



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.III.1966 (P 113 474)

Pierwszeństwo: _____



Opublikowano: 10.V.1968

Kl. 42 b, 12/03

MKP G 01 b

19/38

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Tadeusz Burakowski, mgr inż. Jerzy Giziński, mgr inż. Aleksander Sala

Właściciel patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa (Polska)

Sposób pomiaru grubości warstw tlenowych na powierzchni metali

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób pomiaru grubości warstw tlenkowych na powierzchni metali przez pomiar emisyjności całkowitej promieniowania temperaturowego, przeznaczony szczególnie do mierzenia warstw o grubości od 20 Å do 1 mikrona.

Na powierzchni zewnętrznej każdego metalu, na skutek oddziaływania czynników zewnętrznych, na przykład atmosfery, powstaje warstwa tlenków, która w pewnych przypadkach, wykazując własności pasywujące, zabezpiecza metal przed dalszym utlenianiem. Cechy ochronne warstwy tlenkowej są poza kilkoma innymi parametrami zależne również od jej grubości. Pomiar grubości takiej warstwy, szczególnie w czasie jej tworzenia się, ma więc bardzo często duże znaczenie.

Obecnie istnieje szereg metod pomiaru grubości warstw tlenkowych na powierzchni metalowego podłoża, przy czym użyteczność ich jest związana z grubością warstwy.

Obecnie znane metody pomiaru można podzielić na: wagowe, manometryczne, elektryczne, optyczne i izotopowe.

Najbardziej powszechną i uniwersalną jest metoda wagowa, polegająca na wagowym określeniu ilości zaabsorbowanych przez powierzchnię metalu gazów na skutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy powierzchnią podłoża metalowego i gazem. Sam pomiar jest dokonywany bądź przez

2
wagę zdjętej warstwy tlenkowej z powierzchni metalu, bądź też jest prowadzony w sposób ciągły przez mierzenie narastania ciężaru próbki pozostającej w określonych warunkach otoczenia z nią reagującego. Urządzenie do pomiaru ciągłego składa się zazwyczaj z komory szklanej z wyposażeniem do kontroli parametrów atmosfery utleniającej z zainstalowaną wewnątrz mikrowagą. Ważnym elementem jest w tego rodzaju urządzeniach czułość wagi, która musi zapewniać dokładność pomiaru rzędu 10^{-5} do 10^{-6} grama.

15 Druga z metod — manometryczna — zalecana jest dla procesów reakcji z czystymi gazami. Polega na mierzeniu zmian ciśnienia gazu, w którym znajduje się próbka, wynikających z absorpcji gazu przez powierzchnię próbki. Dokładność pomiaru osiągnięta tą metodą jest rzędu $\pm 0,25 \times 10^{-4}$ grama.

20 Metoda elektrometryczna, zwana również metodą katodowej redukcji warstwy tlenkowej, jest przede wszystkim stosowana dla określenia grubości cienkich warstewek w początkowym stadium procesu utleniania. Opiera się na określaniu ładunku elektrycznego zużytego do katodowej reakcji wytworzonej warstwy tlenkowej. Próbkę pokrytą warstwą tlenkową zanurza się do odpowiedniego elektrolitu i podłącza jako katodę. Po włączeniu prądu określa się czas potrzebny do redukcji warstwy tlenkowej od momentu włączenia prądu do momentu skoku potencjału katodowego

w chwili zakończenia redukcji. Najszersze zastosowanie znalazła ta metoda przy określaniu grubości warstw tlenkowych w zakresie grubości do 400 Å, w szczególności dla metali szlachetniejszych, jak srebro, miedź i inne.

Metodę optyczną pomiaru grubości warstw tlenkowych można jeszcze podzielić na metody interferencyjne, światła spolaryzowanego i zmiany przezroczystości.

Metoda interferencyjna jest oparta na obserwacji barw interferencyjnych w świetle przepuszczonym dla warstw na podłożu metalowym lub po zdjęciu warstewki z powierzchni metalu. Można też w oparciu o założenie, że barwa warstwy w świetle odbitym jest określona tylko długością fali ulegającej największemu wzmocnieniu, określać grubość warstwy tlenkowej przez porównanie ze szczeliną powietrzną, dającą tę samą barwę interferencyjną. Jednak ze względu na dużą subiektywność przy ocenie barwy, pomiar grubości warstw tlenkowych tą metodą jest mało pewny.

Metoda światła spolaryzowanego jest oparta na zależności zmiany polaryzacji światła spolaryzowanego po odbiciu od kąta padania i grubości warstwy tlenkowej. Znając stałe optyczne metalu podłoża i warstwy tlenkowej, określa się na podstawie różnicy faz dwóch składowych, na które rozkłada się padający na próbkę strumień światła spolaryzowanego, zmianę amplitudy światła odbitego, gdyż grubość warstwy tlenkowej jest z tą zmianą związana. Zakres stosowalności metody dla warstw o grubości do 400 Å.

Metoda zmiany przezroczystości oparta jest na zwiększeniu przezroczystości cienkiej naporowanej w próżni warstwy w miarę utleniania. Metal przechodzi w tlenek, który pochłania w tych przypadkach dużo słabiej. Zastosowanie tej metody jest dość wąskie, jest ona stosowana tylko dla aluminium i złota.

Metoda izotopowa polega na wprowadzeniu do gazu agresywnego określonej ilości izotopu promieniotwórczego i na badaniu po utlenianiu licznikiem, radioaktywności wytworzonej warstwy tlenkowej. Ze względu na mały okres połowicznego rozpadu izotopów tlenu metoda ta nie znalazła zastosowania do badania procesów utleniania. Stosuje się ją przede wszystkim do mierzenia grubości warstw tworzących się przy zanurzeniu w różnych ciekłych roztworach chemicznych w temperaturach bliskich pokojowym.

Wszystkie wyżej przedstawione metody są bardzo pracochłonne, a ich zasadniczą wadą, poza metodą interferencyjną, jest fakt, że pomiary wykonuje się na próbkach, a nie na konkretnych wyrobach.

W odróżnieniu od powyższego sposób pomiaru grubości warstw tlenkowych na metalach, według wynalazku jest metodą nieniszczącą i jest stosowany bezpośrednio na przedmiocie poddawany procesowi nakładania warstwy tlenkowej, może być również stosowany do kontroli tego rodzaju procesów technologicznych. Z drugiej strony ze względu na małą pracochłonność może być stosowany

do szybkiego ustalania najważniejszych parametrów procesów technologicznych.

Sposób według wynalazku polega na pomiarze emisyjności całkowitej powierzchni utlenionej na podstawie ustalonej zależności między emisyjnością całkowitą, a grubością warstwy tlenkowej.

Do określenia emisyjności całkowitej potrzebne jest porównanie promieniowania przedmiotu z promieniowaniem ciała doskonale czarnego w tych samych warunkach. Emisyjność całkowita badanej powierzchni w kierunku normalnym do powierzchni określona jest ze wzoru:

$$\sum_{nT} = \frac{\int_0^{\infty} e\lambda(T) d\lambda}{\int_0^{\infty} r\lambda(T) d\lambda}$$

dla tego samego kąta krytycznego, gdzie $e\lambda(T)$ jest emitancją promienistą badanej powierzchni, a $r\lambda(T)$ emitancją promienistą ciała doskonale czarnego. Do wycechowania urządzenia wykorzystuje się zależność:

$$g = f\left(\sum_{nT}\right),$$

którą uzyskuje się z porównania pomiarów wykonanych sposobem według wynalazku z pomiarami wykonanymi metodami, dającymi wartości bezwzględne grubości warstwy tlenkowej g przez pomiar bezpośredni.

Sposób pomiaru grubości warstw tlenkowych na metalach, według wynalazku, polega na wyznaczeniu stosunku emisyjności całkowitej powierzchni wyrobu metalowego warstwą tlenkową do emisyjności całkowitej ciała doskonale czarnego i po otrzymaniu tego stosunku na oznaczeniu ilości tlenku na powierzchni metali za pomocą krzywej cechowania $g = f(\sum_{nT})$, określona dla badanego materiału podłoża w znany sposób. Uzyskana liczba może być przeliczona na wymiar liniowy,

na przykład na Angstroemy według zależności ustalonej doświadczalnie dla danego materiału. Zależność ta wynosi na przykład dla Cu_2O — $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 = 145,9 \text{ Å}$.

Przedmiot wynalazku jest wyjaśniony na podstawie rysunku, na którym fig. 1 przedstawia zależność emisyjności całkowitej w kierunku normalnym, powierzchni próbki ze stali 1H18N9T, od ilości tlenków na powierzchni jednostkowej, a fig. 2 schemat urządzenia do wyznaczania omawianego stosunku.

Warstwa tlenkowa 1 na wyrobie metalowym 2, ogrzewanym przez grzejnik 3 regulowany regulatorem 4 do temperatury nie niszczącej warstwę tlenkową, mierzonej termometrem 5, wytwarza strumień promieniowania 6. Strumień promieniowania 6 po odpowiednim ukształtowaniu geometrycznym w układzie przesłon 7, pada na zwierciadło 8 znajdujące się w położeniu pokazanym na rysunku linią pełną i po odbiciu się od niego pada na detektor promieniowania 9. Na podstawie im-

pulsu z detektora 9 otrzymuje się na wskaźniku 10 wskazanie proporcjonalne do wartości emitancji całkowitej badanej warstwy.

Dla otrzymania strumienia porównawczego podgrzewa się równocześnie w tych samych warunkach, grzejnikiem 11 z regulatorem 12, ciało doskonale czarne 13, którego temperaturę mierzy się termometrem 14. Wytworzony strumień promieniowania 15 przechodzi zgodnie ze strzałką poprzez układ przesłon 16 do zwierciadła 8 pokazanego na rysunku linią przerywaną, skąd po odbiciu pada na detektor promieniowania 9. Na podstawie impulsu 9 otrzymuje się na wskaźniku 10 wskazanie, którego odwrotność pomnożona przez wskazanie odpowiadające emitancji promienistej badanej warstwy otrzymane metodą opisaną wyżej daje emisyjność całkowitą badanej warstwy. Otrzymaną wartość odklada się na osi rzędnych wykresu analogicznego do pokazanego na rysunku (fig. 1) i prowadzi równoległą do osi odciętych aż do przecięcia krzywą cechowania $g = f(\Sigma_{NT})$. Prowadzona z punktu przecięcia równoległa do osi rzędnych przetnie oś odciętych w punkcie określa-

jącym wartość grubości warstwy tlenkowej w mg/cm^2 .

Z przeprowadzonego opisu przeprowadzania sposobu pomiaru wynika, że sposób według wynalazku poza jednorazowym ustaleniem krzywych cechowania dla danego materiału podłoża może być realizowany analogicznie dla innego materiału.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób pomiaru grubości warstw tlenkowych na powierzchni metali za pomocą znanego układu składającego się z dwóch urządzeń grzejnych wraz z termometrami, dwóch zespołów przesłon dla geometrycznego ukształtowania strumienia promieniowania, zwierciadła przestawianego w dwa położenia oraz detektora promieniowania wraz ze wskaźnikiem, **znamienny tym**, że po podgrzaniu wyrobu pokrytego warstwą tlenkową i ciała doskonale czarnego w tych samych warunkach otoczenia i do tej samej temperatury mierzy się ich emitancje promieniste, a następnie z ich stosunku za pomocą wykresu cechowania wyznacza się grubość warstwy tlenkowej.

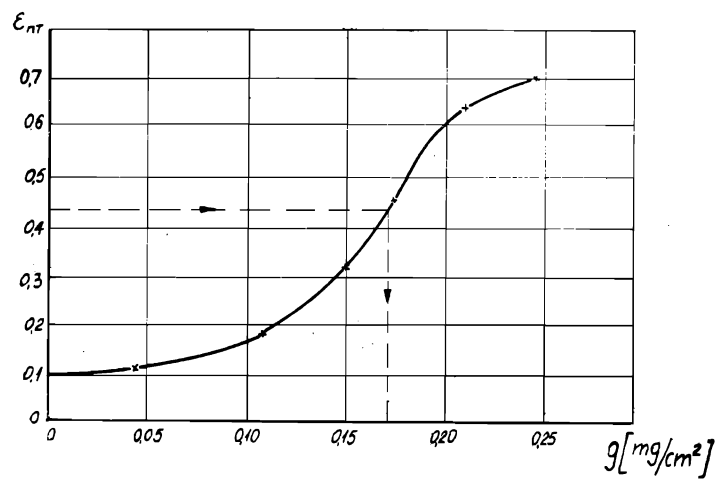


Fig. 1

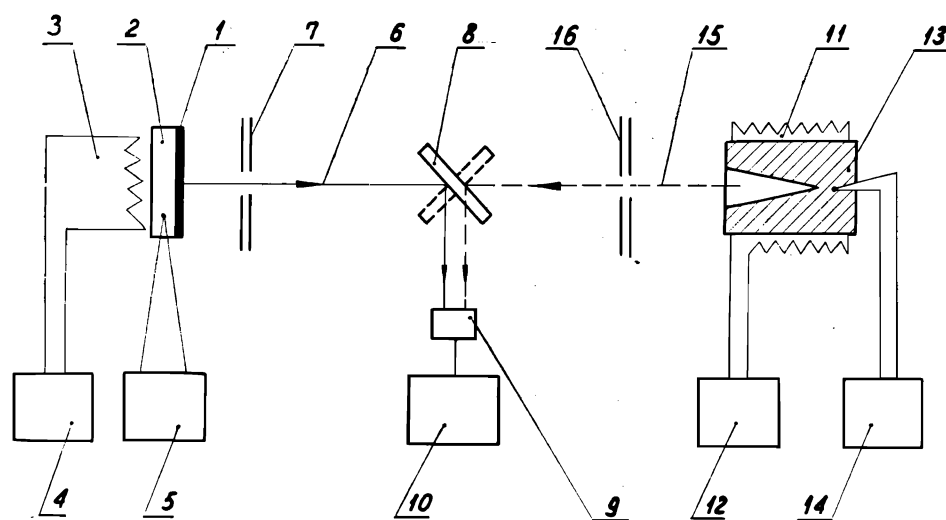


Fig. 2

