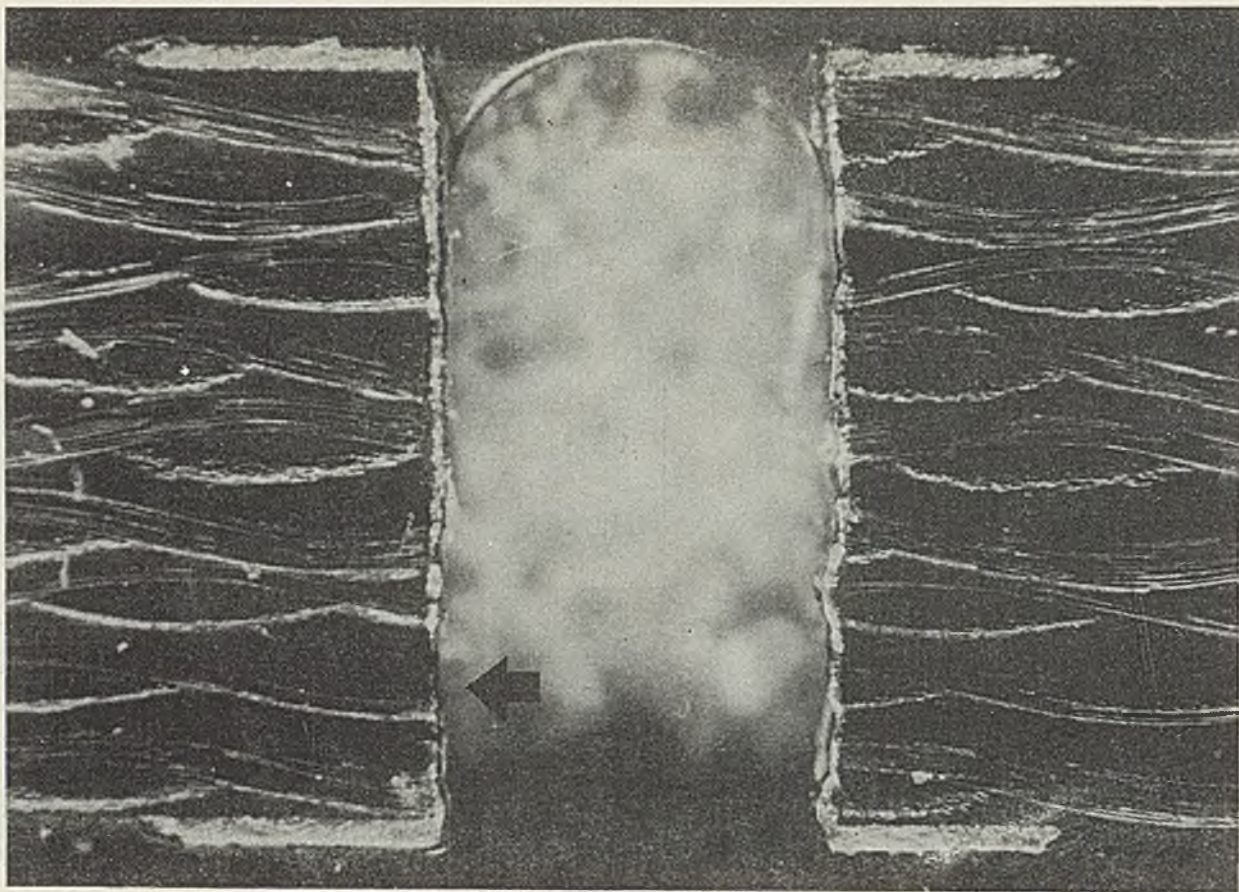
Rys. 14. Kokila do zalewania próbek żywicą

- a/ widok kokili z 10 zatopionymi w żywicy próbkami
- b/ widok próbki zatopionej w żywicy wyjętej z kokili
- c/ widok próbki po sfrezowaniu powierzchni przygotowanej do polerowania

Przygotowaną w ten sposób próbkę obserwuje się przez mikroskop dający powiększenie około 100^{\times} . Mikroskop musi posiadać stolik przesuwany śrubą mikrometryczną, co umożliwi pomiar wielkości nawisów, podtrawień i grubości warstw metalizowanych. Metoda pomiaru, zastosowana w opisywanych badaniach, polegała na wykonaniu makrofotogramu i zmierzeniu powyższych wielkości na obrazie przekroju /rys. 15/. Dopuszczalna wielkość nawisów i podtrawień zależy od grubości folii na laminacie i grubości warstw metalizowanych oraz od stosowanych technologii nanoszenia rysunku obwodu na płytkę pokrytą materiałem światłoczułym /tzn. technologii emulsji światłoczułej naświetlanej przez matrycę fotograficzną lub technologii pokrywania farbą podczas sitodruku, ewentualnie pokrywanie folią światłoczułą Riston/. Dla pokrywającej laminat folii Cu o grubości 0,035 mm, pokrytej warstwą Cu elektrolitycznej o grubości rzędu 0,025 mm i warstwą stopu SnPb o grubości rzędu 0,010 mm, dopuszczalne są nawisy i podtrawienia nie większe niż 0,05 mm³. W opisywanych przekrojach płytek zaobserwowano największe podtrawienia występujące pomiędzy warstwą stopu SnPb a miedzianą folią pokrywającą laminat. Tak więc najsilniej atakowane przez roztwór trawiący podczas operacji technologicznej są warstwy Cu osadzone chemicznie i elektrolitycznie na płytce.

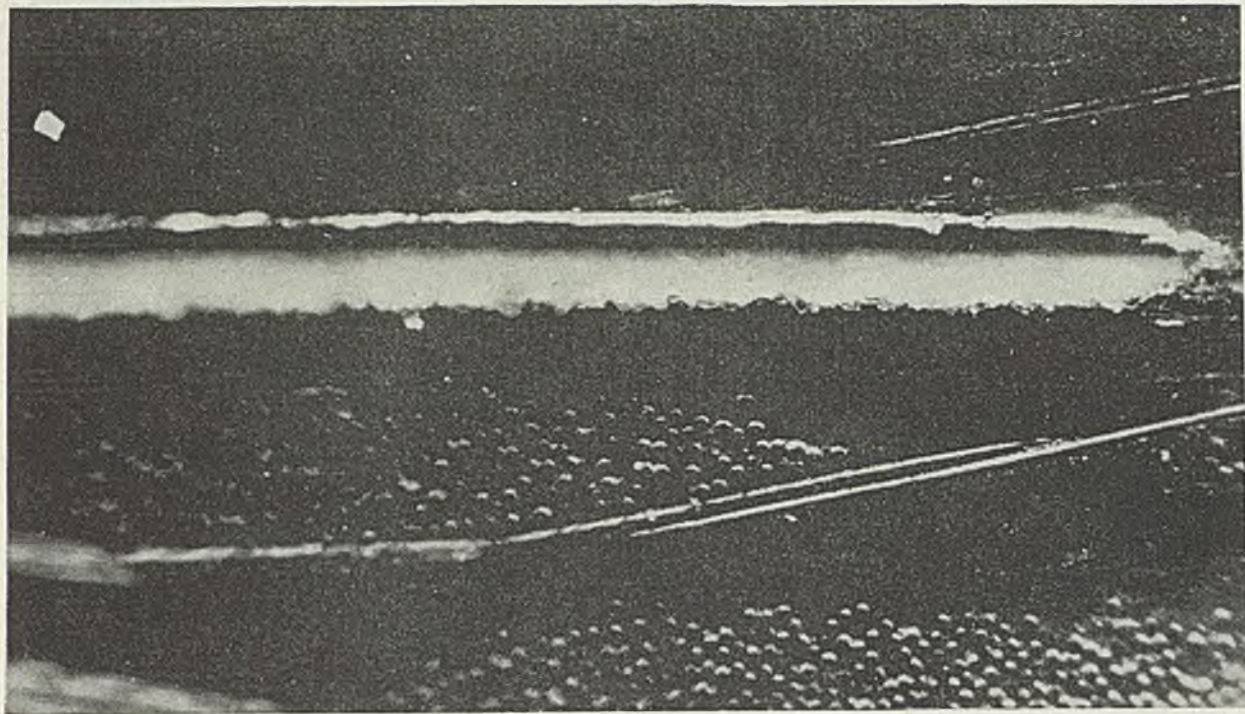
Ponieważ obserwacja przekrojów jest jedyną metodą uzyskania pełnych informacji o poprawności operacji wiercenia i operacjach chemicznych procesu technologicznego płytki, jest ona powszechnie stosowana w produkcji, mimo swej pracochłonności. Zakłady produkujące płytki zatrudniają specjalnego pracownika, który wykonuje tylko przekroje i pomiary nawisów, podtrawień i grubości warstw.

*) Suma tolerancji wykonawczych szerokości przewodu, dopuszczalnych defektów jego krawędzi i dopuszczalnych nawisów i podtrawień może być przy najbardziej niekorzystnym zbiegu tolerancji równa szerokości przewodu, tzn. przewód może być odklejony od podłoża. Jak wykazuje doświadczenie produkcyjne i analiza rozkładu wielkości tolerancji, prawdopodobieństwo wystąpienia najbardziej niekorzystnego zbiegu tolerancji jest małe. Z tego względu ekonomicznie jest uzasadnione dopuszczenie większych tolerancji szerokości i innych defektów. Prawdopodobieństwo wypuszczenia płytek, przy produkcji których byłby najbardziej niekorzystny zbieg tolerancji jest zerowe, ponieważ przeprowadza się pomiary siły przyczepności przewodów drukowanych i pól lutowniczych do podłoża.



Rys. 15. Przekrój próbki zalanej w żywicy

a/ przekrój wadliwego otworu metalizowanego w płytce. Próbkę po spolerowaniu trawiono 25 min. roztworem opisanym w pkt. 5.6. Strzałką zaznaczono brak metalizacji na ścianie otworu



Rys. 15. Przekrój próbki zalanej w żywicy

b/ przekrój pola stykowego płytki. Próbkę po spolerowaniu trawiono 30 min. w roztworze opisanym w pkt. 5.6. Warstwa złota jest jednolitej grubości i szczelna

6. POMIARY DYNAMICZNE SIŁY PRZYCZEPNOŚCI PRZEWODÓW DRUKOWANYCH I PÓL LUTOWNICZYCH DO PODŁOŻA

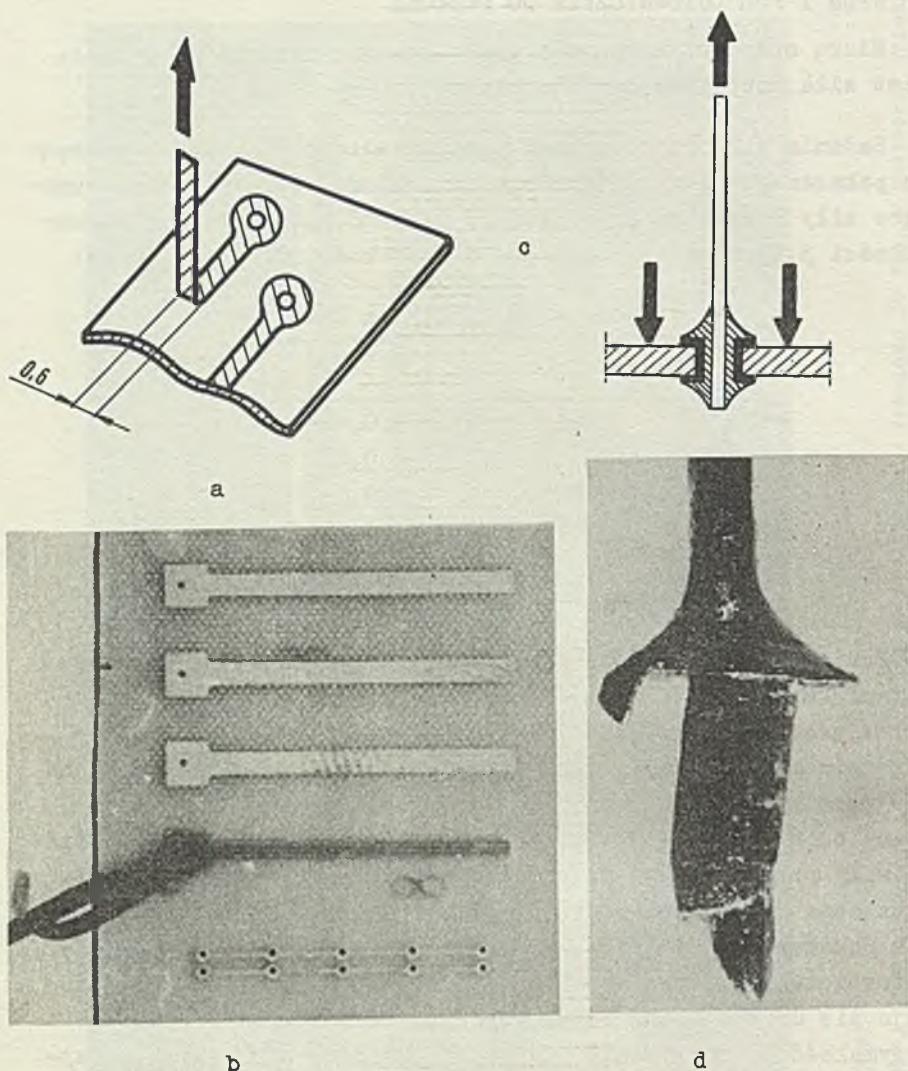
Miarą siły przyczepności przewodów drukowanych do podłoża jest siła potrzebna do jego oderwania /rys. 16a/.

Badania sił przyczepności przeprowadzono za pomocą przyrządu pokazanego na rys. 17. Podczas pomiaru stwierdzono następujące siły potrzebne do oderwania przewodów drukowanych o szerokości 3,10 mm oraz przewodów o szerokości 0,68 ÷ 0,70 mm:

szerokość w mm	siła P kg ^{*)}
3,10	1,030
0,68 ÷ 0,70	0,185
	0,172
	0,194
	0,176
	0,154

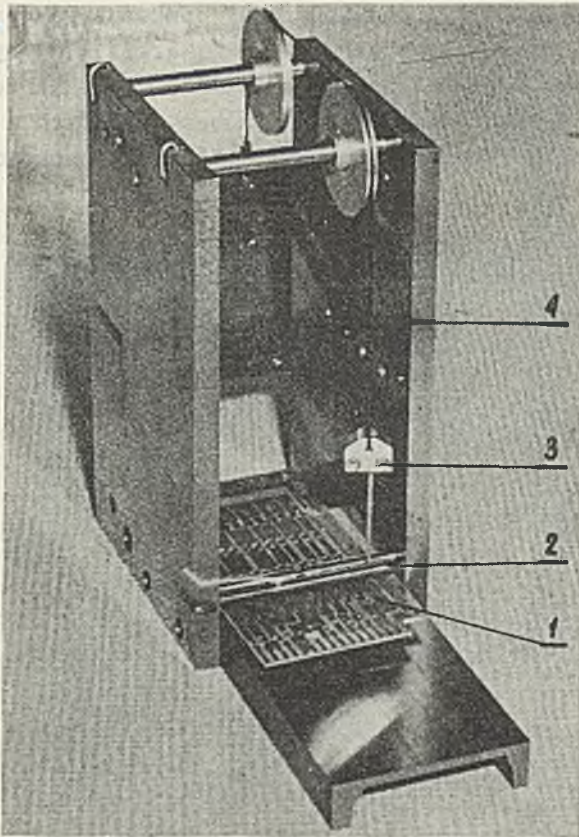
Ponieważ pole lutownicze jest przytrzymywane przy podłożu siłami kohezji i adhezji, występującymi w warstwie kleju pokrywającego folię, oraz siłami wewnętrznymi występującymi w warstwie metalizacji, która łączy pola lutownicze położone na obu warstwach płytki, pomiar siły przyczepności jest nieco różny od pomiaru siły przyczepności przewodu drukowanego. Miarą siły przyczepności pola lutowniczego do podłoża jest siła potrzebna do wyrwania drutu wlutowanego w otwór metalizowany, jak pokazano na rys. 16o. W ten sposób odrywa się jedno pole lutownicze i warstwę metalizacji otworu. Do wlutowywania stosuje się drut z brązu berylowego lub fosforowego /dobra wytrzymałość na rozrywanie i dobra lutowność/ o średnicy mniejszej od średnicy otworu metalizowanego o 0,1 - 0,2 mm, z uwagi na wymaganie zachowania odpowiedniej szczeliny połączenia lutowanego, pocynowanego na końcu warstwą spoiwa. Badane pola

^{*)} Badane płytki były wykonane z laminatu produkcji Bakelite Ltd, DH76/1/1 o grubości 1,6 mm



Rys. 16. Pomiar siły przyczepności:

- a/ zasada pomiaru siły przyczepności przewodu drukowanego do podłoża
- b/ próbka po badaniu siły przyczepności przewodu drukowanego do podłoża; rozszerzanie przewodu na końcu ma na celu przerwanie procesu odrywania podczas badania
- c/ zasada pomiaru przyczepności pola lutowniczego do podłoża
- d/ pole lutownicze i metalizacja otworu po wyrwaniu wlotowego drutu z próbki

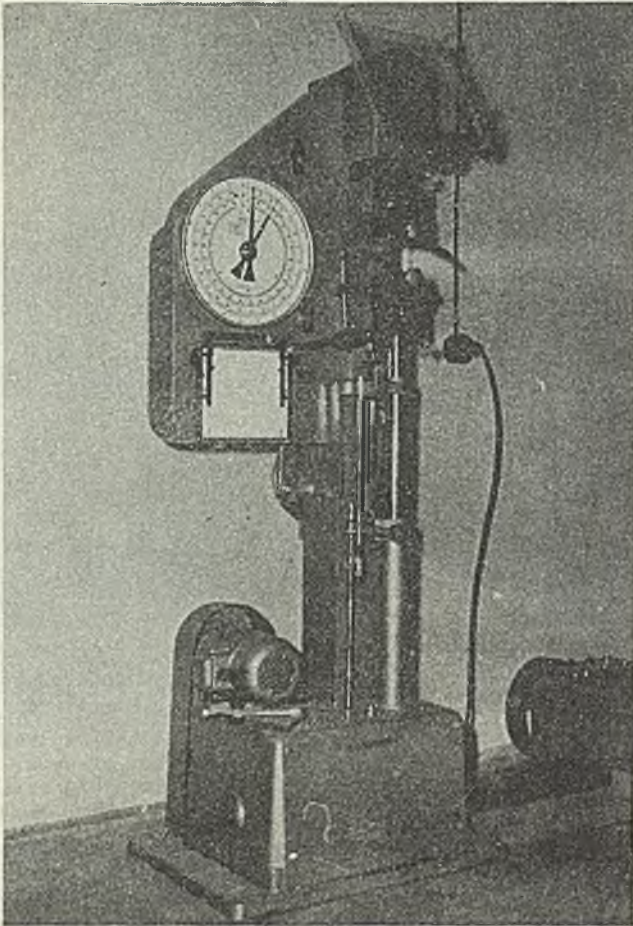


Rys. 17. Przyrząd do pomiaru siły przyczepności przewodu drukowanego do podłoża

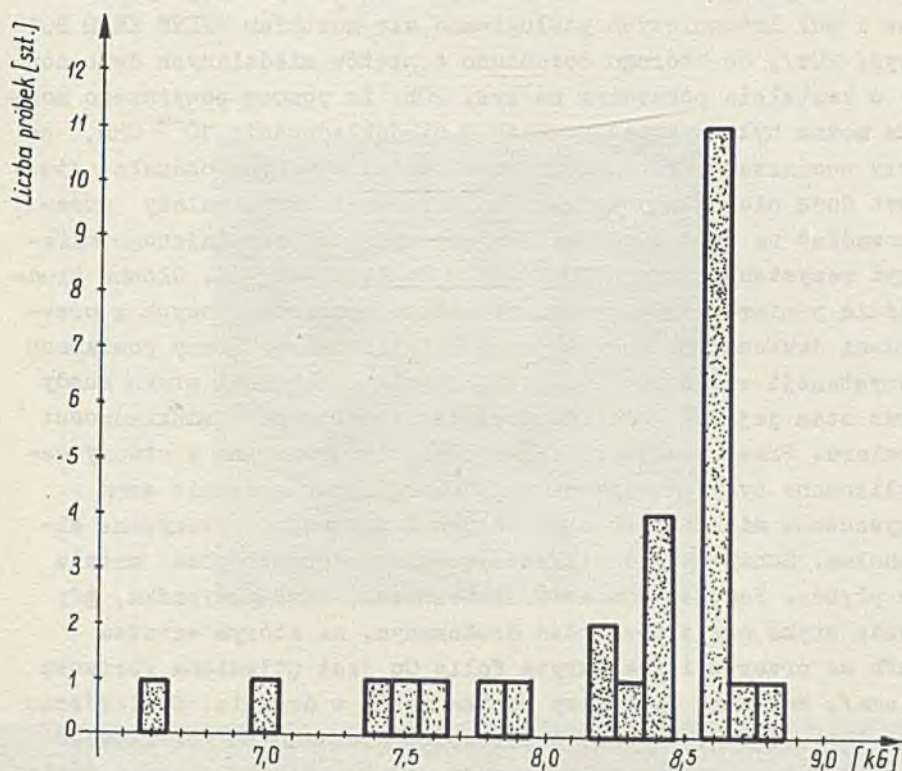
- 1 - próbka odcięta z badanej płytki, 2 - rolki przytrzymujące próbkę, 3 - uchwyt przytrzymujący odrywany przewód, 4 - linka, na której drugim końcu przymocowuje się szalkę z obciążnikami

lutownicze powinny być pocynowane cienką warstwą spoiwa za pomocą lutownicy z grotem o odpowiedniej charakterystyce cieplnej w ciągu 5 sek. Jeżeli nie będą spełnione powyższe wymagania, tzn. będzie użyta np. lutownica o większej mocy lub prze-

dłużony czas pokrywania spoiwem, może nastąpić osłabienie metalizacji na ściankach otworów i osłabienie warstwy kleju przytrzymującego pole lutownicze przy podłożu. Tak przygotowaną próbkę umieszcza się w szczękach zrywarki. W opisywanych badaniach użyto zrywarkę pokazaną na rys. 18. Zmierzone siły potrzebne do wyrwania drutów z 30 próbek odciętych z trzech dwuwarstwowych płytek drukowanych. Wyniki przedstawiono na wykresie /rys. 19/.



Rys. 18. Zrywarka VEB Thüringen Industriewerk Rauenstein, Masch. Typ FM 500 /Baujahr 1963/, za pomocą której przeprowadzono pomiar siły przyczepności pola lutowniczego



Rys. 19. Wyniki pomiaru siły potrzebnej do wyrwania drutów wlutowanych w otwory metalizowane. Przeprowadzono pomiary dla 30 próbek wyciętych z trzech badanych płytek z obwodami drukowanymi /po 10 próbek z każdej płytki/

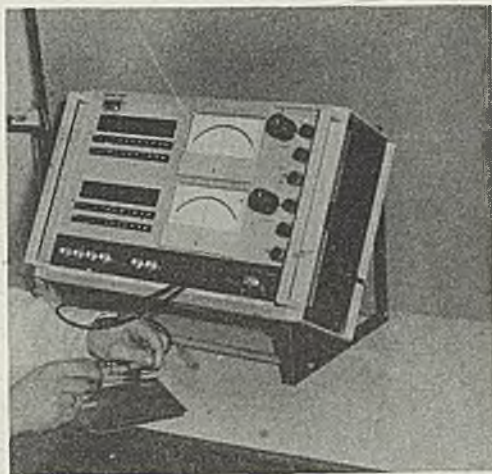
7. POMIARY ELEKTRYCZNE

7.1. Pomiary rezystancji przewodów drukowanych i otworów metalizowanych

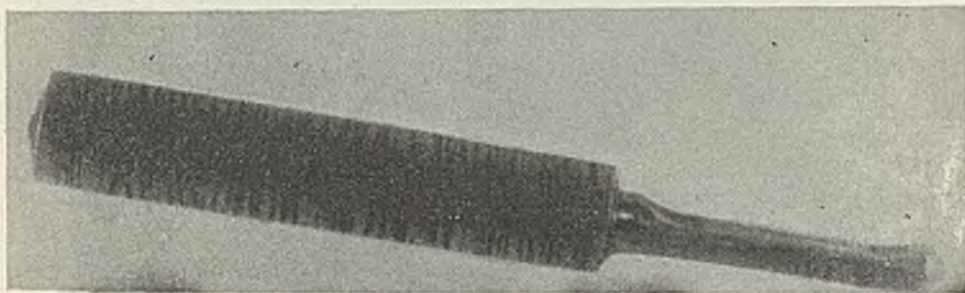
Pomiary geometryczne i pomiary siły przyczepności dostarczają informacji o wykonaniu płytki zgodnie z projektem konstruktora. Jednak najbardziej istotnym czynnikiem dla prawidłowego funkcjonowania układu elementów elektronicznych zamontowanych na płycie jest rezystancja przewodów drukowanych i otworów metalizowanych.

W opisywanych badaniach przy pomiarze rezystancji przewodów i pól lutowniczych posługiwano się mostkiem WAYNE KERR B641 /rys. 20a/, do którego dorobiono z prętów miedzianych dwie sondy o kształcie pokazanym na rys. 20b. Za pomocą powyższego mostka można było wykonać pomiary z niedokładnością 10^{-4} Ohm, co przy pomiarze rezystancji otworów metalizowanych okazało się zbyt dużą niedokładnością. Pomiary rezystancji należy przeprowadzać za pomocą mostka kompensacyjnego pozwalającego zmierzyć rezystancję rzędu 10^{-5} Ohm z dokładnością 1%. Główną trudnością pomiaru jest zagadnienie styku sond pomiarowych z przewodami drukowanymi lub otworami metalizowanymi. Przy pomiarach rezystancji rzędu 10^{-5} Ohm, wielkości powierzchni styku sondy oraz stan jej czystości ma decydujący wpływ na niedokładności pomiaru. Przed każdym pomiarem przewody drukowane i otwory metalizowane były przemywane alkoholem, a powierzchnie sond oczyszczone miękkim papierem ściernym i również przemywane alkoholem. Sondy były dociskane ręcznie do powierzchni metalu na płytce. Podczas pomiarów stwierdzono, że w przypadku, gdy sonda styka się z przewodem drukowanym, na którym warstwa SnPb ma przerwę i niepokryta folia Cu jest utleniona /brązowa plama/, wskaźnik wychyłowy mostka wpada w drgania. Stwierdzono również, że docisk sond do przewodów drukowanych /od którego zależy m.in. powierzchnia styku/ przy ręcznym ich przykładaniu jest jednakowy tylko w przypadku kilkunastu kolejno wykonywanych pomiarów przez tego samego pracownika. Z tego względu nadal pozostaje otwarty problem konstrukcji sond i uchwytu badanej płytki pozwalającej na łatwy pomiar rezystancji w warunkach pracy DKT.

Pomiary rezystancji przewodów wykonywano dla 10 losowo wybranych na płytce przewodów. Następnie mierzono długości badanych przewodów. Dzielać sumę 10 zmierzonych rezystancji przez sumę 10 długości przewodów, otrzymywano średnią rezystancję przypadającą na 1 m przewodu. W opisywanych badaniach przy pomiarach przewodów o szerokości 0,6 mm, na dwóch płytkach uzyskano wyniki: 0,572 Ohm/m i 0,593 Ohm/m.



a

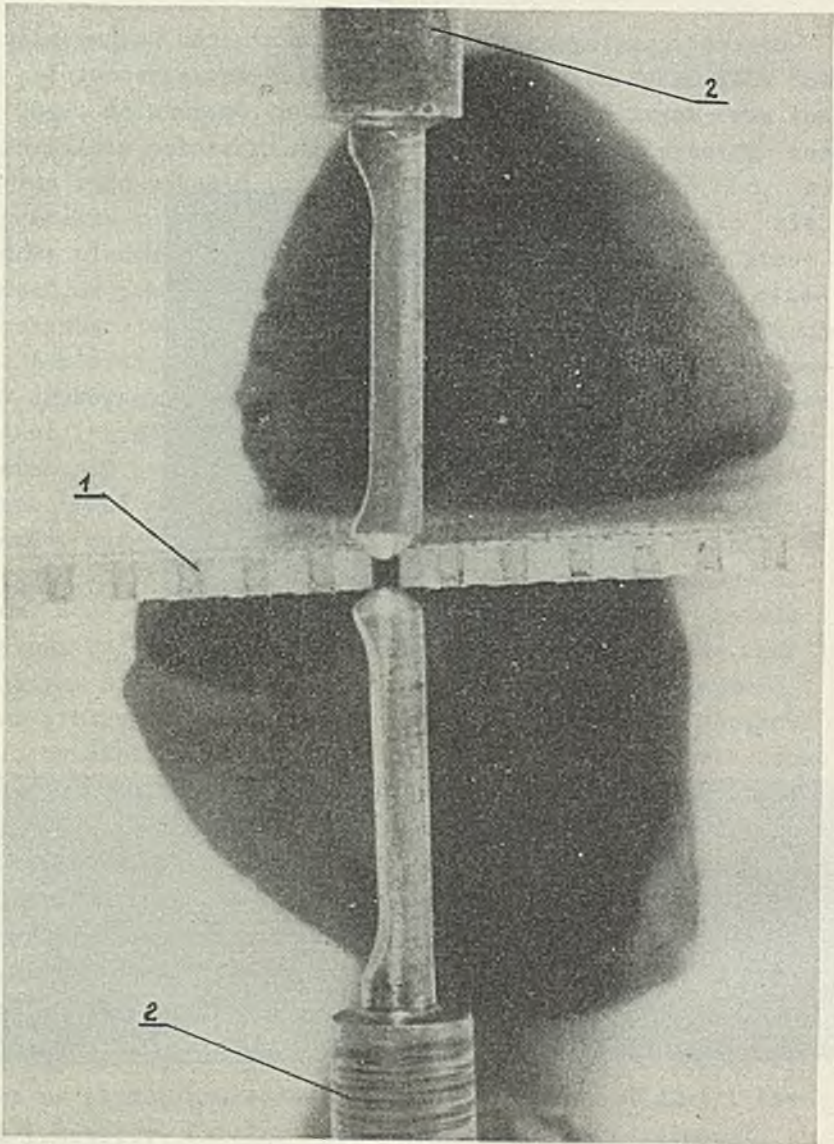


b

Rys. 20. Pomiar rezystancji przewodów drukowanych i otworów metalizowanych

a/ pomiar rezystancji przewodów drukowanych wykonywany za pomocą mostka WAYNE KERR B 641

b/ sonda pomiarowa



c

Rys. 20. Pomiary rezystancji przewodów drukowanych i otworów metalizowanych

c/ ustawienie sond przy pomiarze rezystancji otworu metalizowanego

1 - przekrój płytki z widocznymi otworami, 2 - sondy pomiarowe

Pomiary rezystancji otworów metalizowanych przeprowadzono ustawiając sondy względem otworu jak pokazano na rys. 20c. Zmierzone rezystancję 35 otworów losowo wybranych na 7 płytkach. Na każdej płytce wybierano 5 otworów, w czterech rogach i środkowym obszarze płytki. Wyniki pomiarów zawierają się w granicach $0,0010 \div 0,0035$ Ohm /szczegółowe wyniki podano w tabeli 4/.

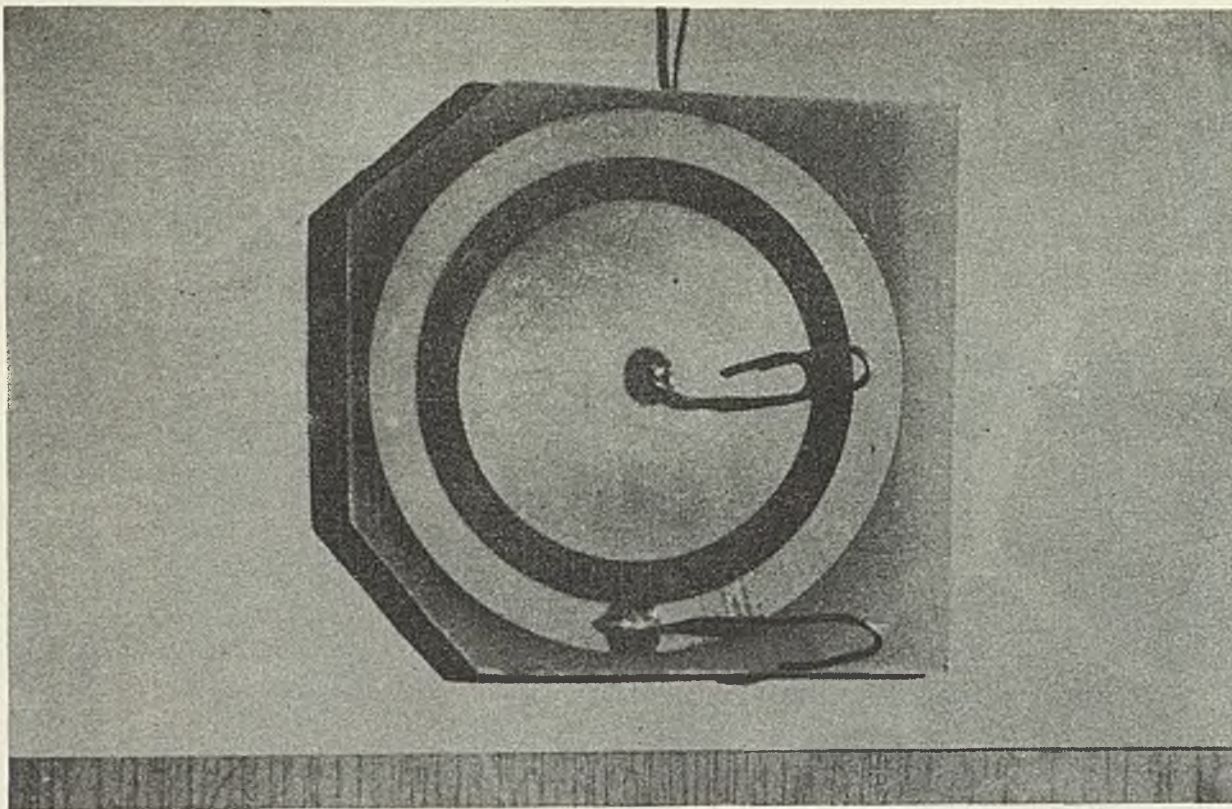
Tabela 4

Pomiary rezystancji otworów metalizowanych wykonanych w laminacie o grubości 1,6 mm; średnica nominalna otworów 0,8 mm

Nr kolejny płytki	1	2	3	4	5	6	7
	29	27	29	28	12	10	11
Wyniki rezystancji otworów metalizowanych	26	26	32	26	11	11	13
	27	26	27	33	9	14	15
	35	28	30	29	10	12	10
	27	32	28	34	11	12	12
Ohm x 10^{-5}	30	28					

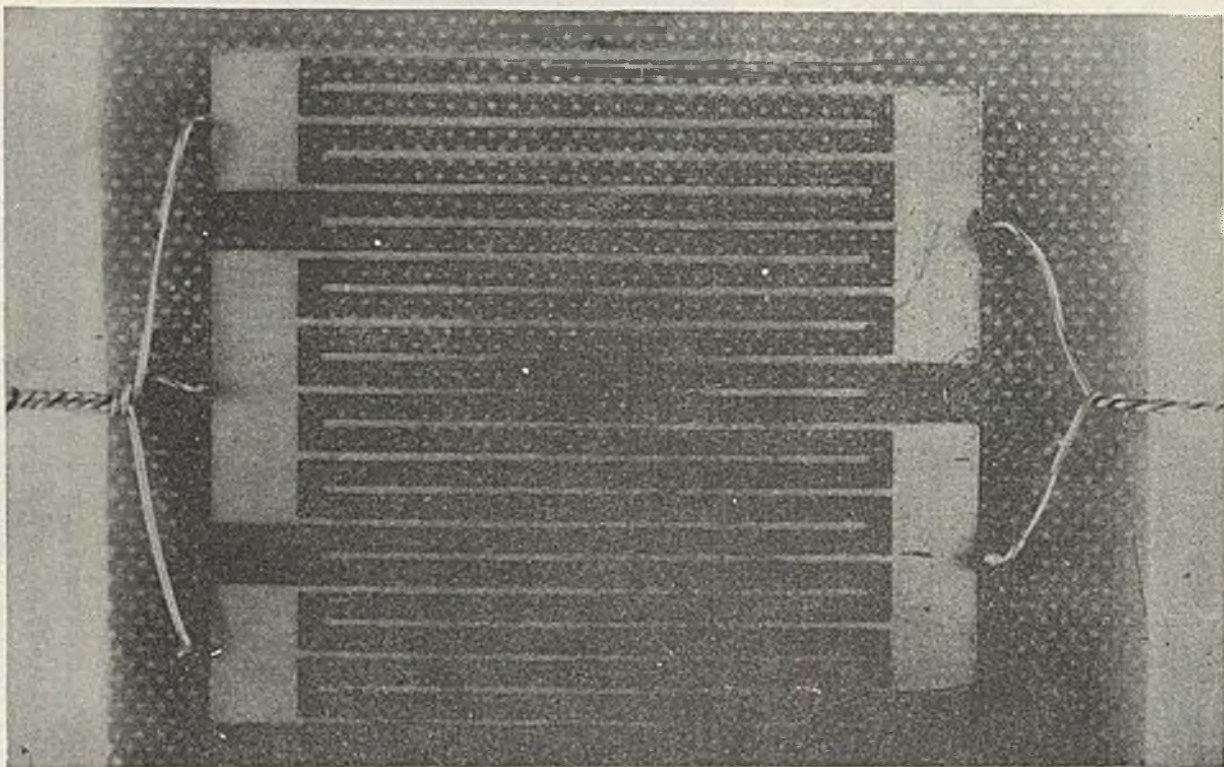
7.2. Pomiar rezystancji powierzchniowej podłoża płytki z obwodem drukowanym

Wielkość mierzonej rezystancji powierzchniowej podłoża płytki zależy od wielkości powierzchni ograniczonej przez pola folii Cu, do których przykłada się sondy pomiarowe mostka. W opisywanych badaniach pomiary rezystancji powierzchniowej podłoża przeprowadzono dla dwóch powierzchni różniących się kształtem i wymiarami. Pokazany na rys. 21 układ pół folii charakteryzuje się dużą pojemnością występującą podczas pomiaru rezystancji, co powiększa niedokładność pomiaru wykonywanego mostkiem, zwłaszcza o konstrukcji takiej jak mostek WAYNE KERR B641. Układ pół pokazany na rys. 21 wg [1] w zasadzie przewidziany jest dla pomiaru rezystancji powierzchniowej próbek arkuszy laminatu. Stąd duże wymiary pół. Wyniki pomiarów dla obu układów pół przedstawiono w tabeli 5. W obu przypadkach wyniki są



Rys. 21. Kształty ról folii Cu pokrytej warstwą SnPb ograniczające powierzchnię podłoża, dla którego wykonuje się pomiar rezystancji

a/ kształt wg [1]



Rys. 21. Kształty pół folii Cu pokrytej warstwą SnPb ograniczające powierzchnię podłoża, dla którego wykonuje się pomiar rezystancji

b/ kształt wg [8]

nieporównywalne z danymi katalogowymi rezystancji powierzchniowej laminatu. Przyczyną tego jest inna metoda pomiaru stosowana przez producentów laminatu.

Tabela 5

Pomiary rezystancji powierzchniowej płytek wykonanych z laminatu DH 76/1/1 produkcji Bakelite Ltd^{1/}

Kształt pól folii ograniczających powierzchnię	Rezystancja powierzchniowa Ohm	Pojemność pF
wg rys. 21a	770×10^6	29475
wg rys. 21b	540×10^6	13852

^{1/} Uwaga. Wyniki pomiarów rezystancji różnią się od danych katalogowych charakteryzujących laminat. Przyczyną tej różnicy jest stosowanie innych metod pomiaru przez firmę produkującą laminaty

8. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI

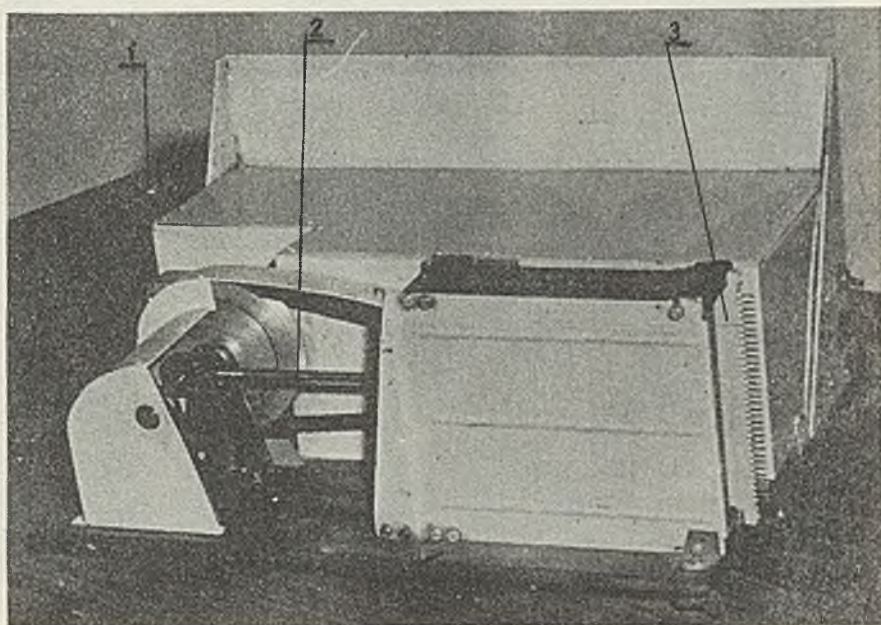
8.1. Badania wytrzymałości warstw metalizowanych na oderwanie od folii

Przewody drukowane i pola lutownicze o prawidłowych kształtach, sprawdzonych podczas pomiarów geometrycznych i pomiarów siły przyczepności oraz wykonane z właściwych materiałów, co sprawdza się m.in. przez pomiar rezystancji, mogą mieć niewłaściwie nałożoną warstwę stopu SnPb na folię Cu. Z tego względu przeprowadza się badanie wytrzymałości warstwy SnPb na oderwanie od folii Cu, które ma następujący przebieg. W miejscu największej gęstości upakowania przewodów i pól lutowniczych na płytce nakleja się dokładnie taśmę celofanową klejącą produkcji firmy Scotch. Następnie, chwytając palcami za koniec taśmy szybko odrywa się ją w kierunku prostopadłym do płytki. Próbę powtarza się trzy razy w różnych miejscach na obu warstwach płytki. Za każdym razem należy oczywiście użyć nowego odcinka taśmy. Po przeprowadzeniu próby, na taśmie celofanowej klejącej nie mogą być widoczne cząsteczki warstwy wierzchniej

metal w postaci drobnych "wysepek", lub ciągłych linii /np. metal oderwany z krawędzi rysy wykonanej na płytce/.

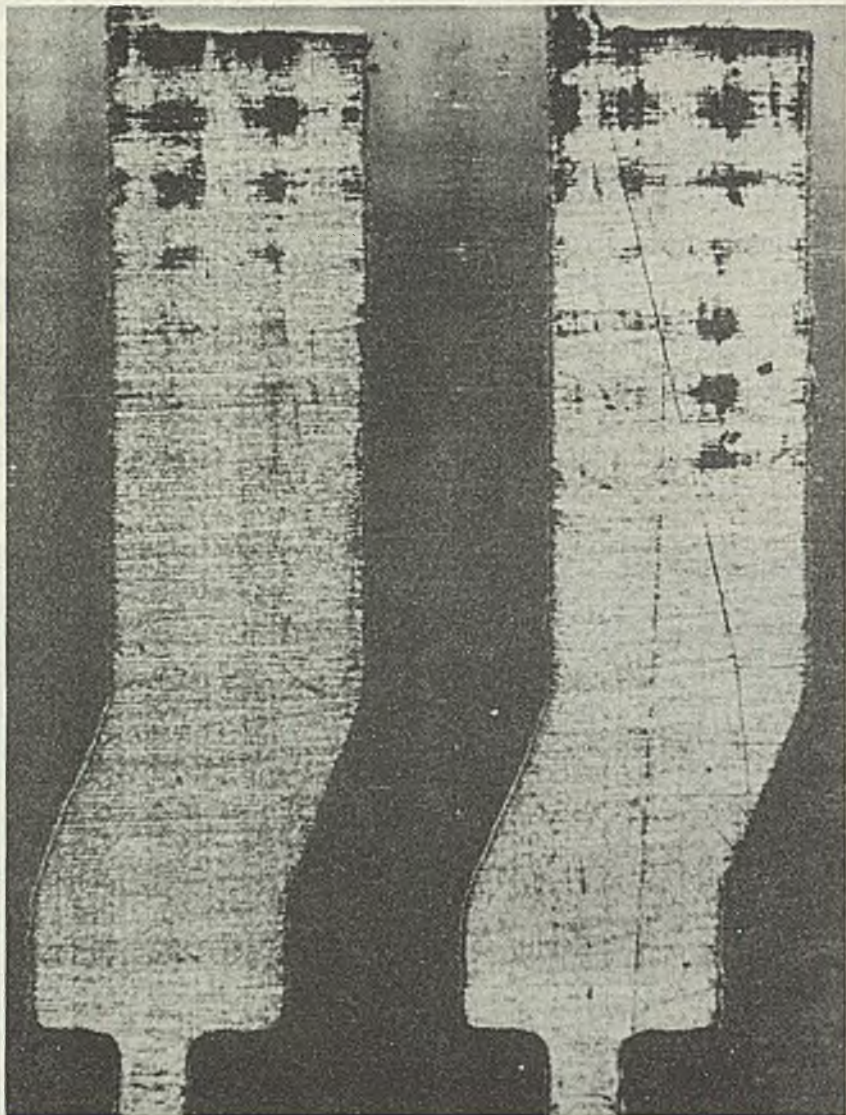
8.2. Badanie wytrzymałości powłok ochronnych pól stykowych na ścieranie

Pola stykowe płytki współpracujące z kontaktami złącza krawędziowego bezpośredniego pokrywane są warstwą najczęściej złota. Warstwa złota pokrywającego pole stykowe musi charakteryzować się odpowiednią wytrzymałością na ścieranie. Trwałość pól stykowych powinna być równa trwałości kontaktów złącza, tzn. pola stykowe powinny wytrzymać co najmniej 500 wetknięć w złącze, z którego kontaktami współpracują, nie zmieniając rezystancji przejścia sygnału od kontaktu złącza do pola stykowego płytki i nie przerywając warstwy powłoki.



Rys. 22. Urządzenie do badania wytrzymałości warstw pokrycia złotem pól stykowych płytki współpracujących z kontaktami złącza bezpośredniego krawędziowego

1 - licznik wetknięć płytki w złącze, 2 - mechanizm korbowy realizujący ruch postępowo zwrotny płytki, 3 - złącze wzorcowe, w które wsuwa się badaną płytkę



Rys. 23. Pola stykowe po 3000 wetknięciach w złącze. Widoczne ciemne plamy wskazują miejsca uszkodzonej warstwy złota. Powstały one na skutek trawienia 10-procentowym roztworem $K_3Fe /CN/6 - HNO_3$ warstwy złota po próbie ścieralności

Badanie wytrzymałości przeprowadzono na urządzeniu pokazanym na rys. 22. Mechanizm korbowy realizuje ruch postępowo zwrotny płytki wtykanej i wyciąganej ze złącza. Liczba wetknięć jest liczona przez licznik. W opisywanych badaniach zmiany rezystancji wywołane ścieraniem warstwy złota były bardzo małe. Z tego względu w celu wykrycia uszkodzeń warstwy złota, po próbie wytrzymałości na ścieranie pola stykowe poddawano trawieniu roztworem $K_2Fe /CN/6 - HNO_3$ 10% w ciągu 5 min. Po tym okresie osusza się wytrawione powierzchnie. W miejscach uszkodzenia warstwy złota występują brunatne plamy /rys. 23/.

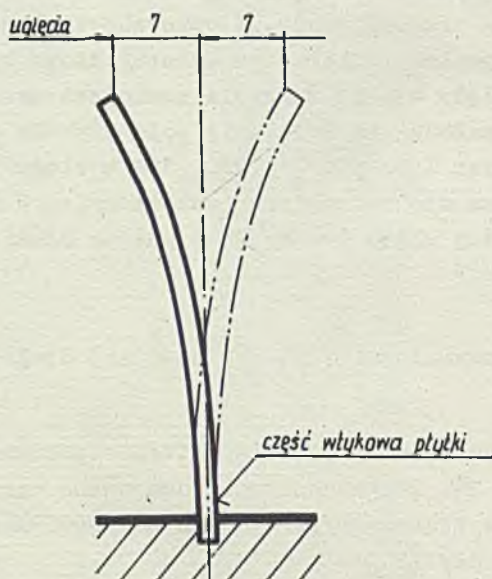
8.3. Badania wytrzymałości płytek z obwodami drukowanymi na zginanie

Badanie wytrzymałości płytek na zginanie przeprowadzono jak pokazano na rys. 24. Płytkę sztywno zamocowana częścią wtykową współpracującą ze złączem była zginana pod naciskiem ręki. Miarą wytrzymałości płytki jest:

- zmęczeniowa wytrzymałość warstwy przytrzymującej przewody drukowane i pola przy podłożu /inaczej mówiąc po badaniu wytrzymałości na zginanie niedopuszczalne jest odklejenie się przewodów lub pól od podłoża/,
- zmiana rezystancji przewodów drukowanych i zwłaszcza otworów metalizowanych spowodowana pęknięciami warstw metalu.

Przed poddaniem płytki zginaniu należy wykonać pomiary rezystancji przewodów i otworów. W opisywanych badaniach wykorzystano wyniki uzyskane w ramach pomiarów elektrycznych płytki. Płytkę poddano 100 cyklom zginania z częstością 10 ugięć/s /1 cykl: ugięcie górnej krawędzi o 7 mm i następnie ugięcie w przeciwnym kierunku również o 7 mm jak pokazano na rys. 24/. Po zakończeniu zginania nie stwierdzono odklejenia przewodów od podłoża. Zmiany rezystancji dla przewodów wynosiły średnio 0,001 Ohm, a dla otworów metalizowanych 0,0004 Ohm.

Należy podkreślić, że w innych badaniach tak duże ugięcia nie występują.



Rys. 24. Badanie wytrzymałości na zginanie płytki z obwodem drukowanym

8.4. Badanie wytrzymałości płytek z obwodami drukowanymi na wibracje

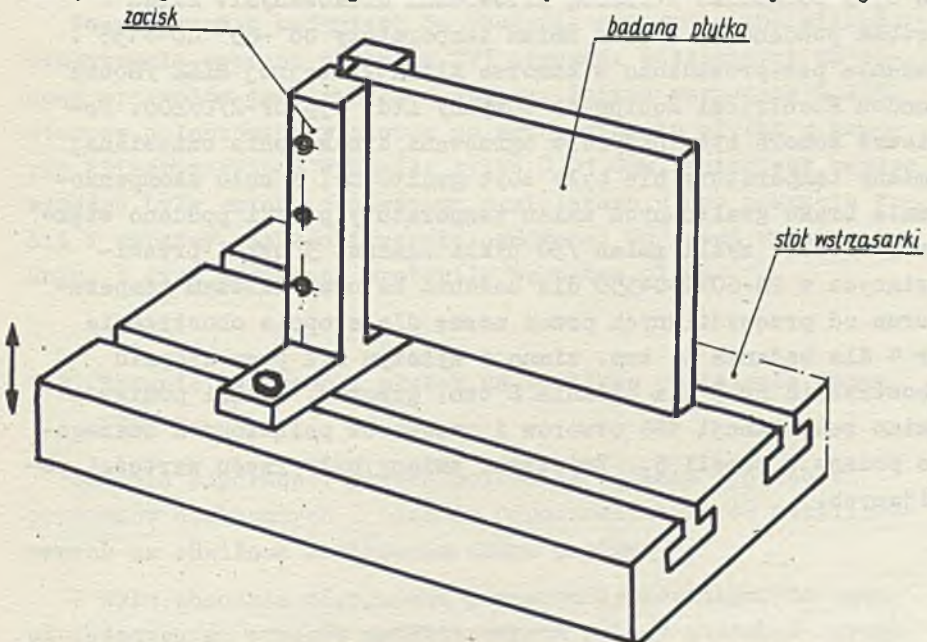
Badanie wytrzymałości płytek na wibracje jest uzupełnieniem badań wytrzymałości na zginanie. Podczas tych badań należy doświadczalnie sprawdzić wyliczoną teoretycznie częstotliwość rezonansową. Jest to szczególnie ważne dla płytek wchodzących w skład urządzeń elektronicznych pracujących na pojazdach. Uszkodzenie metalizacji w otworach i uszkodzenie przewodów drukowanych, występujące podczas badania wytrzymałości na wibracje, spowodowane są ugięciami drgającej z dużą częstotliwością płytki. Siły masowe działające na metalizację i przewody z uwagi na bardzo małe ich masy są znikome. Natomiast odkształcenia płytki, jakkolwiek znacznie mniejsze niż przy poprzednio badanej wytrzymałości na zginanie, z uwagi na

dużą ich częstotliwość są decydującym czynnikiem niszczącym. Inaczej mówiąc jest to zjawisko podobne do zjawiska łuszczenia się i odstawania warstwy lakieru pokrywającej zginaną wielokrotnie blachę.

Miarą wytrzymałości płytek na wibracje jest, podobnie jak przy badaniu wytrzymałości na zginanie:

- stan przyklejenia przewodów drukowanych i pól lutowniczych do podłoża,
- wielkość rezystancji otworów metalizowanych przed i po badaniu.

Podczas badań płytkę poddano wibracji o parametrach podanych w PN-60/T-04550, badaniu Fa I, przy stopniu obostrzenia 5 i przyśpieszeniu wibracji $10g/tzn.$ większym niż podano w cytowanej PN/. W trakcie badań płytka była zamocowana jak pokazano na rys. 25. Po przeprowadzeniu badań nie stwierdzono odklejenia przewodów od podłoża i zwiększenia ich rezystancji.



Rys. 25. Zamocowanie płytki na stole wstrząsarki podczas badania wytrzymałości na wibracje

9. BADANIA ODPORNOŚCI PŁYTEK Z OBWODAMI DRUKOWANYMI

9.1. Badanie odporności płytek na nagłe zmiany temperatury

Nagłe zmiany temperatury otoczenia płytki mogą wywołać małe pęknięcia warstwy metalizacji na ściankach otworów. Pęknięcia takie są bardzo groźne dla jakości płytki, ponieważ mogą się one powiększać pod wpływem drgań, ugięć lub działania długotrwałego wilgotnej atmosfery, co w efekcie powoduje wzrost rezystancji i zmniejszenie siły przyczepności pól lutowniczych do podłoża.

Badanie odporności płytek przeprowadza się za pomocą gorącej i zimnej komory. Miarą odporności jest wielkość zmiany rezystancji otworów metalizowanych badanej płytki po poddaniu jej zmianom temperaturowym.

W opisywanych badaniach, jako próbki reprezentatywne dla produkowanej serii płytek użyto 2 płytki z 166 otworami, które były połączone w szereg przewodami drukowanymi. Każdą z próbek poddano 30 cyklom zmian temperatury od -65° do $+135^{\circ}$. Badania przeprowadzono w komorze klimatyzacyjnej SLEE /South London Electrical Equipment Company Ltd/ typ DF-2/C/200. Ponieważ komora była najpierw ogrzewana, a następnie oziębiana, zmiany temperatury nie były zbyt gwałtowane. W celu skompensovania braku gwałtownych zmian temperatury płytki poddano większej liczbie cykli zmian /30 cykli zamiast 5 cykli przewidzianych w PN-60/T-04550 dla badania Na oraz niższym temperaturom od przewidzianych przez normę dla stopnia obostrzenia nr 4 dla badania A, tzn. zimno i wyższym niż przy stopniu obostrzenia nr 3 dla badania B tzn. gorąco/. Wyniki pomiarów zmian rezystancji 166 otworów i przewodów połączonych szeregowo podano w tabeli 6. Zmierzone zmiany były rzędu wartości pomijanych.

Tabela 6

Pomiary rezystancji płytek poddanych badaniu odporności na nagłe zmiany temperatury

Nr płytki	Rezystancja płytki przed badaniem Ohm	Rezystancja płytki po badaniu Ohm	Średnia zmiana rezystancji przypadająca na 1 otwór Ohm
1	0,287	0,292	3×10^{-5}
2	1,255	1,275	1×10^{-5}

9.2. Badanie odporności płytek na wilgoć długotrwałą

Badanie odporności płytek na wilgoć długotrwałą przeprowadza się w komorze klimatyzacyjnej zgodnie z wymaganiami PN-60/T-04550, badanie C, stopień obostrzenia 8. Miarą odporności na wilgoć długotrwałą jest zmiana rezystancji warstw metalizacji w otworach i przewodach drukowanych.

W opisywanych badaniach do zbadania odporności na wilgoć długotrwałą wybrano płytkę z 271 otworami połączonymi za pomocą przewodów drukowanych w szereg. Zmiana rezystancji 271 otworów połączonych w szereg po przetrzymaniu płytki w komorze klimatyzacyjnej wynosiła tylko 0,01 Ohm. Natomiast bardzo wyraźne były zmiany zewnętrzne w miejscach złego pokrycia folii i warstwy elektrolitycznie osadzonej Cu przez warstwę SnPb. W tych miejscach wystąpiły brunatne plamy.

9.3. Badanie odporności płytek na chwilowe obciążenia dużym prądem

Badanie odporności płytek polega na badaniu odporności przewodów drukowanych i badaniu odporności otworów metalizowanych na chwilowe obciążenia dużym prądem.

W celu zbadania odporności przewodu drukowanego, do ograniczających go otworów metalizowanych należy wlutować grube

druty "srebrzanki" D Ag. Ewentualnie zamiast druty wlutowywać w otwory można je przylutować do szerszych odcinków przewodów drukowanych. Połączenia lutowane należy wykonać starannie, ponieważ od ich jakości zależy dokładność wyniku badania. Podczas badania wydzielane są duże ilości energii cieplnej, która może spowodować "rozplnięcie się" połączenia lutowanego, w którym drut styka się zbyt małą powierzchnią z przewodem drukowanym. Tak przygotowaną próbkę włącza się w obwód złożony z baterii akumulatorów, opornicy i amperomierza jak pokazano na rys. 26a. Ustawiając odpowiednio opornicę realizuje się po zamknięciu przełącznika przepływ przez badany przewód prądu o założonym natężeniu.

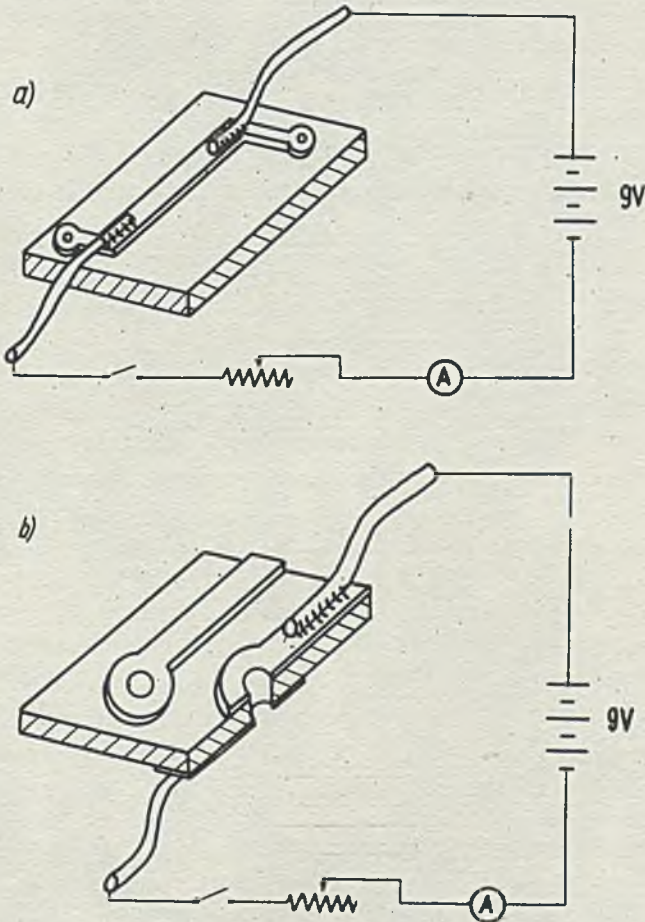
W opisywanych badaniach przeprowadzono próby odporności płytek na chwilowe obciążenia prądem zmiennym i próby z prądem stałym. Przy obciążeniu prądem zmiennym o napięciu 9V 50 Hz, przewód drukowany o szerokości 0,6 mm i grubości 0,06 mm /łączna grubość folii Cu, warstwy Cu osadzonej elektrolitycznie, warstwy SnPb/ wytrzymał przepływ prądu 10A w ciągu 3 min 10 s. Natomiast przy obciążeniu prądem stałym o tym samym napięciu 9V przewód drukowany o powyższych wymiarach wytrzymał przepływ prądu 10A tylko w ciągu 15 s.

Przy badaniu płytek wykonanych z laminatu DH 76/1/1 produkcji Bakelite Ltd stwierdzono, że przy długotrwałym przeciążeniu przewodu, tzn. w opisywanym przypadku przy obciążeniu 10A prądu stałego w ciągu 15 s zaczyna palić się płomieniem podłoże /tzn. żywica/, podczas gdy przewód nadal nie ma przerwy. W momencie, gdy nastąpi miejscowe stopienie się przewodu drukowanego podłoże pali się silnym płomieniem rozprzestrzeniającym się na dalsze obszary płytki^{*)} /rys. 27/.

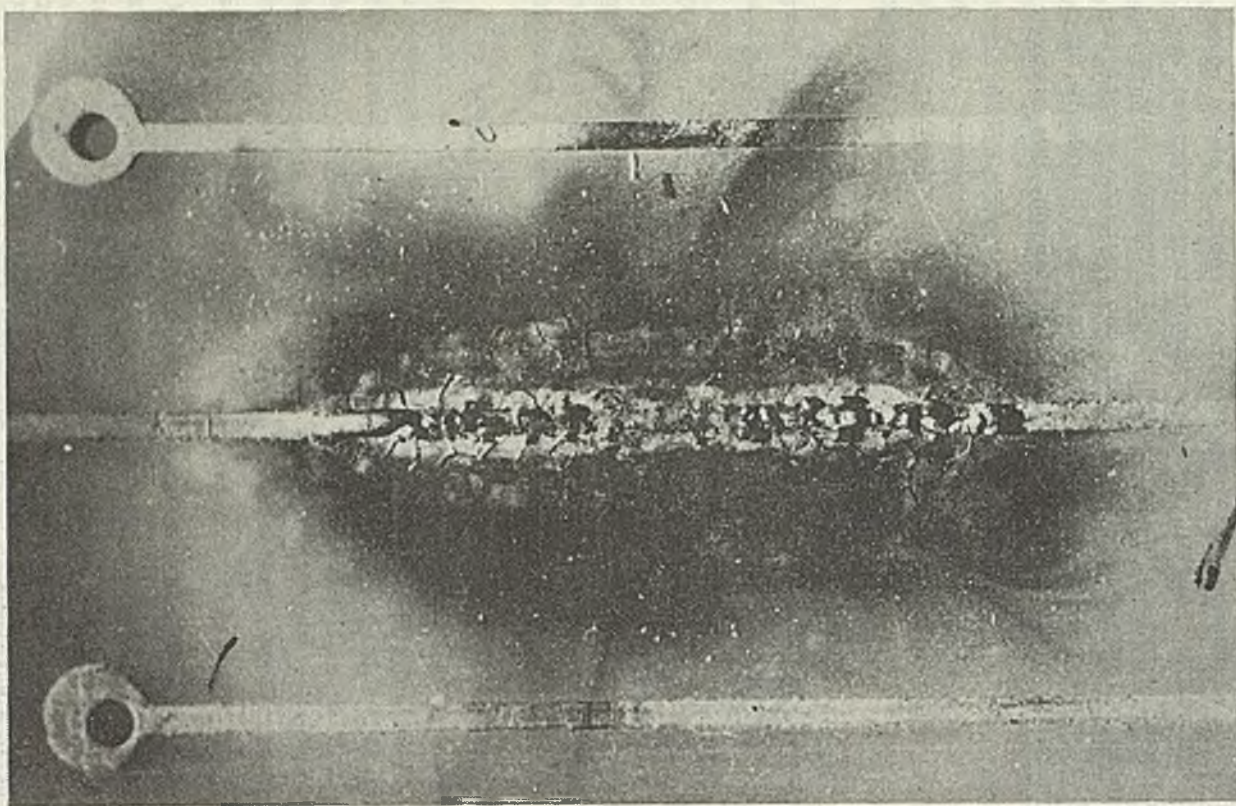
W celu zbadania odporności otworów z metalizowanymi ściankami na chwilowe obciążenie dużym prądem, należy do szerokich przewodów drukowanych połączonych z kołnierzami badanego otwo-

*) Zjawisko zaobserwowane przy wyżej opisanym badaniu pozwala wnioskować, że w szczególnie odpowiedzialnych konstrukcjach płytki z obwodami drukowanymi powinny być wykonane z laminatów samogasnących typu FR /oznaczenie wg NEMA/

ru starannie przylutować dwa grube druty D Ag, jak pokazano na rys. 26b. Po włączeniu tak przygotowanej próbki w obwód pokazany na tym samym rysunku, wykonuje się dalsze czynności według podanych w opisie badania odporności przewodu drukowanego. Podczas opisywanych badań stwierdzono znacznie wyższą odporność otworów z metalizowanymi ściankami na obciążenia dużymi prądami niż odporność przewodów drukowanych. Dwa otwory



Rys. 26. Układ elektryczny do badania odporności płytek z obwodami drukowanymi na chwilowe obciążenia dużym prądem
a/ badania odporności przewodów drukowanych
b/ badania odporności otworów metalizowanych



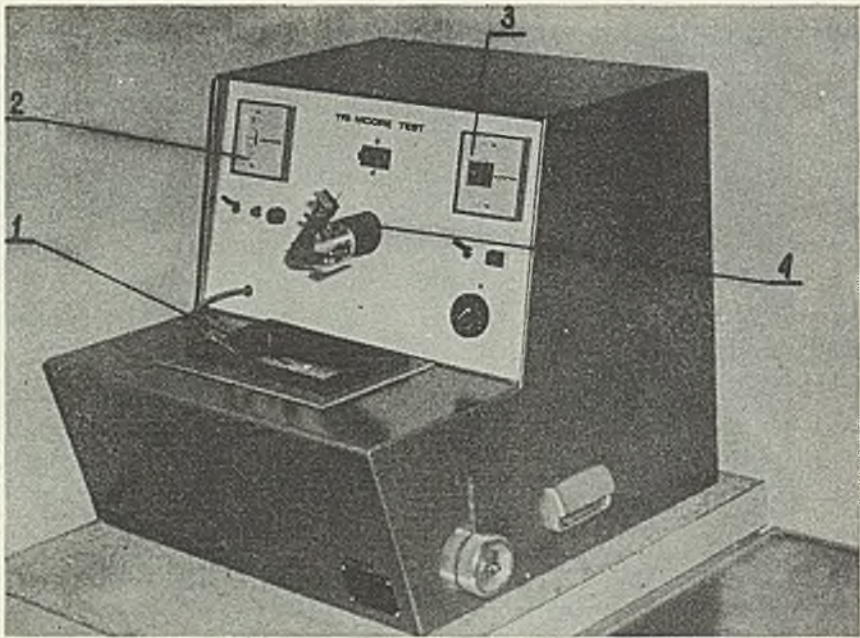
Rys. 27. Płytko po badaniu odporności przewodu drukowanego na chwilowe obciążenie prądowe. Szerokość przewodu 0,68 mm. Natężenie prądu 10A. Po 15 s laminat zaczął się palić płomieniem. Przewód uległ przerwaniu w 20 sekundzie badania

z warstwą metalizacji o grubości około 0,02 mm /około 0,02 mm - ponieważ nie mierzono grubości na przekroju otworu/ wykonane w dwóch różnych płytkach wytrzymały bez uszkodzenia przepływ prądu stałego o napięciu 9V i natężeniu 15A w ciągu 3 min. Przy dalszym podnoszeniu natężenia prądu stopieniu ulegały przewody, do których dolutowane były druty. Z tego względu wybrano płytkę z otworem metalizowanym łączącym dwa szerokie przewody drukowane położone na dwóch warstwach płytki. Po dolutowaniu grubych drutów D Ag do szerokich przewodów drukowanych, obciążono otwór metalizowany prądem o natężeniu 25A. Stan obciążenia utrzymano w ciągu 3 min, po czym próbę przerwano. Nie zaobserwowano zmian na ścianie metalizowanej otworu i jego kołnierzach wraz z szerokimi przewodami drukowanymi.

10. BADANIA TECHNOLOGICZNE LUTOWNOŚCI POWIERZCHNI OBWODÓW Drukowanych I OTWORÓW METALIZOWANYCH

Badanie lutowności ma na celu sprawdzenie poprawności wykonania powierzchni obwodów drukowanych i otworów metalizowanych, które powinny zwilżać się stopionym spoiwem podczas procesu wykonywania połączeń lutowanych. Badanie to jest bardzo ważne, zwłaszcza w przypadku, gdy stosuje się metody masowego wykonywania połączeń lutowanych.

Badania lutowności przeprowadza się za pomocą specjalnego urządzenia pokazanego na rys. 28. Badaniu podlega próbka wycięta z płytki. Na płytce powinien być wycinek obwodu drukowanego o gęstości upakowania reprezentatywnej dla całej płytki /tzn. np. wąskie przewody lub tylko kołnierze otworów metalizowanych/. Próbkę zanurza się w stosowanym topniku i nie dotykając jej palcami zamocowuje się w uchwycie obrotowego ramienia. Znając parametry procesu wykonywania połączeń lutowanych /temperaturę spoiwa, czas zetknięcia płytki ze stopionym spoiwem/ nastawiamy odpowiednio termoregulator i prędkość obrotu ramienia z próbką, aby zapewnić ten sam czas zetknięcia się próbki ze stopionym spoiwem.



Rys. 28. Urządzenie do badania lutowności elementów połączeń lutowanych

1 - wanna ze stopionym spoiwem, 2 - termoregulator obwodu utrzymującego stałą założoną temperaturę spoiwa, 3 - wskaźnik cyfrowy mechanizmu zegarowego mierzącego czas zetknięcia badanego elementu /np. próbki odciętej z płytki/ z powierzchnią stopionego spoiwa, 4 - ramię obrotowe z uchwytem przytrzymującym próbkę

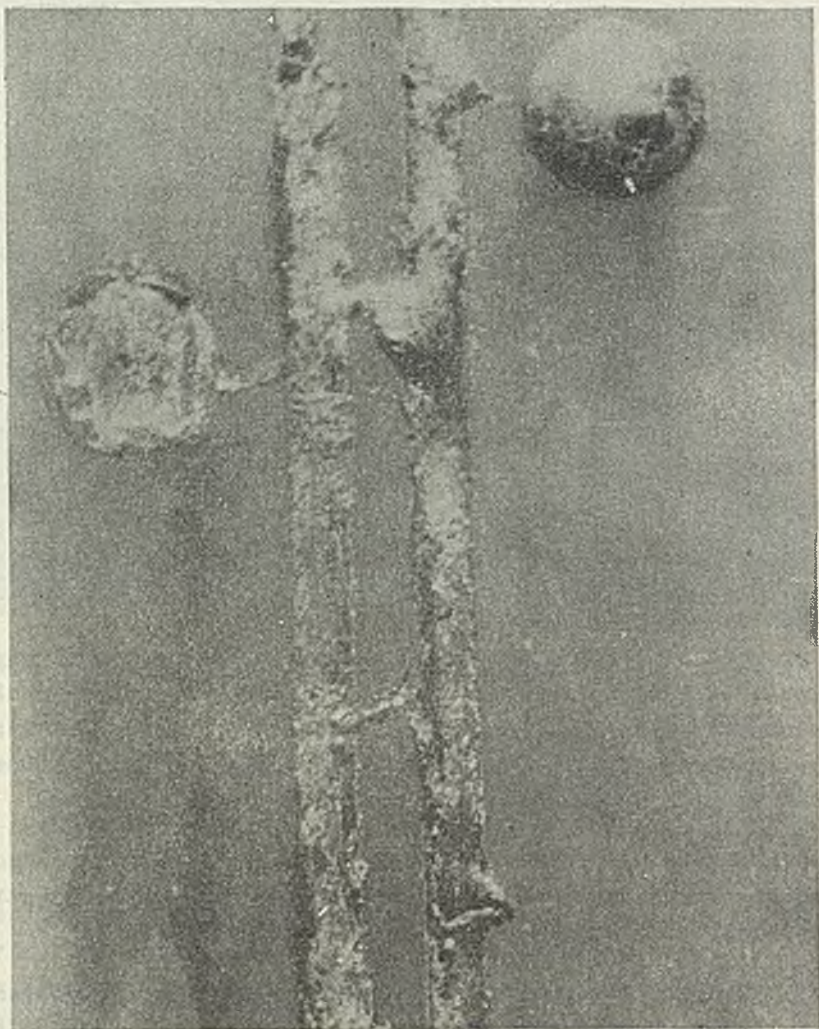
W opisywanych badaniach, oprócz sprawdzenia lutowności płytek wyżej opisaną metodą, sprawdzono lutowność całej płytki na urządzeniu produkcji Fry's Solder do masowego lutowania na fali stopionego spoiwa. Druga metoda jakkolwiek zapewniała identyczność warunków próby z warunkami procesu lutowania uniemożliwiała właściwą ocenę lutowności otworów metalizowanych. Podczas przesuwania płytki przez falę stopione spoiwo wnikało do otworów na skutek przede wszystkim ciśnienia hydrodynamicznego a nie zjawiska zwilżania ścianek otworu. Z tego po-

wodu lutowność otworów metalizowanych w dwóch próbkach wyciętych z tej samej płytki była różna przy badaniu dwoma wyżej opisanymi metodami.

Po przeprowadzeniu badania dokonuje się oględzin próbek /rys. 29, 30/. Przewody drukowane, pola lutownicze i otwory metalizowane powinny być pokryte ciągłą warstwą spoiwa o stałej grubości na całej powierzchni płytki. Otwory metalizowane o małej średnicy powinny być zasklepione spoiwem, które wypłynęło na górną powierzchnię płytki. Dopuszczalne jest występowanie małych obszarów nie pokrytych spoiwem, sopli lutowniczych, chropowatości itp. na łącznej powierzchni nie większej niż 10% ogólnej powierzchni płytki. Niedopuszczalne natomiast jest rozwarstwienie laminatu lub odklejenie się przewodów drukowanych czy pól lutowniczych od podłoża.

Podczas opisywanych badań na podstawie analizy wyników oględzin stwierdzono:

- w przypadku płytek długo przechowywanych bez opakowania występuje utlenianie warstwy metalizacji SnPb, co powoduje złą lutowność /rys. 29/. Topnikowanie poprawia lutowność dużych powierzchni metalizowanych. W małym stopniu poprawia lutowność wąskich przewodów drukowanych,
- topnikowanie nie poprawia lutowności warstwy metalu położonej na ściankach otworów. Z tego względu czas magazynowania płytki przed montażem należy jak najbardziej skrócić,
- dotykanie płytek brudnymi i spoconymi rękami bez czystych rękawiczek bardzo widocznie pogarsza lutowność w miejscach dotyku. Zjawisko to występuje nawet w tym przypadku, gdy czyste płytki dotyka się bezpośrednio przed operacją topnikowania, tzn. gdy czas działania korodującego zanieczyszczeń jest krótki,
- w przypadku złego nałożenia na płytkę warstw metalizacji, warstwa SnPb i warstwa Cu elektrolitycznej ulegają stopieniu i spłynięciu podczas próby, odsłaniając folię Cu.



Rys. 29. Odcięte z płytek próbki badane za pomocą urządzenia pokazanego na rys. 28

- a/ próbka płytki po badaniu lutowności. Próbkę zanurzano na 30 s w topniku S-68 i następnie osuszano przez 15 min. Próbkę przesuwano po powierzchni lutu w ciągu 3,78 s. Kierunek ruchu był prostopadły do przewodów drukowanych. Lutowność zła, powstały mostki lutownicze



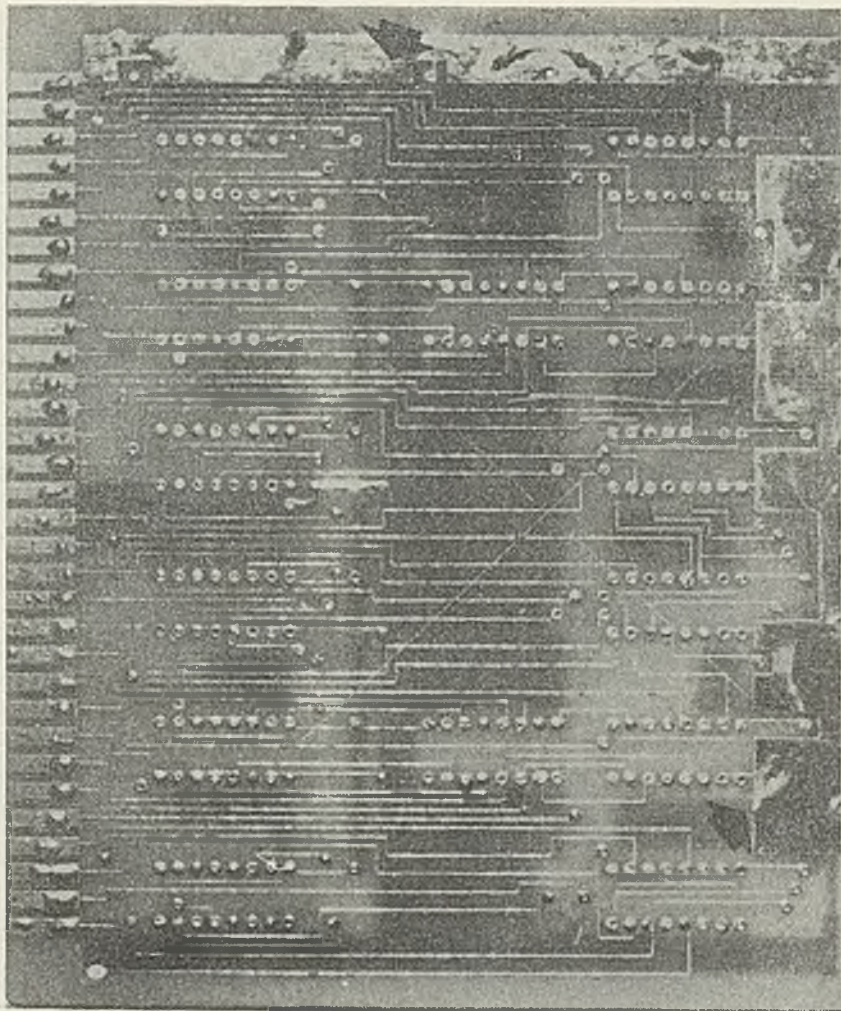
Rys. 29. Odcięte z płytek próbki badane za pomocą urządzenia pokazanego na rys. 28

- b/ próbka płytki po badaniu lutowności. Próbkę zanurzano na 3 s w topniku S-68 i następnie w pozycji pionowej osuszano przez 15 min. Próbkę przesuwano po powierzchni lutu w ciągu 2,96 s. Kierunek ruchu był prostopadły do osi przewodu drukowanego. Lutowność dostateczna



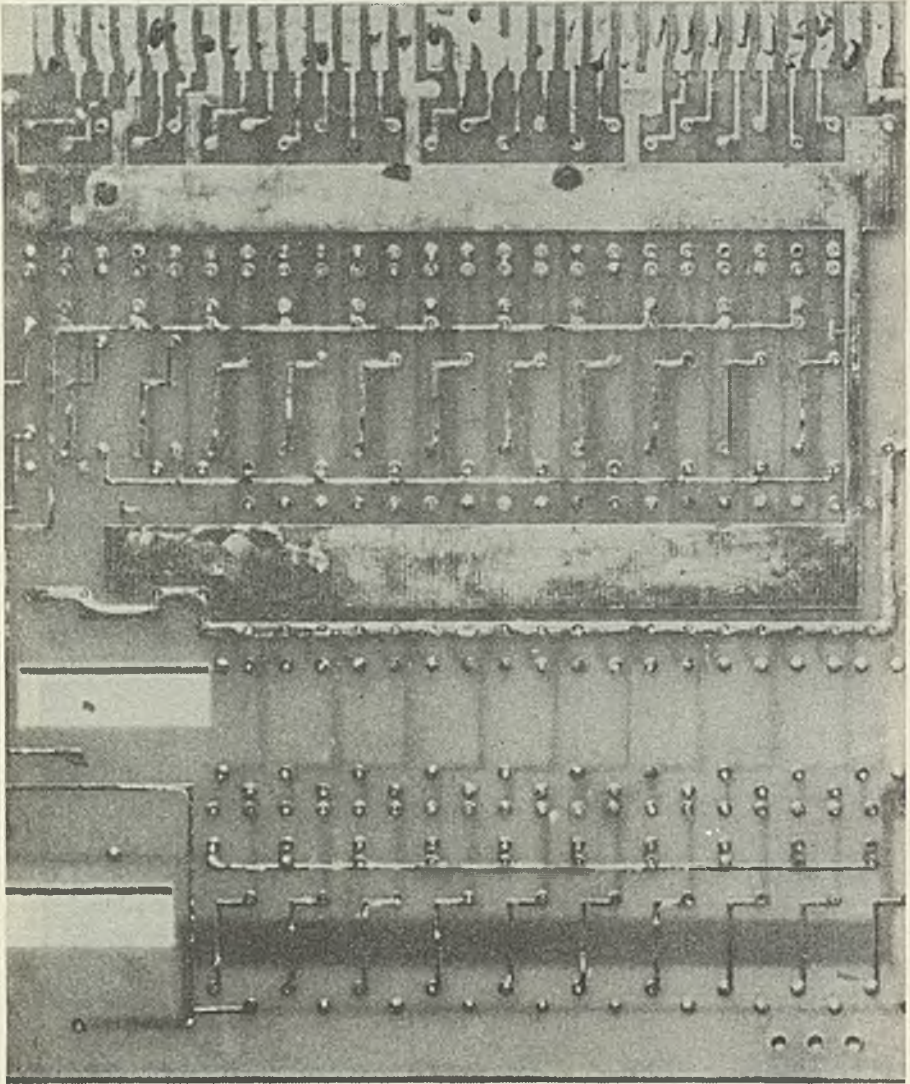
Rys. 29. Odcięte z płytek próbki badane za pomocą urządzenia pokazanego na rys. 28

a/ próbka płytki nr 4 po badaniu lutowności. Próbkę zanurzone na 30 s w topniku S-68 i następnie w pozycji pionowej osuszano przez 15 min. Próbkę przesuwano po powierzchni lutu w ciągu 3,00 s. Kierunek ruchu prostopadły do linii wyznaczonej przez 3 pola lutownicze. Lutowność zła



Rys. 30. Płytki badane za pomocą urządzenia do lutowania na fali płynnego spoiwa

- a/ płytka po badaniu lutowności. Kierunek ruchu nad falą wzdłuż przewodów drukowanych. Strzałkami zaznaczono sopele i powierzchnie zanieczyszczone źle pokrytym lutem. Płytką była przechowywana w pomieszczeniu biurowym 11 miesięcy, co jest główną przyczyną złej lutowności



Kys. 30. Płytki badane za pomocą urządzenia do lutowania na fali płynnego spoiwa

- b/ płytka po badaniu lutowności. Kierunek ruchu nad falą - prostopadły do krawędzi z polami stykowymi. Płytką była przechowywana w pomieszczeniu biurowym 1 miesiąc. Lutowność dużych powierzchni dobra. Lutowność wąskich przewodów dostateczna. Powstałe podczas badania sopłe można usunąć za pomocą dodatkowego zabiegu lutownicą

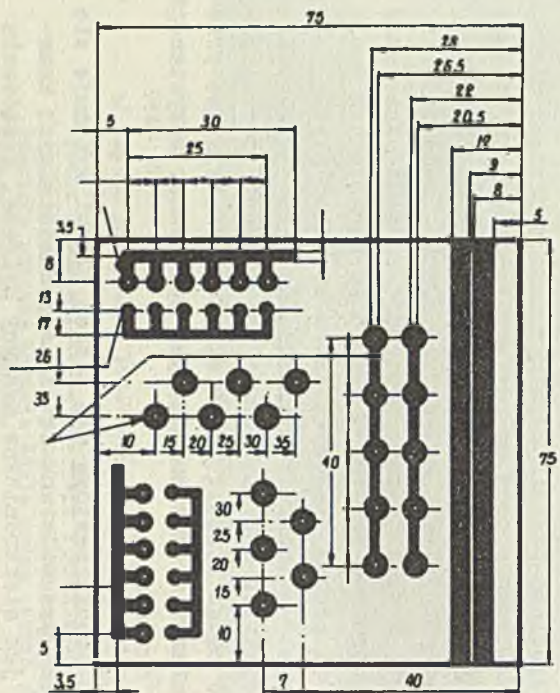
11. ZAKOŃCZENIE

Koszt badań jakości dwuwarstwowych płytek z obwodami drukowanymi jest wysoki. Na podstawie badań ekonomicznych przeprowadzonych przez firmę Bakelite Ltd wśród swoich odbiorców laminatów koszt kontroli dwuwarstwowej płytki drukowanej seryjnie /liczność serii 100 szt./ wynosi 7% ceny gotowej płytki. Ponieważ cena dwuwarstwowej płytki drukowanej o wymiarach 140 x 150 mm, o średniej gęstości upakowania obwodu drukowanego, wykonanej przez firmę angielską, dla której laminaty dostarcza Bakelite Ltd wynosi około 40 \$^{SE}, stąd koszt kontroli wynosi około 2,8 \$. W warunkach produkcji małoseryjnej koszt ten może okazać się większy. Należy jednak pamiętać, że pominięcie niektórych czynności badania jakości powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa oddania do montażu wadliwej płytki, która po wmontowaniu do urządzenia może spowodować jego awarię np. przez zapalenie. W ten sposób oszczędność kilkudziesięciu złotych może spowodować straty rzędu kilkudziesięciu tysięcy złotych, a nawet większe.

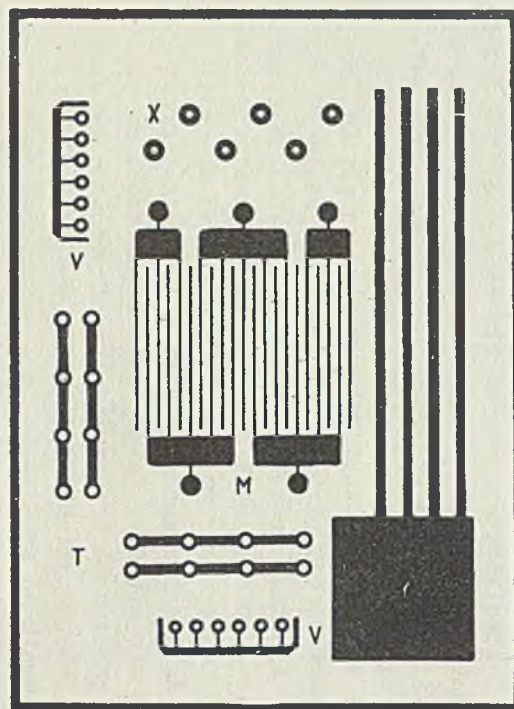
Pomiary siły przyczepności przewodów drukowanych i pól lutowniczych do podłoża, badania wytrzymałościowe, badania technologiczne i częściowo badania odporności są badaniami niszczącymi próbkę. Z tego powodu na półfabrykatach, poza liniami graniczącymi płytki, wykonuje się nadruk specjalnych próbek testowych, które po odcięciu od gotowej płytki, poddawane są badaniom jakości. Próbki testowe posiadają to samo oznaczenie co płytka z obwodem drukowanym. W przypadku negatywnych wyników badań jakości próbek testowych łatwo wyszukać płytki, które trzeba zatrzymać w izolatorze braków. Na rys. 31 przedstawiono różne próbki testowe. Zawierają one elementy pozwalające na wykonanie badań niszczących i elementy ułatwiające przeprowadzenie pomiarów elektrycznych, jak np. pomiar rezystancji podłoża obwodu drukowanego.

Tego rodzaju próbki testowe dla każdej płytki wykonuje się wtedy, gdy płytki przewidziane są dla odpowiedzialnych konstrukcji, takich jak elektroniczne maszyny cyfrowe, urządzenia specjalne itp. Firmy francuskie zamawiające płytki w wyspe-

* Ceny aktualne w 1970 r.



a



b

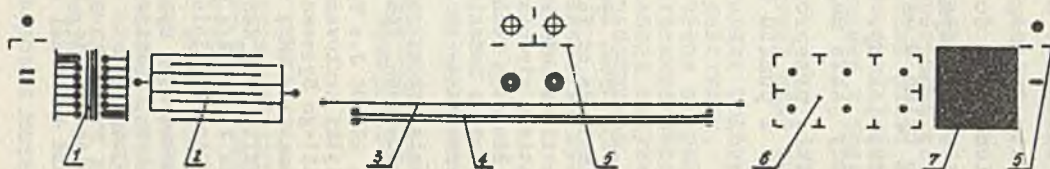
Rys. 31. Próbki testowe wykonywane na półfabrykatach w miejscach poza obrysem płytki
 a/ próbka wg [1] b/ próbka wg [8]



Powierzchnia półfabrykatu, na którą nanosi się:

Widok płytki I

Widok płytki II



Rys. 31. Próbkki testowe wykonywane na półfabrykatkach w miejscach poza obrysem płytki

c/ próbki dla płytek wykonywanych w ZD IMM

- 1 - pole testowe do badania wytrzymałości na oderwanie warstw metalizowanych od folii miedzianej oraz do badania lutowności, 2 - pole do badania rezystancji powierzchniowej podłoża płytki, 3 - przewód do pomiaru rezystancji oraz do badań odporności na chwilowe obciążenia dużym prądem, 4 - pole do badania rezystancji przewodów i otworów metalizowanych oraz do pomiaru dynamicznej siły przyczepności przewodów drukowanych do podłoża, 5 - znaki technologiczne naroży płytek wykonywanych z opisywanego półfabrykatu, 6 - otwory metalizowane do pomiaru siły przyczepności pól lutowniczych do podłoża, 7 - pole do badania lutowności dużych powierzchni warstw przewodzących

ożalizowanych zakładach, z reguły stawiają w kontrakcie warunek dostarczania płytek wraz z próbkami testowymi, które są odcinane i badane w zakładzie kupującym płytki. Należy podkreślić, że metoda statystycznego badania, tzn. badania np. co 10 płytkę, jest niemożliwa do zastosowania, ponieważ jakość płytki zależy od wielu czynników. Tego rodzaju statystyczne badania są możliwe tylko w warunkach wielkoseryjnej produkcji prostych elementów, jak np. kontakty złącz, wkręty itp. Biorąc pod uwagę szkody jakie mogą wyniknąć z dopuszczenia do montażu wadliwej płytki, przeprowadzanie statystycznej kontroli jakości płytek jest z punktu widzenia ekonomicznego niewskazane.

Literatura

- [1] British standard 4025: 1966. Specification for the General Requirements and Methods of Test for Printed Circuits.
- [2] Comelim /member Institute of Printed Circuits/, Limours /France/: Etude - réalisations circuits imprimés equipments électroniques /Firmowy Biuletyn Techniczny/.
- [3] EKNER J.: Sprawozdanie z badania jakości dwuwarstwowych płytek drukowanych, Opracowanie wewnętrzne IMM, styczeń 1971.
- [4] EKNER J.: Technologia wykonywania matryc do wytwarzania dwustronnych płytek drukowanych, Pomiar Automatyka Kontrola nr 10/1970
- [5] EKNER J., MIKA M., RELUGA J.: Tymczasowe warunki techniczne na dwuwarstwowe płytki drukowane z otworami metalizowanymi dla urządzeń Jednolitego Systemu Elektronicznych Maszyn Cyfrowych, Opracowanie wewnętrzne IMM, 1970.
- [6] Fuba gedruckte Schaltungen, Hans Kolbe and Co., 3371 Gittelde /Bundes Deutsche Republik/; Gedruckte Schaltungen, Datenblatt 10 109, 3/67 /Firmowy Biuletyn Techniczny/.
- [7] GROSZYŃSKI J.: Automataczne wykonywanie matryc fotograficznych obwodów drukowanych, Elektroniczna Technika Obliczeniowa Nowości, 1970: 3-4.
- [8] Technograph and Telegraph Ltd, Fleet /England/: Printed circuits, specification and technical data /Firmowy Biuletyn Techniczny/.

ВОПРОСЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ДВУСЛОЕВЫХ ПЛАТ С ПЕЧАТНОЙ СХЕМОЙ

Резюме

В рамках работ по проекту схем электронной вычислительной машины III-поколения разработана программа исследований проверяющих обязательное качество печатных плат. Мерой необходимого качества печатных плат принято согласованность их реальных параметров с параметрами указанными в технических требованиях.

Технические требования для печатных плат были разработаны на основе анализа:

- условий эксплуатации и наступающих повреждений к электрическим механическим и другим действиям,
- технологического процесса с учётом операций, во время которых могут выступать производственные недостатки,
- технологических возможности завода ведущего производство плат и четности самоконтроля работников.

План исследования необходимого качества печатных плат заключал следующий контроль и исследования:

а/ контроль

- материала плат
- обозначений и написей
- материала слоев нанесённых в процессе металлизации

б/ геометрические измерения

- основных размеров плат и расположения металлизированных отверстий и контактных поверхностей по отношению к базам;
- изгиба платы,
- скручивания платы,
- величины дефектов печатных проводов, мест пайки контактных поверхности, металлизированных отверстий,
- размещение печатных проводов по отношению к местам пайки и мест пайки к отверстиям,
- размеров печатных проводов, мест пайки, контактных поверхностей, металлизированных отверстий,
- величины наплывов подтравлений и толщины металлизированных слоев нанесённых в электрохимическом процессе,

в/ динамические измерения применяемости печатных проводов и мест пайки к основанию платы,

г/ электрические измерения

- сопротивления печатных проводов и металлизированных отверстий,
- поверхностное сопротивление основания печатной платы с печатной платой,

д/ исследование сопротивления

- применяемости металлизированных слоев к медной фольге
- прочность на стирание металлизированного слоя контактных поверхностей

- печатных плат на изгиб
- печатных плат к вибрации
- в/ исследование устойчивости печатных плат
 - против резким изменениям температуры
 - против длительного воздействия влажности
 - против кратковременной нагрузки большим током
- х/ технические исследования пайкоспособности поверхности печатных плат и металлизированных отверстий.

По экономическим поводам выше указанные действия контроля, измерений и исследований, в дальнейшем названные исследованиями разделяются на:

- приёмочные исследования /12 контролей и измерений/
- периодические исследования проводимые каждые 3 месяца /5 исследований/.

В статье подано описание исследований. Методы исследований были проведены во время проверки серии моделей двуслойных печатных плат размером 140 x 150 мм исполненных из стеклянно-эпоксидных фольгированных медью пластмасс /толщиной 0,035 мм/ - толщина пластмассы 1,6 мм. Платы имели контактные поверхности для совместной работы с непосредственным разъёмом. Металлизирование отверстий реализующих междуслойные соединения была исполнена из медных слоев и из слоя оловянно-свинцового сплава.

В конце статьи обосновано целесообразность помещения тестовых поверхностей /test-coupon/ на краях печатных плат, на которых проводятся исследование необходимого качества. Поданы разные предложения формы тестовых поверхностей для двухслойных печатных плат.

PROBLEMS OF CONTROL OF BOTH-SIDES PRINTED CIRCUIT BOARDS /P.C.B./

Summary

Within the frames of the design of the III generation computer circuits a program of investigations testing the necessary quality of P.C.B. was elaborated. The concordance of printed circuits real parameters with those given in technical demands was accepted as the criterion of P.C.B. necessary quality.

Technical demands for P.C.B. were elaborated on the grounds of an analysis of:

- exploitation and preliminary endanger conditions,
- technological process the operation being considered during which some production shortages may appear,
- technological possibilities of the factory producing P.C.B. and the reliability of workers' selfcontrol.

The plan of P.C.B. necessary quality investigation included the following controls, measurements and testing:

a/ control of

- the plate material,
- denotations and inscriptions,
- the material of layers put during the process of metal plating.

b/ Geometric measurements of:

- P.C.B. main dimensions and the place of the plate through holes /P.T.H./ and contact areas to bases,
- the P.C.B. flexion,
- the P.C.B. twist,
- the values of failures of printed conductors, solder eyelet, contact areas, P.T.H.,
- places of printed conductors to solder eyelets and those of solder fillet to P.T.H.,
- dimensions of printed conductor solder eyelets, contact areas, P.T.H.,
- magnitude of overhangings, etchings and the thickness of metal plating layers put during the process of electroplating.

c/ Dynamic measurements of the adhesion force of printed conductors /pull test/ solder eyelets to substrate.

d/ Electric measurement of:

- printed conductors and P.T.H. effective resistance,
- surface electric resistance of the substrate of P.C.B.

e/ Strength testing of:

- metal-plated layers to separation from the copper foil,

- protection coating of contact areas to abrasion wear,
- P.C.B. bending,
- P.C.B. to vibrations.

f/ P.C.B. resistance testing

- to rapid temperature changes
- to a continuing humidity,
- to a temporary lead with an intense current.

g/ Technological testing of P.C.B. surface and P.T.H. solderability.

Because of economic considerations the above said list of operations, control, measurements and testing further determined by one term - investigations - was divided into 3 subsets:

- receptive investigations /12 controls and measurements/,
- periodic investigations carried out every 14 days /4 measurements and investigations/,
- periodic investigations carried out every 3 months /5 investigations/.

The article presents the investigation descriptions, the investigation method was tested while checking the model series of both-side P.C.B., 140x150 mm size manufactured in the Experimental Shop of the Institute of Mathematical Machines. P.C.B. had contact areas to cooperate with the direct edge connectors. P.T.H., that realize connections between both sides of P.C.B. were made of layers Cu and the alloy SnPb.

In the end of the study the purposefulness of placing the test-coupon on a P.C.B. test areas, on which the carried out necessary quality testing is justified.

ZGRZEWANIE OPOROWE MIKROUKŁADÓW

Mirosław MIKA
Pracę złożono 24.07.1971

Opisano niektóre aspekty technologiczne procesu zgrzewania mikroukładów istotne zarówno dla technologa jak i konstruktora urządzeń do montażu na płytkach drukowanych. Dla urządzeń pracujących w podwyższonych temperaturach niezbędne jest stosowanie połączeń zgrzewanych. W artykule omówiono zgrzewanie wyprowadzeń mikroukładów na płytkach z folią miedzianą, jako, że ten typ połączeń jest najczęściej stosowany w urządzeniach elektronicznych.

WSTĘP

Z wielu dostępnych technik łączenia wyprowadzeń mikroukładów zgrzewanie ma szereg zalet korzystnych ze względu na warunki pracy konkretnego zespołu. Należy przede wszystkim podkreślić dużą wytrzymałość mechaniczną, małą rezystancję i dużą wytrzymałość cieplną połączeń zgrzewanych. Do najczęściej stosowanych metod należą: zgrzewanie oporowe elektryczne prądem stałym /rozładowanie kondensatora/ lub zmiennym, zgrzewanie ultradźwiękowe oraz zgrzewanie przy użyciu strumienia laserowego lub elektronowego.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ZGRZEWANIA OPOROWEGO

Urządzenie do zgrzewania oporowego elementów elektronicznych powinno odznaczać się zdolnością wytwarzania odpowiedniej energii elektrycznej w postaci impulsu prądowego. Głównymi elementami konstrukcyjnymi urządzenia są zasilacz prądu stałego lub zmiennego i głowica dociskowa z elektrodami zgrzewającymi. Połączenie zgrzewane powstaje po przejściu impulsu prądu stałego lub zmiennego od jednej z elektrod przez wyprowadzenie i przewód drukowany do drugiej elektrody. Impuls prądu stałego jest regulowany, w zależności od wymagań, przez zmianę czasu i energii rozładowania kondensatora, a impuls prądu zmiennego - przez zmianę czasu, amplitudy i jego kształtu. Częstotliwość impulsów prądu zmiennego może się zmieniać od kilkudziesięciu do kilkuset Hz. Zasilacze prądu stałego umożliwiają zgrzewanie krótkim impulsem /od 1,5 do 20 ms/ wysokoprądowym przy niskim napięciu pomiędzy elektrodami zgrzewającymi, co jest szczególnie przydatne przy łączeniu materiałów o średniej i małej rezystancji; ten typ materiałów ma tendencje do przekształcania się w element odprowadzający ciepło przy zastosowaniu długiego impulsu, jaki występuje w zasilaczu prądu zmiennego. Jedyną wadą tej metody zasilania jest strata czasu /0,5 do 1 sek./ niezbędna dla naładowania kondensatora. Zasilacze prądu zmiennego odznaczają się długim czasem trwania impulsów, które można dowolnie kształtować i dzięki temu nadają się doskonale do zgrzewania materiałów o dużej rezystancji. Można je również stosować tam, gdzie jest niezbędne podgrzewanie wstępne lub uzupełniające /dodatkovym impulsem/ części łączonych.

Parametry obu procesów podano w tabeli 1.

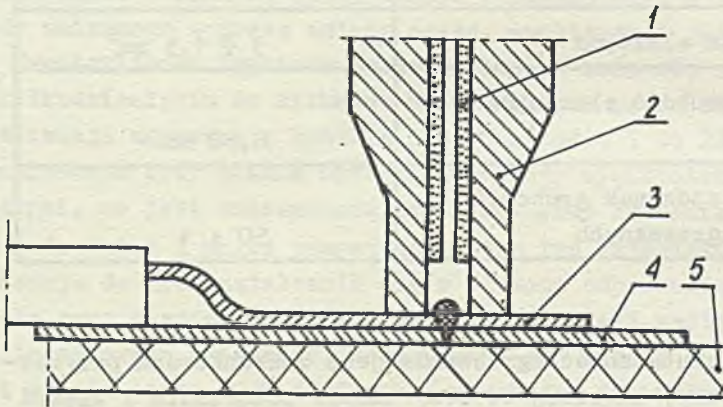
Tabela 1

Parametry procesu zgrzewania mikroukładów

Parametry procesu /przybliżone/	Prąd stały	Prąd zmienny
Energia /moc/ impulsu zgrzewającego	0,2-25 Ws	0,1-200 W /1000 Hz/
Czas trwania impulsu	1,5-100 ms	do 1 s
Nacisk elektrod	0,050	÷ 5 kG
Powierzchnia elektrod	3 ÷ 1,5 mm ²	
Całkowita grubość elementów zgrzewanych	0,50 mm	
Maksymalny stosunek grubości elementów zgrzewanych	50 : 1	

Ponieważ skuteczność zgrzewania jest uwarunkowana przyrostem temperatury, zależnej od rezystancji połączenia i części łączonych, powstaje konieczność dokładnego sterowania i kontrolowania wszystkich czynników wpływających na gęstość prądu. Należą do nich nacisk i powierzchnia styku elektrod, jak również dane charakterystyczne części zgrzewanych, tzn. wymiary przewodów i powierzchni styku, kompozycja metali /stopów/, grubość pokrycia metalizowanego oraz sposób wykończenia i gładkość powierzchni. Niewielkie zmiany zawartości dopuszczalnych zanieczyszczeń, grubości warstwy niklu, kowaru, złota, kleju pod folią niklową płytki drukowanej lub parametrów urządzenia zgrzewającego, mogą uniemożliwić wykonanie prawidłowego połączenia.

Do łączenia wyprowadzeń mikroukładów typu KRAB^{*)} stosuje się zgrzewanie za pomocą elektrod równoległych. W tym przypadku najczęściej obie elektrody naciskają z jednej strony na płaską końcówkę wyprowadzenia mikroukładu, która znajduje się na powierzchni pola drukowanego /rys. 1/. Jeżeli szczelina między elektrodami jest mała, to powstaje tylko jedno połączenie zgrzewane; przy nieco większej szczelinie wykonywane są



Rys. 1. Usytuowanie elektrod przy zgrzewaniu oporowym mikroukładów typu KRAB

1 - warstwa izolująca, 2 - elektroda, 3 - wyprowadzenie kowarowa, 4 - miedziany przewód drukowany, 5 - laminat szkłano-epoksydowy

*) mikroukład w płaskiej obudowie z wyprowadzeniami równoległymi do podstawy - odpowiednik nazwy angielskiej flat-pack

dwa oddzielne połączenia jednocześnie. Zwykle stosowany jest taki sam docisk obu elektrod. Wielkość szczeliny dla połączeń zgrzewanych pojedynczych jest parametrem krytycznym, decydującym o ich jakości. Z reguły szczelina jest od 2 do 3 razy większa od grubości drutu lub paska podlegającego łączeniu. Ponadto im większa jest przewodność elektryczna paska, tym mniejsza powinna być szczelina między elektrodami. Obie elektrody powinny mieć ten sam kształt, a ich końcówki powinny być o kilka setnych mm szersze od paska poddawanego zgrzewaniu. Najczęściej elektrody wykonuje się z miedzi, wolframu i molibdenu.

Proces zgrzewania elektrodami równoległymi stosowany jest do łączenia bardzo cienkich pasków folii o odpowiednio dużej rezystancji /kovar, nikiel, dumet itp./, o grubości około 0,0025 mm i szerokości 0,15 mm, jak również pasków o znacznie większej grubości rzędu 0,25 mm i szerokości 0,75 mm.

Dla odpowiedniego przebiegu procesu zgrzewania wyprowadzeń mikroukładów typu KRAB do przewodów płytki drukowanej muszą być spełnione następujące warunki:

- 1/ przewody drukowane o grubości około 0,070 mm powinny być wykonane z kowaru z pokryciem niklowym, na które nałożono warstwę złota o grubości od 0,0010 do 0,0020 mm. Złoto, dzięki niższemu punktowi topliwości, przekształca zgrzewanie w lutowanie twarde, co umożliwia wydajne zmniejszenie temperatury zgrzewania /zgrzewanie w temperaturze około 1500°C, a lutowanie twarde w temperaturze około 950°C/, nie powodując uszkodzenia podłoża płytki,
- 2/ szczelina między elektrodami powinna być jak najmniejsza,
- 3/ przewody drukowane powinny być od 0,10 do 0,15 mm szersze od wyprowadzeń mikroukładów,
- 4/ płytko drukowana nie powinna wydzielać gazów w temperaturze łączenia.

Połączenia zgrzewane odznaczają się rezystancją równą rezystancji metali łączonych /rezystywność niklu 5-krotnie większa niż rezystywność miedzi/, dużą wytrzymałością mechaniczną /wytrzymałość połączenia wyprowadzenia mikroukładu z przewodem drukowanym wynosi około 9 N/, bardzo dużą niezawodnością [1], niezauważalną ilością generowanej energii cieplnej oddziałującej na elementy podczas zgrzewania i małymi wymiarami zewnętrznymi. Jednakże ze względu na to, że połączenia należą do grupy stapianych, ich własności metalurgiczne nie są najlepsze /kruche połączenia/.

2. ZGRZEWANIE MIKROUKŁADÓW TYPU KRAB NA PŁYTKACH Z FOLIĄ MIEDZIANĄ

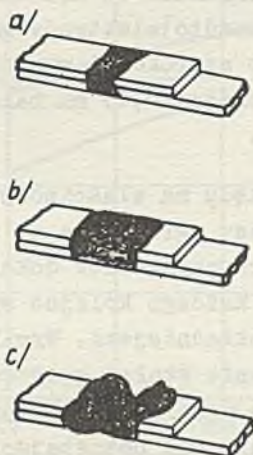
Powazecznie znane są urządzenia przeznaczone do skutecznego, niezawodnego zgrzewania kowarowych wyprowadzeń mikroukładów do folii niklowych, kowarowych, inkonelowych i innych. Ostatnio opracowano urządzenie do zgrzewania wyprowadzeń kowarowych /najczęściej złożonych/ do pasków z folii miedzianej [2], co umożliwiło uproszczenie procesu produkcji płytek drukowanych /kłopoty z trawieniem płytek z folią oporową itp./.

W Instytucie Maszyn Matematycznych przeprowadzono próby łączenia kowarowych /złożonych/ wyprowadzeń mikroukładów typu KRAE z przewodami drukowanymi z folii miedzianej.

Mechanizm łączenia polega na topieniu miedzi i powstawaniu jej stopów ze złotem, wytwarzających się na powierzchni kowarowych wyprowadzeń. Stop złota i miedzi zwilża całą powierzchnię metalu podstawowego /kowaru/ i jest dobrze związany na granicy przetopionej i nie topiącej się przy zgrzewaniu miedzi. Topienie i zwilżanie powoduje powstanie połączenia łatwego do oceny na podstawie oględzin zewnętrznych /rys. 2/.

Wpływ złota na jakość połączeń okazał się pożyteczny, a z punktu widzenia niezawodności niezbędny. Złoto zapewnia małą i stałą rezystancję, a w stosunku do połączeń z właściwie oczysz-

ozoną, ale nie koniecznie połączoną miedzią /połączenia te są również dobre/ stanowi warstwę ochronną przed utlenianiem folii miedzianej, zwiększając odporność połączeń na wpływy atmosferyczne.



Rys. 2. Kryteria oceny optycznej jakości połączeń zgrzewanych
a - niedogrzanie, b - połączenie poprawne, c - przegrzanie

Ciepło szkodliwe dla laminatu szklano-epoksydowego ogranicza się do bardzo małego obszaru samego połączenia. Stopiona żywica epoksydowa wydostaje się nieco do góry, ale nie przeszkadza przy zgrzewaniu sąsiednich wyprowadzeń, rozmieszczonych w typowej podziałce 1,27 mm /z tych samych względów połączenie powinno być wykonane w odległości około 0,25 mm od końca pola drukowanego/.

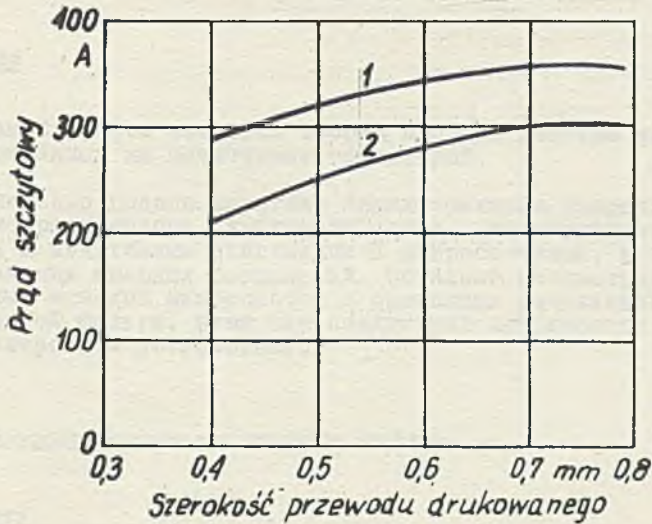
Wpływ parametrów zgrzewania /urządzenia/ na jakość połączeń jest bardzo duży. Jak należało przypuszczać, napięcie i czas impulsu prądu stałego ma zasadnicze znaczenie dla zgrzewania folii miedzianej. Wielkość szczeliny między elektrodami jest również bardzo ważna. Siła nacisku elektrod jest ważna o tyle, że zależy od niej skuteczne dociśnięcie do siebie części łączonych. Dla wyprowadzeń kowarowych /29% Ni, 17% Co, 0,3% Mn, reszta Fe/ metalizowanych warstwą złota o grubości 0,0020 mm o

wymiarach 0,10x0,45 mm zgrzewanych do przewodu drukowanego z folii miedzianej o grubości 0,035 mm lub 0,070 mm i szerokości 0,4 ÷ 0,6 mm należy stosować następujące parametry zgrzewania: nacisk elektrod 1 N, szczelina między elektrodami równa 0,25 mm, czas trwania impulsu zgrzewającego 10 ms, przy czym wartość napięcia może się zmieniać od 0,5 do 1V dla większości połączeń zgrzewanych. Ponadto elektrody nie powinny być zbyt szerokie w stosunku do szerokości wyprowadzeń mikroukładu; dla wyprowadzeń o szerokości 0,45 mm należy stosować elektrody o szerokości 0,60 mm.

Jak stwierdzono, ze względu na właściwości fizyczne miedzi tolerancje parametrów procesu zgrzewania są znacznie mniejsze, wobec czego kompensacja tych parametrów dokonywana automatycznie /przez urządzenie/ dla każdego kolejno wykonywanego połączenia musi być znacznie dokładniejsza. Wyniki przeprowadzonych prób wykazały, że utrzymywanie stałej gęstości prądu dla obu materiałów części łączonych może być mniej dokładne, gdy przewodność elektryczna materiału nie pozostającego w bezpośrednim kontakcie z elektrodą zgrzewającą jest większa. Pomiar prądu dla połączenia wyprowadzeń kowarowych o wymiarach 0,10x0,45 mm z przewodami drukowanymi z folii miedzianej o grubości 0,035 mm i 0,070 mm wskazują, że wartość szczytowa prądu nie wzrasta liniowo ze wzrostem szerokości przewodu /rys. 3/. Tak więc, jeżeli nawet prąd całkowity dla szerszego przewodu miedzianego wzrasta, gęstość prądu maleje i dlatego maksymalna temperatura miedzi maleje, a sam przewód jest radiatorem dla wyprowadzenia kowarowego. Jednocześnie ogólna ilość energii cieplnej może nie wystarczyć do stopienia miedzi. Z tego względu należy wyznaczyć praktyczny dolny limit powierzchni przekroju miedzi, tzn. przekroju, dla którego gęstość prądu w obu materiałach wyprowadzenia i przewodu drukowanego umożliwi powstanie połączenia zgrzewanego.

Płytki drukowane, wykonane z laminatu szklano-epoksydowego typu G-10, powinny być foliowane miedzią o grubości zależnej od innych wymagań, ale nie przekraczającej 0,10 mm. W tym przypad-

ku przekrój przewodów drukowanych należy ograniczyć do $0,045 \text{ mm}^2$ przy zgrzewaniu wyprowadzeń mikroukładów o wymiarach przekroju $0,10 \times 0,45 \text{ mm}$.



Rys. 3. Charakterystyka prądu zgrzewającego wyprowadzenie kowarowe mikroukładu z przewodem drukowanym

1 - folia miedziana, 70 μm , 2 - folia miedziana, 35 μm

Obraz metalograficzny przekroju jest wykorzystywany do oceny jakości połączeń. Można również przeprowadzić testy wytrzymałościowe. Wyniki wskazują, że możliwe jest zgrzewanie kowarowych wyprowadzeń mikroukładu typu KRAB do przewodów drukowanych z folii miedzianej o różnej szerokości i grubości, jeżeli tylko przekrój przewodu miedzianego nie jest większy od zalecanego. Wytrzymałość połączeń jest równa od 50 do 80% wytrzymałości przewodu drukowanego. Nie stwierdzono również, aby stop uformowany z kowarem, miedzią i złotem był kruchy lub miał inne niekorzystne właściwości.

Literatura

- [1] GROBEKER D.W., SHACKLETON J.R.: Reliability Control in Parallel-gap Welding, Bulletin of Hughes Aircraft Comp.
- [2] HILL W.H.: Parallel-gap Welding Kovar Leads to Copper P.C.Boards, Bulletin of Hughes Aircraft Comp.



РЕЗИСТОРНАЯ СВАРКА МИКРОСИСТЕМ

Резюме

Темой работы является сварка плоских пакетов микросистем закреплённых на печатанных пластинках.

Очередно подана короткая характеристика сварочных устройств, параметры процесса, технологические - конструкционные требования к печатанным пластинкам и микросистемам, а также объём применения сварных соединений. Остально рассмотрена сварка коваровых выводов микросистем с проводниками печатанной пластинки из медной фольги. Этот тип соединений встречается чаще всего в электронных устройствах.

MICROCIRCUIT RESISTANCE PRESSURE WELDING

Summary

The paper handles the welding of a microcircuit flat packs fixed on a printed circuit board. A short characteristic of welding devices, process parameters, technological-constructive demands for printed circuit boards and microcircuit are given successively, as also the application of the scope of welded connections. The welding of kovar leads of a microcircuit with printed circuit board conductors of copper folia is discussed in detail, as this type of connections is used most often in electronic equipment.

AUTORZY ARTYKUŁÓW ZAMIESZCZONYCH W ZESZYCIE 1 "PRAC IMM"

TWORZENIE SIĘ MAGNETYTU, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ I $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
W PROCESIE ROZPADU TERMICZNEGO PROSTYCH SOLI ORGANICZNYCH
DWUWARTOŚCIOWEGO ŻELAZA

Antoni KWIATKOWSKI dr. W 1958 r. ukończył Wydział Chemii na Uniwersytecie Warszawskim. Od 1959 r. pracował w laboratoriach chemicznych Resortu Służby Zdrowia, obecnie jest pracownikiem naukowym w Instytucie Maszyn Matematycznych na stanowisku kierownika pracowni. W 1966 r. na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu uzyskał stopień doktora nauk chemicznych. Jest autorem kilkunastu prac naukowych z dziedziny wytwarzania i zastosowań proszkowych typu gamma tlenku żelazowego. Był dwukrotnie wyróżniony zespołową nagrodą Przewodniczącego KNiT za kierowanie pracami nad warstwami magnetycznymi dla pamięci bębnowych matematycznych maszyn cyfrowych.

BADANIA DEFEKTOSKOPOWE METODĄ ULTRADŹWIEKOWĄ FERRYTU GĘSTEGO
PRZEZNACZONEGO NA GŁOWICE MAGNETYCZNE
DO PAMIĘCI BĘBNOWYCH I DYSKOWYCH

Stefan PARVI dr inż. W 1956 r. ukończył Wydział Mechaniczno-Technologiczny Politechniki Warszawskiej. W latach 1956-1960 pracował w Centralnym Biurze Konstrukcji Obrabiarek w Pruszkowie, a następnie od 1960 r. do chwili obecnej w Instytucie Maszyn Matematycznych, gdzie zajmuje się konstrukcją głowic dla pamięci bębnowych i zagadnieniami rejestracji magnetycznej. Jest kierownikiem Pracowni Rejestracji Magnetycznej w Zakładzie Pamięci Bębnowych IMM. W 1970 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Warszawskiej. Posiada 5 patentów i jest autorem szeregu publikacji z dziedziny konstrukcji głowic.

Wacław WELIK mgr inż. Ukończył w 1956 r. Wydział Mechaniczno-Technologiczny Politechniki Warszawskiej. W latach 1956-63 pracował w Doświadczalnych Zakładach Lampowych "LAMINA". W 1963 r. ukończył Wydział Łączności Politechniki Warszawskiej. W latach 1964-1969 pracował w Biurze Rozwojowo-Konstrukcyjnym ZD B.A.N. "UNIPAN" PAN. Od 1970 r. pracuje w Instytucie Maszyn Matematycznych. Zajmuje się technologią oraz konstrukcją głowic rejestracji magnetycznej. Posiada 7 publikacji z dziedziny technologii elektronicznej i mechaniki precyzyjnej.

ZAGADNIENIE KONTROLI JAKOŚCI DWUWARSTWOWYCH PŁYTEK Z OBWODAMI DRUKOWANYMI

Jerzy EKNER mgr inż. Ukończył Oddział Mechaniki Precyzyjnej na Wydziale Mechaniczno-Technologicznym Politechniki Warszawskiej. W latach 1957-65 był starszym asystentem w Katedrze Mechaniki i Urządzeń Maszynowych, a następnie w Katedrze Konstrukcji Przystrojów Precyzyjnych Politechniki Warszawskiej. Jednocześnie w latach 1960-62 pracował jako konstruktor w Warszawskich Zakładach Foto-Optycznych i Wytwórni Sprzętu Komunikacyjnego "Grochów". W 1964 r. odbył praktykę przemysłową w NRD, m.in. w VEB Büromaschinenwerk Optima - Erfurt i w VEB Pentacon - Dresden. Od 1965 r. pracuje w Instytucie Maszyn Matematycznych. Jest kierownikiem Pracowni Konstrukcji Oprzyrządowania. Zajmuje się zagadnieniami konstrukcyjno-technologicznymi modułowych urządzeń elektronicznych. Jest autorem szeregu publikacji i opracowań.

ZGRZEWANIE OPOROWE MIKROUKŁADÓW

Mirosław MIKA mgr inż. W roku 1960 ukończył studia na Wydziale Łączności Politechniki Warszawskiej ze specjalizacją technologii sprzętu elektronicznego. Początkowo pracował w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu Maszyn Matematycznych na stanowisku kierownika laboratorium opracowującego niektóre procesy

technologiczne urządzeń cyfrowych. Od roku 1966 pracuje w IMM na stanowisku adiunkta specjalizując się w zakresie technologii mikroelektronicznych konstrukcji modułowych. W 1969 r. otworzył przewód doktorski z technologii połączeń lutowanych. Jest autorem opracowań, patentów i publikacji /wśród nich współautorem książki pt. "Mikroelektroniczne konstrukcje modułowe" wydanej przez WNT w 1971 r./.

WYKAZ ARTYKUŁÓW OPUBLIKOWANYCH W "PRACACH IMM" W ROKU 1971

Zeszyt Specjalny

Z. Sawicki: Pewna metoda optymalizacji parametrów komórki i płytów pamięci na cylindrycznych warstwach magnetycznych

Zeszyt 1

S. Majerski: Zastosowanie algorytmów Moore'a i Lee'a do wyznaczania optymalnych połączeń gwiazdzystych

S. Parvi: Zagadnienia konstrukcji i technologii głowic pamięci bębnowych i dyskowych

A. Oblamski, S. Wolszczak: Urządzenie do wizualnej kontroli stanów pamięci

J. Ekner: Podstawowe materiały do produkcji dwu i wielowarstwowych płytek z obwodami drukowanymi

Zeszyt 2

W. Madej, W. Mardal, A. Mulawa: CEMMA 2 - język do symulacji procesów ciągłych z automatyczną optymalizacją parametrów modelu

T. Sinkiewicz: Analiza efektywności modelowania sieci przełączających metodą listową i blokową

W. Kubera: Zastosowanie EMC w pewnych zagadnieniach projektowania okablowania systemów cyfrowych III generacji

Zeszyt 3

Z. Wrzeszcz, B. Wojtowicz, S. Wolszczak, J. Rudzki: Charakterystyka i sposób realizacji pamięci PAO 6

W. Ciastoń, M. Michalski: Proces tworzenia ferrytu Li-Ni-Zn

- Z. Szczęsny: Blok nośnika informacji pamięci PAO 6
- R. Synak: Generator impulsów prądowych do pamięci operacyjnej PAO 6
- R. Synak: Układy wybierania adresów pamięci operacyjnej PAO 6
- M. Jozanis: Układy toru odczytu pamięci operacyjnej PAO 6
- A. Świtalski: Zespół sterowania pamięci PAO 6
- S. Zagórny: Zasilanie pamięci operacyjnej PAO 6
- J. Ryżko, A. Sikorski: Badanie modelu i prototypu pamięci operacyjnej PAO 6
- J. Dańda, H. Furman: Tester MOPS 4 do kontroli rdzeniowych pamięci operacyjnych

