



UNIVERSITATEA DE STAT „ALECU RUSSO” DIN BĂLȚI

ISSN 1857-0437

FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: **procese, modele, experimente**

**Revistă științifică a profilului de cercetare
„Fizica și tehnologia mediilor materiale”**

1
2014

Bălți

Fondatorul: Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Anul fondării: 2006

Colegiul de redacție:

Pavel Topală, dr. hab., prof., **redactor-șef**, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Ion Tighineanu, academician, Academia de Științe a Moldovei

Valeriu Canțer, academician, Academia de Științe a Moldovei

Leonid Culiuc, academician, Academia de Științe a Moldovei

Alexandr Dikusar, membru corespondent, Academia de Științe a Moldovei

Petru Stoicev, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică a Moldovei

Alexandr Mihailov, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică din Donețk, Ucraina

Nicolai Zaicenco, dr. hab., prof., Academia Națională de construcție și arhitectură din Donbas, Ucraina

Dumitru Nedelcu, dr. ing., prof., Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași, România

Makio Naito, dr. ing., prof., Universitatea din Osaka, Japonia

Alexandar Makedonski, dr. ing., prof., Universitatea Tehnică din Sofia, Bulgaria

Andrzej Wrobel, dr. ing., Universitatea Tehnologică din Silezia, Gliwice, Polonia

Valeriu Ureadov, dr. hab., Institutul de Radiofizică, Nijnii Novgorod, Rusia

Laurențiu Slătineanu, dr. ing., prof., Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași, România

Gheorghe Popa, dr., prof., Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România

Vasile Șaragov, dr. hab., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Valeriu Dulgheru, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică a Moldovei

Alexandru Balanici, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Valeriu Guțan, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Alexandr Ojegov, dr., lect., **secretar științific**, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Tehnoredactare:

Alexandr Ojegov, dr., lect., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Design și aspectul paginii de titlu:

Alexandr Ojegov, dr., lect., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Redactori:

Ala Sainenco, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Elena Sirota, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Iulia Ignatiuc, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Adresa redacției: Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți,

str. Pușkin 38, 3100, Bălți, Republica Moldova

Tel.: (231)52368, fax: (231)52439

E-mail: libruniv.usarb.md/publicatie/fizteh.htm

Tiparul:

Tipografia Indigou Color

© Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Presa universitară bălțeană, 2014

ISSN 1857-0437

CUPRINS

Popa M. Cercetarea curbelor de relaxare a fotoconductivității straturilor subțiri de $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$	5
Sharagov V. Posibilitatea de îmbunătățire a stabilității termice a produselor industriale din sticlă din poziția analizei de sistem.....	11
Mihailov V.V., Pereteatcu P.V., Gherțriken D.S., Mazanko V.F., Qiao Sheng-Ru, Zhang Chengyu, Mironov D.V., Luțenko Gr.V. Interacțiunea metalelor și aliajelor cu mediile gazoase sub acțiunea descărcărilor prin scînteii electrice. P. 1. Metodica experimentului și cercetarea suprafețelor prelucrate.....	16
Gherțriken D.S., Mazanko V.F., Mironov D.V., Mironov V.M., Mihailov V.V., Pereteatcu P.V., Cracan C.D. Particularitățile formării fazelor la pătrunderea în aluminiu a componentelor aerului și a fierului în procesul de aliere prin scînteii electrice.....	32
Pleşco I., Ghimpu L., Ciobanu V., Volodina G., Tighineanu I. Analiza morfologică și difracțională roentgenografică a pervoskitului semiconductor $CH_3NH_3PbI_3$	38
Hîncu C., Caraușu C., Pruteanu O. Influența vitezei de aşchiere v_a și materialului prelucrat asupra abaterii de la cilindricitate la broșare suprafețelor.....	44
Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista „Fizică și tehnică: procese, modele, experimente”.....	49
Exigencies concerning the presentation of scientific works for the journal „Physics and engineering: processes, models, experiments”.....	52

CONTENTS

Popa M. Research of relaxation curves of photoconductivity of ZnS _{0,5} Se _{0,5} thin films.....	5
Sharagov V. The possibility to improve the thermal stability of industrial glass from the position of system analysis.....	11
Mikhailov V.V., Pereteatcu P.V., Gertsriken D.S., Mazanko V.F., Qiao Sheng-Ru, Zhang Chengyu, Mironov D.V., Lutsenko Gr.V. Interaction of metals and alloys with gas media under spark discharges action. P. 1. Experimental setup and investigations of the processed surfaces.....	16
Gertsriken D.S., Mazanko V.F., Mironov D.V., Mironov V.M., Mikhailov V.V., Pereteatcu P.V., Cracan C.D. Peculiarity of phase formation at penetration into aluminum air components and iron during electro-spark alloying.....	32
Plesco I., Ghimpu L., Ciobanu V., Volodina G., Tiginyanu I. Morphological and X-Ray diffraction analysis of CH ₃ NH ₃ PbI ₃ perovskite semiconductor.....	38
Hincu C., Carausu C., Pruteanu O. The influence of cutting speed v_a and processed material on circularity deviations at cylindrical surfaces broaching.....	44
Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista „Fizică și tehnică: procese, modele, experimente”.....	49
Exigencies concerning the presentation of scientific works for the journal „Physics and engineering: processes, models, experiments”.....	52

UDC 538.956

RESEARCH OF RELAXATION CURVES OF PHOTOCONDUCTIVITY OF ZnS_{0,5}Se_{0,5} THIN FILMS

Popa M.

Alecu Russo Balti State University, 38 Pushkin Str., 3100, Balti, Republic of Moldova

This paper presents research of photoconductivity relaxation curves of ZnS_{0,5}Se_{0,5} polycrystalline thin films. The value of stationary photoconductivity, $\Delta\sigma_{st}$, is reduced if the sample temperature in the moment of illumination increases from 81 K to 300 K. From the slope dependency type $\ln(\Delta\sigma/\Delta\sigma_{st})=f(t)$ the lifetime (τ) of non-equilibrium charge carriers was calculated. The lifetime decreases with increasing sample temperature.

Keywords: thin films, photoconductivity, relaxation curves, lifetime.

Această lucrare prezintă cercetarea curbelor de relaxare a fotoconductivității straturilor subțiri policristaline de ZnS_{0,5}Se_{0,5}. Valoarea fotoconductivității staționare, $\Delta\sigma_{st}$, se micșorează, dacă temperatura probei în momentul iluminării crește de la 81 K până la 300 K. Din panta dependențelor tip $\ln(\Delta\sigma/\Delta\sigma_{st})=f(t)$ a fost calculat timpul de viață (τ) a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Valoarea timpului de relaxare se micșorează, odată cu creșterea temperaturii probei.

Cuvinte-cheie: straturi subțiri, fotoconductivitate, curbele de relaxare, timpul de relaxare.

INTRODUCTION

Photoconduction is the phenomenon of variation of electrical conductivity of a material as a result of absorption of the electromagnetic radiation in the respective material. The absorption of the electromagnetic radiation is associated with electronic transitions, leading to changes in electrical conductivity.

Depending on the produced electronic transitions we distinguish three main types of photoconduction:

Intrinsic photoconduction occurs when the action of illumination only band–band transitions, generating electron–hole pairs occurs. Such a photoconduction occurs if the energy of the quantum of radiation is greater than the width of the gap band, $h\nu > E_g$, so that the threshold of the intrinsic photoconduction corresponds to the width of gap band of the semiconductor. In this case, the concentration of free electrons increases, as well as that of the holes.

Extrinsic photoconduction appears in an extrinsic semiconductor, where as a result of excitation by light occur transitions between the levels of impurities and allowed bands (excitation of electrons from donor levels in the conduction band or excitation of the holes from the acceptor level in the valence band). Generally, this phenomenon

includes processes related to photoionization of any energy levels from the gap band (centers of impurities, structural defects of different types, etc.). Consequently, free carriers are generated only by one type that varies the electrical conductivity of the semiconductor.

The photoconduction of free carriers occurs mainly at low temperatures, where the radiation is absorbed by free electrons of the semiconductor. In this case the energy exchange between electrons and the network is weak, the electrons acquire from the incident radiation an energy that is greater than the one that can be ceded through collision of the network. They can thus be characterized through an electronic temperature $T_e > T_o$, where T_o is the temperature of the network. This leads to changes in electron mobility and hence of the electrical conductivity.

In the semiconductor light as a result of the absorption of electromagnetic radiation, appear additional charge carriers, of the non-equilibrium and this leads to total electrical conductivity variation of the semiconductor can be written:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma, \quad (1)$$

where

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p) = \sigma_l \quad (2)$$

is the electrical conductivity of the semiconductor in the dark (in the absence of illumination) and

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) = \sigma_L \quad (3)$$

is photoconductivity, i.e. electrical conductivity caused by non-equilibrium charge carriers, which are generated a result of illumination.

This paper aims to investigate the relaxation curves of the ZnS_{0,5}Se_{0,5} thin photoconductivity and to determine some parameters resulting from these dependencies.

EXPERIMENTAL DETAILS

ZnS_{0,5}Se_{0,5} thin films were prepared onto glass substrates by physical vapour deposition under vacuum ($p < 10^{-5}$ Torr). For preparation of sintered films the powders of ZnS (with purity 99.99%) and ZnSe (with purity 99.99%) were used.

The samples were prepared using the following deposition parameters: source (evaporator) – substrate distance was 8 cm; source temperature, T_{ev} , ranged between 1000 K and 1300 K; deposited rate, r_d , ranged from 1.2 nm to 1.7 nm; substrate temperature, T_s , was varied between 300 K and 600 K.

Film thickness was determined by an interferometric method and for studied samples ranged between 0.52 μm and 1.73 μm .

The installation used for determining the stationary photoconductivity is shown in fig. 1 [1, 2].

The electromagnetic radiation from the source S passes through the optical system OS (for focalization), is modulated with the help of the modulator MD (a rotating disk provided with slots) and then falls on the entrance slot of monochromator M. The monochromator decomposes incident radiation in the monochromatic components, so that on the outlet slot and from here on sample (P) a beam of radiation with a known wavelength is sent. The sample is included in an electrical circuit (via electrodes deposited layer) which also contains a continuous voltage source (B) and a load resistance (R). Changing the sample resistance under the action of monochromatic radiation leads to changes in voltage across the load resistance, this change

is amplified by selector amplifier A and then recorded by recorder I.

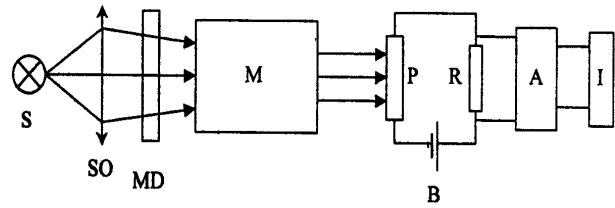


Fig. 1. The scheme of the installation for measuring stationary photoconductivity

The photoconductivity is defined as the difference between electrical conductivity of the illuminated sample (σ_L) and dark conductivity (σ_0) and is expressed by the equation [2]:

$$\Delta\sigma = \sigma_L - \sigma_0 = C \left(\frac{1}{R_L} - \frac{1}{R_0} \right) = \frac{C \cdot \Delta R}{R_0 (R_0 - \Delta R)}, \quad (4)$$

where $C = \ell/d \cdot L$ is a constant that depends on the geometry of the sample, R_0 is the resistance of darkness, R_L is the resistance of the sample in conditions of illumination, ΔR is the variation of the electrical resistance of the sample due to illumination.

Voltage across the load resistor has a continuous component, caused by the darkness current I_0 and a variable component determined by the current light I_L whose frequency is determined by the frequency of the modulator. This frequency must be chosen in such a way that during the illumination, the photoconductivity would reach the stationary value, $\Delta\sigma_{st}$ (maximum value for given lighting photoconductivity). The selective amplifier amplifies the variable component, v , whose size is [2]:

$$v = (I_L - I_0) R_s = \left[\frac{U}{R_s + R_0 - \Delta R} - \frac{U}{R_s + R_0} \right] R_s, \quad (5)$$

where U is the voltage supplied by the battery (B) (fig.1).

If from the relation (5) of the variation resistance to lighting ΔR is removed and it is replaced in the equation (4), then the photoconductivity is expressed by the formula [2]:

$$\Delta\sigma_{st} = \frac{C}{R_0 R_s} \frac{v (R_0 + R_s)^2}{U R_0 - v (R_0 + R_s)}. \quad (6)$$

If the load resistance is chosen so that we have $R_s \ll R_0$, from relation (6) is obtained [2]:

$$\Delta\sigma_{st} = \frac{Cv}{UR_s}, \quad (7)$$

and if it is chosen so that provides $R_s \gg R_0$, we obtain [2]:

$$\Delta\sigma_{st} = \frac{CvR_s}{R_0(UR_0 - vR_s)}. \quad (8)$$

For a given sample we can obtain the maximum value of the signal through the choice of load resistance so that $dv/dR_s=0$ (maximum sensitivity regime). In this case we obtain [2]:

$$V_{\max} \approx \frac{U}{4} \frac{\Delta\sigma_{st}}{\sigma_0}. \quad (9)$$

Changing the wavelength of the incident radiation we can record spectral characteristics of stationary photoconductivity $\Delta\sigma = f(\lambda)$.

EXPERIMENTAL RESULTS. ANALYSIS

In semiconductors with aligned band, as is the case of ZnSe and ZnS crystals, electronic band-band transitions are vertical and thus for the appearance of the intrinsic photoconductivity it is necessary that the energy $h\nu$ of the photon incidence is at least equal to the width of the gap band.

If, as a result of illumination electron-hole pairs are generated, the concentration of non-equilibrium electrons, Δn , will be equal to the non-equilibrium holes, Δp , i.e. $\Delta n = \Delta p$.

If n_0 and p_0 are the concentrations of equilibrium electrons, respectively for the equilibrium holes, then the total concentration of free charge carriers n and p will be:

$$n = n_0 + \Delta n, \quad (10)$$

$$p = p_0 + \Delta p. \quad (11)$$

In parallel with the generation process, recombination takes place (process of annihilation of electron-hole pairs as a result of electron transition from conduction band to valence band).

Return to steady state due to the recombination processes (after cessation of illumination) occurs after a certain appointed *time for life*. Lifetime characterizes the decreasing process of the concentration of non-equilibrium carriers and is an important

parameter to describe photoconductive phenomenon.

Generation and recombination processes are characterized by the *generation rate* G (number of non-equilibrium carriers generated in a unit of time in a unit of volume) and *recombination rate* R (number of carriers that recombine in a unit time, in a unit volume). Obviously, $G = g + G_0$, where g is the rate of generation of non-equilibrium carriers, e.g. at lighting, and G_0 is the rate of heat generation. Thus, in the absence of diffusion and drift, the rate of decrease of the number of carriers for any type of recombination can be determined by the difference between the rate of generation and recombination rate, i.e. [2-7]:

$$\frac{dn}{dt} = G - R = (g + G_0) - R. \quad (12)$$

In the case of bipolar generation, when the electrons in the conduction band recombine with holes from the valence band, the recombination rate should be proportional to the total concentration of free carriers, i.e. $R = \gamma np$, where γ is the recombination coefficient defined as the probability of transition of the conduction band electrons in to the valence band, averaged over all energy states of the two bands. At thermal equilibrium (in the absence of illumination, $g=0$), electron concentration is constant, $\frac{dn}{dt} = 0$, so the combination rate is equal to the rate of heat generation:

$$G_0 = R_0 = \gamma_0 n_0 p_0 = \gamma_0 p_0. \quad (13)$$

It can be considered $\gamma_0 = \gamma$, i.e. the coefficient of recombination of carriers is equal to the balance of non-equilibrium carriers, because of the relaxation time $\tau_{rel} \gg \tau$, the energy of the two types of carriers is almost the same.

Variation in time of the concentration of non-equilibrium charge carriers is described by the relation [2-7]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d(\Delta n)}{dt} = G - \gamma(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad (14)$$

or according to relation (12), we obtain:

$$\frac{d(\Delta n)}{\Delta t} = g - \gamma(n_0 \Delta p + p_0 \Delta n + \Delta n \Delta p). \quad (15)$$

Taking into consideration that $\Delta n = \Delta p$, we obtain:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = g - \frac{\Delta n}{\tau}, \quad (16)$$

where it is noted:

$$\tau = \frac{1}{\gamma(n_0 + p_0 + \Delta n)}. \quad (17)$$

The new introduced value τ has dimensions of time and represents the *lifetime* of non-equilibrium charge carriers.

For the case of small deviations from equilibrium ($\Delta n = \Delta p \ll n_0 + p_0$), the relationship (17) becomes:

$$\tau = \frac{1}{\gamma(n_0 + p_0)}, \quad (18)$$

so τ does not depend on Δn and assuming that the excitation starts abruptly at $t=0$, i.e. $\Delta n(0)=0$, the solution of the equation (16) for $g=const.$ gives the *growth law in time of non-equilibrium charge carriers*.

$$\Delta n = \Delta n_{st} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (19)$$

where $\Delta n_{st} = g\tau$ is the maximum value, stationary (for $t \rightarrow \infty$) of the concentration of non-equilibrium carriers.

If, after reaching the steady regime lighting ($g=0$) stops suddenly, the equation (16) becomes:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} \quad (20)$$

and considering $\Delta n(0) = \Delta n_{st}$, we obtain the *law of decrease in time of non-equilibrium charge carriers*:

$$\Delta n = \Delta n_{st} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (21)$$

For an n-type semiconductor, electrical conductivity caused by non-equilibrium carriers (photoconductivity) is written as:

$$\Delta \sigma = e\mu_n \Delta n. \quad (22)$$

Substituting in this relation the expression of Δn relationship data relations (19) and (21) we obtain the time dependence of photoconductivity for the case as the linear recombination:

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_{st} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (23)$$

at illumination and:

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_{st} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (24)$$

at interruption of illumination, where $\Delta \sigma_{st}$ is stationary photoconductivity.

These relationships are at the base of the study of photoconductivity relaxation curves of ZnSe thin films studied by us. From equation (24) through logarithms, we obtain:

$$\ln \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \sigma_{st}} \right) = -\frac{t}{\tau}. \quad (25)$$

If $\Delta \sigma_1$ represents the photoconductivity of the sample at time t_1 and $\Delta \sigma_2$ is photoconductivity of the sample at time t_2 , then in accordance with the equation (25), we can write:

$$\ln \left(\frac{\Delta \sigma_1}{\Delta \sigma_{st}} \right) - \ln \left(\frac{\Delta \sigma_2}{\Delta \sigma_{st}} \right) = -\frac{1}{\tau} (t_1 - t_2) = \frac{1}{\tau} (t_2 - t_1) \quad (26)$$

where:

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\left(\ln \frac{\Delta \sigma_1}{\Delta \sigma_{st}} \right) - \left(\ln \frac{\Delta \sigma_2}{\Delta \sigma_{st}} \right)}. \quad (27)$$

In fig. 2 a, b, c, d and e the relaxation curves of photoconductivity of a thin layer of ZnSe to its different temperature are represented. It is noted that stationary photoconductivity $\Delta \sigma_{st}$ decreases with the increase of sample temperature.

This is explained by the fact that at higher temperatures, the concentration of equilibrium charge carriers is higher and that is why it increases the probability of recombination ($R \sim \alpha$).

In fig. 3 are represented the dependences $\ln(\Delta \sigma / \Delta \sigma_{st}) = f(t)$, calculated from the relaxation curves for different temperatures of ZnS_xSe_{1-x} sample. It is not able that these dependencies are linear.

From the slope of these dependencies, using the relation (27), lifetime (τ) of non-equilibrium charge carriers was calculated. With the increase of temperature of the sample the value of τ decreases.

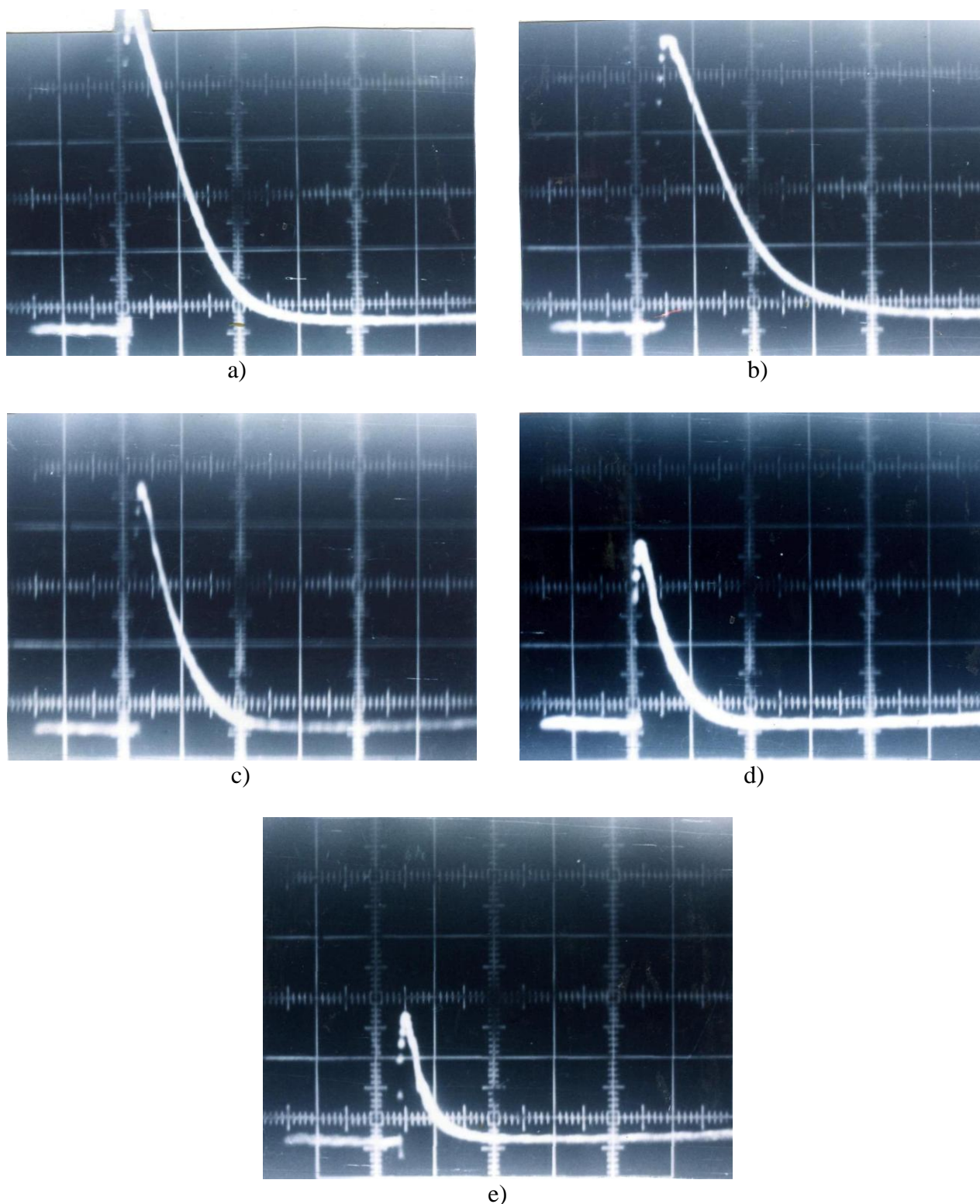


Fig. 2. Relaxation curves of photoconductivity of a thin film of ZnS_xSe_{1-x} at different temperatures of the sample A.090 ($d=0.90 \mu m$, $T_{sup}=300 K$, $r_d=1.70 nm/s$) (in ordinate is indicated $\Delta\sigma=\sigma_L-\sigma_0$ in relative units):
 a) $T=81 K$ ($1cm=0.1 \mu s$); b) $T=175 K$, ($1 cm=0.2 \mu s$); c) $T=225 K$, ($1 cm=0.2 \mu s$); d) $T=262 K$ ($1 cm=0.4 \mu s$);
 e) $T=300 K$ ($1 cm=0.4 \mu s$)

Recent studies [6] revealed that photoconductivity from high relaxation time can be attributed to the presence in the sample

of collective barriers of potential related to different types of heterogeneity.

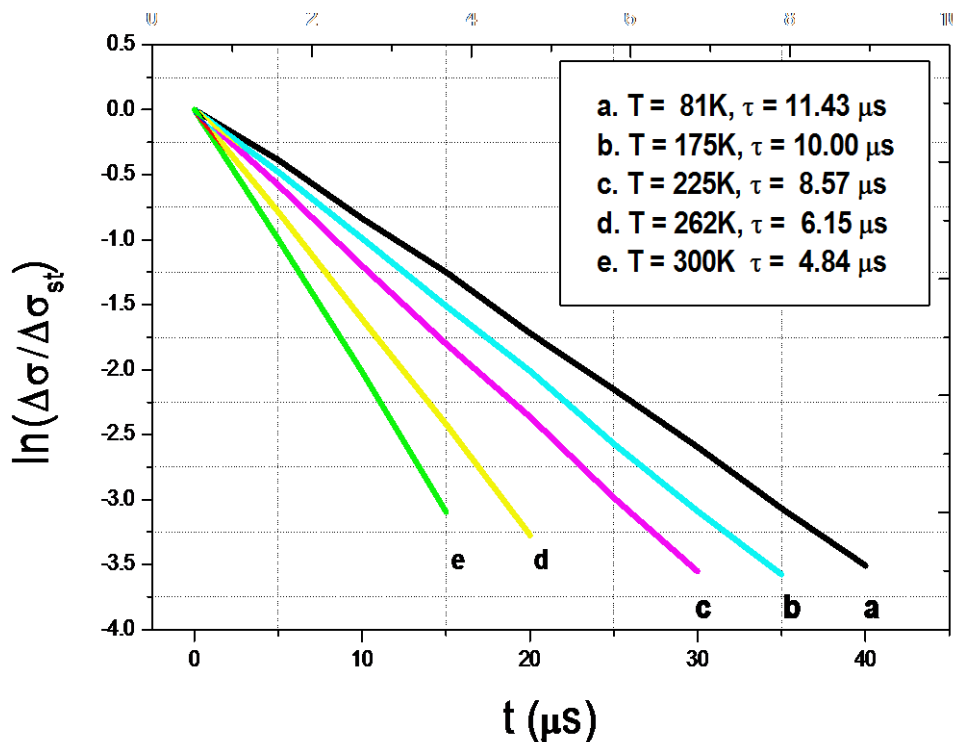


Fig. 3. Dependencies $\ln(\Delta\sigma/\Delta\sigma_{st})=f(t)$ obtained at different temperatures of the $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ thin film (A.090 sample, $d=0.90 \mu\text{m}$, $T_{sup}=300 \text{ K}$, $r_d=1.70 \text{ nm/s}$)

The electric field of these barriers causes a separation of non-equilibrium charge carriers generated at illumination. In this case, the recombination rate is small because the probability that an electron will arrive into a region containing holes is very small. This phenomenon was highlighted in a series of semiconductors such as CdS, CdSe, CdTe, etc. [3, 6, 8].

CONCLUSIONS

Research results of photoconductivity relaxation curves of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films are quite important because they provide information that would allow their use in radiation detectors, bolometers, solar batteries and other optoelectronic devices that are requested in industry and technology.

BIBLIOGRAPHY

1. Moroșanu, C.E. Depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri. Ed. Tehnică, București, 1981.

2. Dima, I., Licea, I. Fenomene fotoelectrice în semiconductori și aplicații. Ed. Acad. RSR, București, 1980.

3. Harbeke, G. Polycrystalline Semiconductors: Physical Properties and Applications. Berlin, Springer, 1985.

4. Pankove, J.I. Optical Processes in Semiconductors. New York, Dover, 1971.

5. Bube, R.H. Photoconductivity of solids. New York, Wiley, 1960.

6. Moss, T.S. Handbook on Semiconductors, Vol.2: Optical Properties of Semiconductors, (Ed. M.Balkanski). Elsevier, Amsterdam, 1994.

7. Constantinescu, C., Glodeanu A. Stări locale în semiconductori. Ed. Acad. RSR, București, 1967.

8. Leatherdale, C.A., Kagan, C.R., Morgan, N.Y., Empedocles, Kastner, M.A., Bawendi, M.G. Photoconductivity in CdSe quantum dot solids. Phys. Rev. B 62, (2000), p. 2669–2680.

Prezentat la redacție la 8 decembrie 2014

UDC 666.11:005

THE POSSIBILITY TO IMPROVE THE THERMAL STABILITY OF INDUSTRIAL GLASS FROM THE POSITION OF SYSTEM ANALYSIS

Sharagov V.

Alec Russo Balti State University, 38 Pushkin Str., 3100, Balti, Republic of Moldova

The article characterizes the notions of “system” and “system analysis”. There has been developed a common approach to present the characteristics of substances and materials. We have proposed a generalized model to reveal the factors that influence the thermal stability of glass. The article presents the groups and subgroups of factors of the block entitled “parameters and properties of glass and glassware” that influence the thermal stability of industrial glassware. It also discusses the advantages of the given system approach, aimed at improving the thermal stability of industrial glassware.

Keywords: system analysis, system, factor, characteristic, thermal stability, substance, material, industrial glassware.

S-au caracterizat noțiunile „analiza de sistem” și „sistemul”. S-a elaborat o abordare unită pentru prezentarea caracteristicilor substanțelor și ale materialelor. S-a propus modelul generalizat pentru stabilirea factorilor, care influențează stabilitatea termică a sticlei. S-au prezentat grupurile și subgrupurile factorilor blocului „parametrii și proprietățile sticlei și produselor din sticlă”, care influențează stabilitatea termică a produselor industriale din sticlă. S-au discutat avantajele abordării de sistem propuse pentru îmbunătățirea stabilității termice a produselor industriale din sticlă.

Cuvinte-cheie: analiza de sistem, sistemul, factor, caracteristica, stabilitatea termică, substanța, material, produsul industrial din sticlă.

INTRODUCTION

Thermal stability is an important operational property of industrial glassware (containers, assorted and laboratory glassware, illuminating glassware, flat glass, etc.). The methods, determining the thermal stability of industrial glassware, are classified according to the temperature difference, linear thermal expansion coefficient, geometric dimensions of the samples, operating conditions, and so on [1-2]. For most types of industrial glassware thermal stability is regulated by the standard requirements.

The thermal stability of glassware is influenced by a large number of factors: the chemical composition and glass structure, the molding method and the configuration of the articles, the thickness of the glass, the state of the article edge, etc. [1-3]. In some cases, the products are partially or completely rejected due to insufficient thermal stability of the glass. It is difficult to identify the causes of the flaw, as the impact of many factors on the thermal stability of the glass is unknown. Glass plants are often unable to identify factors that reduce the thermal stability of glass.

The aim of the undertaken work was to reveal the factors that influence the thermal stability of industrial glassware from positions of system analysis.

ANALYTICAL PART

The system analysis is used in different spheres of human activity: science, engineering, cosmonautics, construction, education, economics, medicine, defense industry, etc. The notion of “system analysis” has a multidimensional aspect. Specialized literature offers several dozens of definitions of the notion of “systems analysis”.

In our opinion, the system analysis can be characterized as follows: “The system analysis is a comprehensive study of an object to obtain an integral representation about it and reveal its relationship with other objects”.

The most important principles of the system analysis are the following [4]:

1) before taking decisions one must clearly formulate the ultimate goals and the criteria to assess the expected result;

2) the problem should be considered as a whole, i.e. as an integrated system, and reveal all the consequences and the relationships of each particular solution;

3) it is necessary to identify and analyze the possible alternative ways to achieve the goals; the goals of the separate subsystems should not contradict the goals of the whole system.

According to [5], “the main and most valuable result of the system analysis is not its quantified solution to the problem, but rather an improved understanding of this problem and the essence of different ways of solution”.

The basis of the system analysis is system approach in which any object considered as a system [6]. Zaitsev O. S. defines a system as follows [6]: “the system is the great number of elements in these relationships and connections with each other, which give it the integrity and unity”. As elements of the system are the objects, substances, properties, features, notions, laws, etc., that is any material and abstract character objects.

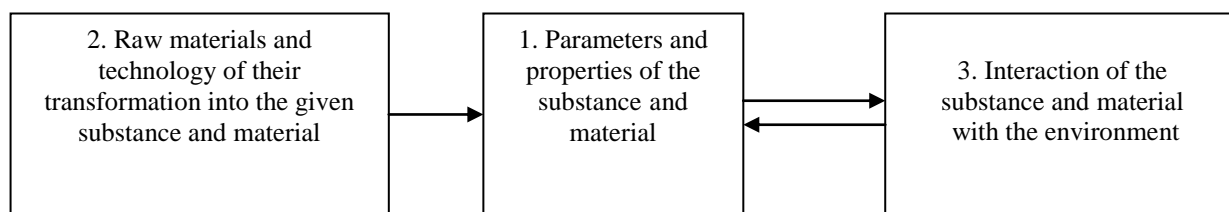


Fig.1. Block diagram of the representation of the characteristics of the substance and material from the position of system analysis

The first block includes the parameters, properties, and other information that characterize any substance (material): composition and parameters characterizing it; the type and parameters of the structure; physical, chemical, biological, and technological properties; the surface state of the glass and others. The second block contains the factors that influence the obtaining of the substance (raw materials and the technology of their transformation into the given substance etc.). The third block characterizes the interaction of the substance with the environment, otherwise said with other substances. It includes the operating conditions of the substance, the influence of the environment on the properties of the substance, and so on.

In terms of system analysis, the thermal stability of glass is a system of correlated

The most difficult and responsible procedure in the system analysis is making a generalized model, which reflects all the factors and relations among them that may influence the decision-making process. [4]. Until present, there is no integrated approach to create such a model to represent factors characterizing the physical, chemical and technological properties of glassware.

1. The author has attempted to develop a common approach for the compilation of the characteristics of substances and materials. For this first stage, all the factors that characterize the substance and the material as the system are divided into three blocks (in other directions). Block-diagram of the preparation of the characteristics of the substances and the materials is shown in fig. 1.

factors. A specific model of factors for a given glass property is generated based on a generalized model of the three blocks of factors. The upper level of the factors that influence the thermal stability of industrial glassware corresponds to the block-diagram in fig. 1.

In its turn, each block includes several groups and subgroups of factors. Fig. 2 shows the groups, and Fig. 3 – the subgroups of factors of the central block “1. Parameters and properties of glass and glassware”.

We similarly characterized the groups and subgroups of factors, specified in block “2. Raw materials and technology of their transformation into glass” and “3. The interaction of glass with the environment”.

We shall present the groups of factors related to block “2. Raw materials and technology of their transformation into glass”.

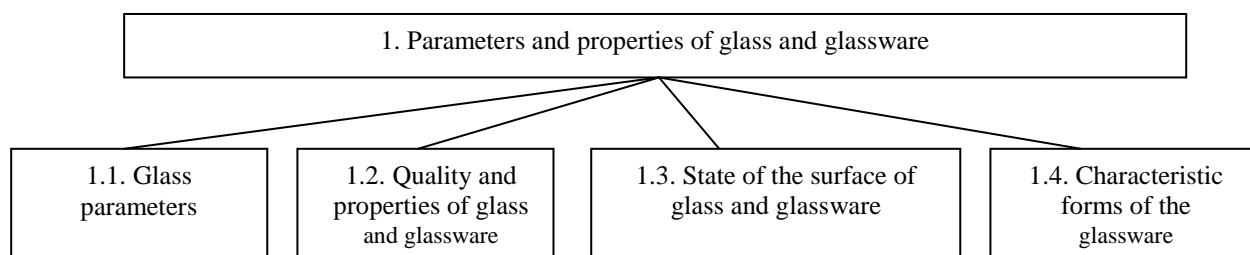


Fig. 2. Block-diagram of groups of factors related to block "1. Parameters and properties of glass and glassware"

- 2.1. Raw materials and their preparation.
- 2.2. Preparation of batch and its characteristic.
- 2.3. Molten glass and conditions of its melting.
- 2.4. The methods and conditions of molding glassware.
- 2.5. Heat treatment of glassware.
- 2.6. Finishing operations.

Groups of factors that are included in block "3. Interaction of glass with the environment":

- 3.1. Glass contact with the environment (gases, liquids, solids).
- 3.2. Temperature.
- 3.3. Pressure.
- 3.4. Physical fields.
- 3.5. Radiation and others.

Then, the factors related to the individual subgroups are presented. In some cases, the subgroups of factors consist of subsubgroups of factors. For example, the subgroup "Physical properties of glass" is divided into properties subsubgroups: general, optical, thermal, mechanical, hydro-physical, electrical, magnetic, acoustic, etc. Further, each subsubgroup is subdivided into separate properties. For example, the mechanical properties of glass include mechanical strength, hardness, elasticity, and flexibility. It should be noted that usually each separate property is determined by various methods.

There are close connections between the factors of one subsubgroup (subgroup, group, block), as well as between the factors of different subsubgroups (subgroups, groups, blocks). Thus, for example, the structure of glass surface layers (subgroup of factors 1.3.3) depends on the chemical composition of glass (subgroup of factors 1.1.1), on structural and physical properties of glass

(subgroup of factors 1.1.3), on the presence of all sorts of impurities in glass (subgroup of factors 1.2.4), on the production technology of glassware and on the conditions of its operation (blocks of factors 2 and 3), and others.

In the next stage, we determine the influence of each factor on the thermal stability of industrial glassware. For example, it has been experimentally found that in identical conditions the thermal resistance of glassware in equal amounts depends on its configuration.

Then, comes the most difficult and responsible stage: arranging of the factors according to the degree of their importance for the thermal stability of glassware. To this purpose, we experimentally identify the influence of each factor on the thermal stability of glassware. In cases where no experimental data is available, we take into consideration the qualitative evaluation of the influence of this factor on the thermal stability of glassware. It must be mentioned that there is not much information with reference to the influence of many factors on the thermal stability of industrial glassware.

Thus, the system analysis helps us to obtain **an integral representation** of the factors that influence the thermal stability of glassware (or another property of glass), of their relationship to each other and it enables us to arrange the factors according to the degree of their importance. This approach reveals the possibility to improve the thermal stability of industrial glassware and if necessary, to correct in due time the process of its manufacturing.

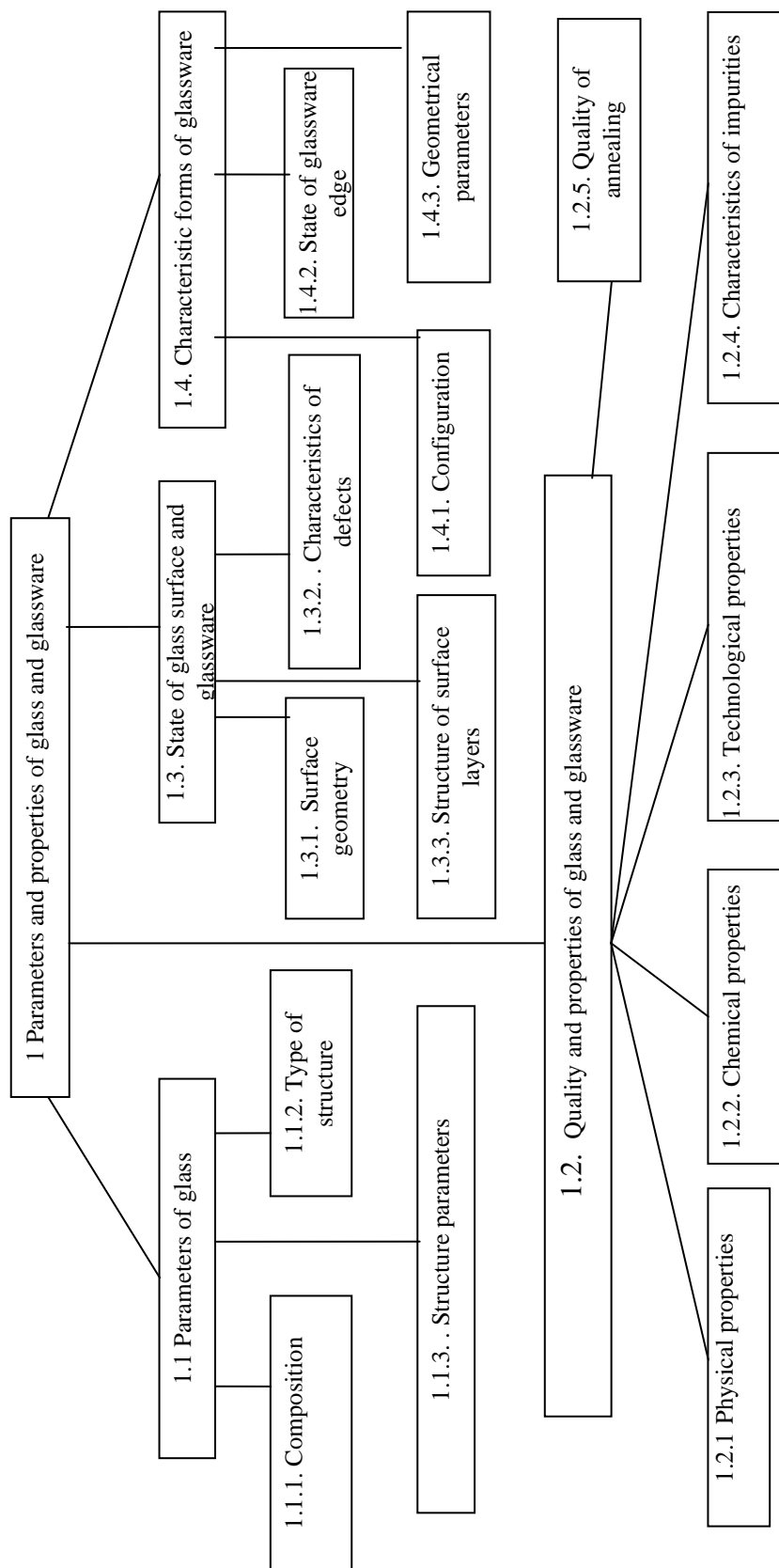


Fig. 3. Groups and subgroups of factors of block “1. Parameters and properties of glass and glassware”, influencing on the thermal stability of industrial glassware

CONCLUSIONS

A generalized model to reveal the factors that influence the physical, chemical and technological properties of industrial glassware has been developed for the first time. Blocks, groups and subgroups of factors that influence the thermal stability of industrial glassware are presented as an example of such an analysis.

There have been revealed reliable connections between the factors of one subsubgroup (subgroup, group, block), as well as between the factors of different subsubgroups (subgroups, groups, blocks).

The system analysis enables us to obtain **an integral representation** of the factors that influence the thermal stability of glassware (or another property of glass), their relationship to each other and it is possible to arrange the factors according to the degree of their importance.

BIBLIOGRAPHY

1. Дуброво С. К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. Москва, Ленинград: Наука, 1965. 108 с.
2. Бартенев Г. М. Механические свойства и тепловая обработка стекла. Москва: Госстройиздат, 1960. 166 с.
3. Бутаев, А. М. Прочность стекла. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
4. Бреховских С. М. Основы функциональной системологии материальных объектов. Москва: Наука, 1986.
5. Мельникова Л. И., Шведова В. В. Системный анализ при создании и освоении объектов техники. Москва: ВНИИПИ, 1991. 85 с.
6. Зайцев О. С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества: Учебное пособие для студентов нехимических специальностей университетов. Москва: Высшая школа, 1983. 248 с.

Prezentat la redacție la 8 decembrie 2014

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ГАЗОВЫМИ СРЕДАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ

Ч. 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАБОТАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Михайлов В.В.¹, Перетятку П.В.^{2*}, Герцрикен Д.С.³, Мазанко В.Ф.³, Чао Шенжу⁴,
Чжан Цженю⁴, Миронов Д.В.⁵, Луценко Гр.В.⁶

¹Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, Молдова

²Бэлцкий Государственный Университет им. А.Руссо, г. Бэлць, Молдова

³Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, г.Киев, Украина

⁴Северо-западный политехнический университет, г. Сиань, провинция Шанкси, Китай

⁵Самарская государственная сельскохозяйственная академия, п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия

⁶Черкасский национальный университет им. Б.Хмельницкого, Черкассы, Украина

*e-mail: pereteatcupavel@yahoo.com

В работе представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия металлов и их сплавов с газовыми средами под действием искровых разрядов. Исходя из результатов физико-химического анализа, установлено, что на процесс введения в искровом разряде легирующих примесей в металлы и сплавы, находящиеся в различном структурно-фазовом состоянии, большое влияние оказывает газовая среда, в которой осуществляется обработка. Это необходимо учитывать, поскольку состав, а, следовательно, и свойства поверхностного слоя, как правило, отличаются от требуемых.

Ключевые слова: искровой разряд, металл, газовая среда, легирующий элемент.

În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale privind interacțiunea metalelor și aliajelor lor cu mediile gazoase sub acțiunea descărcărilor prin scînteii electrice. Pe baza rezultatelor analizei fizico-chimice s-a stabilit că asupra procesului de introducere la descărcarea prin scînteie a elementelor de aliere în metale și aliaje, care se află în stări structural-fazice diferite, influențează în mare măsură mediul gazos, în care se efectuează prelucrarea. Acest lucru trebuie luat în considerare deoarece conținutul și, respectiv, proprietățile stratului de suprafață, de obicei, diferă de cele necesare.

Cuvinte-cheie: descărcarea prin scînteii electrice, metal, mediul gazos, elementul de aliere.

This paper presents results of experimental investigations on the interaction of metals and their alloys with the gaseous media by the action of spark discharges. Based on the results of physico-chemical analysis, it was found that on the process of introduction at the spark discharge of alloying elements in metals and alloys, which are in different structural-phase state, the great influence has the gaseous medium in which the processing is performed. This should be considered because the composition and, consequently, the properties of the surface layer are usually different from the desired.

Keywords: spark discharge, metal, gaseous medium, alloying elements.

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от облучения металлов высокоэнергетическими ионными пучками, при действии на металлы плазмы электрических разрядов (тлеющий, дуговой, искровой разряды) в различных газовых средах, происходит не только имплантация ионов среды в приповерхностный слой на глубину проективного пробега, но и их дальнейшая миграция в глубь металла [1-10]. Этот эффект приводит к изменению фазового

состава на поверхности материала и на значительных глубинах [2-10], структуры и свойств металлических изделий [3,4,6,8]. Однако до сих пор изучению нежелательных последствий попадания вещества атмосферы в металл не уделялось достаточного внимания. Поэтому представлялось целесообразным рассмотреть взаимодействие металла с атомами и молекулами воздушной или нейтральных сред при электроискровой обработке, так как при введении легирующих примесей в металлы

искровыми разрядами процесс обработки проводится на воздухе или в нейтральной среде. В настоящее время проводятся подобные исследования, иногда целенаправленно, а в ряде случаев попутно к основному направлению работ, и уже получены определенные результаты [8-22]. Данная работа является обобщением полученных ранее и оригинальных научных результатов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

2.1. МАТЕРИАЛЫ

Эксперименты проводили на предварительно отожженных в течение 1 часа металлах: монокристаллическом молибдене (99,999 % Mo) (2173 K), высокочистой меди (99.99995 % Cu) (1073 K), электролитическом никеле (99,99 % Ni), α -титане и титановом сплаве BT-20, техническом железе (99.8 % Fe) и сталях 3, 20, 45 (1573 K), сплавах меди с 10 – 30%Ni и гомогенном сплаве железа с 30%Ni в γ -состоянии (ГЦК-решетка). Образцы имели форму параллелепипеда 10x10x5 мм. Рабочая поверхность (10x10 мм) готовилась таким образом, чтобы определенная по профилографу величина микронеровностей была меньше 0,05 мкм. После электрополировки поверхности всех металлов кроме молибдена протравливались для выявления зеренной структуры. Для меди использовали травитель следующего состава: 100 мл 3%-ной перекиси водорода H_2O_2 , 5 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 , дистиллированная вода доливается до 1 л. Травление производилось в течение 60 – 90 с при комнатной температуре. Для травления железа применяли 5%-ный водный или спиртовой раствор азотной кислоты HNO_3 . Время травления составляло 60 – 90 с.

Для химического травления титана применяли травитель следующего состава: плавиковая кислота HF – 80 мл и HNO_3 – 140 мл на 1 л дистиллированной воды, в течение 20 с при комнатной температуре. Для никеля применяли травитель следующего состава: азотная кислота – 2250 мл, серная кислота – 1500 мл,

хлористый натрий – 30 г, вода – 1000 мл. Температура раствора – 20°C, время обработки – 5 – 10 с.

Электроискровая обработка металлов осуществлялась в различных средах во влажном воздухе; в воздухе, содержащем небольшие добавки углекислого газа, меченого по углероду ^{14}C ; водяных паров, содержащих тритий 3H , или радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr ; в среде углекислого газа CO_2 и $^{14}CO_2$, очищенного азота, аргона и аргона с добавками радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr .

При работе с радиоактивными изотопами, содержащимися в атмосфере, эксперименты проводились в закрытых камерах. Аноды для электроискрового легирования изготавливались из металлов той же чистоты, сплавов того же и другого состава и пиролитического графита.

Также для экспериментов, проводимых на многофазных системах, применялся анод, состоящий из многокомпонентного никель-хромового сплава ВЖЛ (60%Ni, 20%Cr, 10%Fe, 5%Mo, 2,5%Ti, 1,4%Al, 0,5%Mn, 0,5%Si, 0,07%C, 0,02%P, 0,01%S) и представляющий собой твердый раствор внедрения и замещения на основе никеля с ГЦК решеткой.

Для некоторых исследований аноды содержали радиоактивные и стабильные изотопы ^{44}Ti , ^{57}Fe , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{67}Cu , ^{99}Mo , ^{14}C .

Для нанесения на железный анод, состоящий из атомов ^{56}Fe , гальванического железного покрытия: радиоактивного (^{55}Fe) или стабильного изотопа (^{57}Fe) – использовали электролит такого состава: 500 мг/мл $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 250 мг/мл $NaCl$, 3 мг/мл HCl , 2 – 3 капли насыщенного раствора $FeCl_3$, меченого соответствующим изотопом (^{55}Fe или ^{57}Fe).

Радиоактивность электролита с атомами ^{55}Fe не превышала 10 мКи. Никелирование осуществляли в слабокислом электролите следующего состава: сернокислый никель $NiSO_4$ – 140 г, сернокислый натрий Na_2SO_4 – 50 г, сернокислый магний $MgSO_4$ – 30 г,

поваренная соль NaCl - 5 г, борная кислота H_3BO_3 - 20 г, вода - 1000 г. Температура электролита – 18 - 25°C, плотность тока - 0,8-1 А/дм².

Поскольку качество покрытия во многом зависит от кислотности электролита (рН), то ее доводят до рН 4-5 добавлением небольшого количества (капель) водного раствора аммиака. Слой никеля толщиной до 1 мкм при плотности тока 0,15 А/дм² оседает за 20 мин, а при 0,1 А/дм² - за 30 мин.

Радиоактивный изотоп ⁶³Ni вливали в готовый электролит в виде нескольких капель меченого по никелю NiSO₄. Для нанесения медного покрытия применяли электролит следующего состава: сернокислая медь (медный купорос – CuSO₄, в том числе и меченый по меди ⁶⁷Cu) - 200 г, концентрированная серная кислота H₂SO₄ - 30-50 г, вода - 1000 г. Температура электролита - 18- 25°C, плотность тока - 1-2 А/дм². Длительность нанесения слоя – не более 1 - 2 мин.

Для нанесения никель-фосфорного покрытия толщиной от 10 до 40 мкм на титан применялись последовательно химическое обезжиривание поверхности титана, сушка, пескоструйная обработка электрокорундом № 10, гибридная обработка в смеси HCl и H₂SO₄ в соотношении 1:1. После этого производилось химическое никелирование при $T = 87 - 92^\circ\text{C}$ в течение 2 – 3 часов в растворе следующего состава: 20 – 30 г/л NiSO₄, 20 – 25 г/л гипофосфита натрия NaHPO₂, 20 – 25 г/л аминокислоты (глицина) NH₂-CH₂-COOH, 14-17 г/л уксуснокислого натрия CH₃-COONa, 0,002 – 0,003 мг/л этилмочевина C₃H₈N₂O. Полученное покрытие состояло из пересыщенного раствора фосфора в никеле, а после отжига в течение 1 часа при 300-350°C возникали 2 фазы: твердый раствор фосфора в никеле (ГЦК-решетка) и ~ 15% высокодисперсного (менее 0,05

мкм) фосфида никеля Ni₃P с тетрагональной симметрией.

Диффузионная зона между покрытием и подложкой при столь низких температурах и малых временах составляла сотые доли микрона.

Для введения в железный анод радиоактивного углерода ¹⁴C применялась цементация в твердом (порошкообразном) карбюризаторе Ba¹⁴CO₃ при 1273 К в течение 1 часа. Радиоактивность на поверхности науглероженного железного анода составляла свыше 1 мКи.

Приповерхностный слой насыщенного углеродом железа толщиной ~ 10 мкм состоял из твердого раствора углерода в α-железе и карбида железа Fe₃C примерно в равных количествах. В тех же условиях (температура отжига - 1273 К, длительность отжига - 1 час, карбюризатор BaCO₃, но без меченых атомов углерода) проводили насыщение железа стабильным углеродом. Радиоактивный изотоп азота ¹³N получали непосредственно в образце по ядерной реакции $^{14}\text{N} + ^0_1\text{n} \rightarrow ^{13}\text{N} + ^1_0\text{n}$.

Активация осуществлялась путем облучения нейтронами атомов стабильного азота ¹⁴N, находящихся в образце после их введения в образец искровыми разрядами в среде азота. Аналогичным образом проводилась активация атомов аргона, введенных в образец искровыми разрядами в среде стабильного аргона ⁴⁰Ar. Реакция получения меченых атомов аргона ⁴¹Ar из стабильного аргона была следующей: $^{40}\text{Ar} + ^0_1\text{n} = ^{41}\text{Ar} + \gamma$.

В каждом эксперименте, проводимом с помощью радиоактивных изотопов, применялся только один вид изотопа, включая активированные в реакторе изотопы азота или аргона. Характеристики применяемых радиоактивных веществ [23,24] указаны в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики используемых в работе р/а изотопов

Изотоп	Тип распада	Период полураспада	Энергия β -частиц, γ -квантов и характеристического рентгеновского излучения, кэВ
^3T	β^- (электроны)	12 лет	10 (β)
^{13}N	β^+ (позитроны)	10 мин	1500 (β)
^{14}C	β^-	5 000 лет	150 (β)
^{41}Ar	β^- , γ	110 мин	2500 (β), 1500 (γ)
^{44}Ti	ϵ (электронный захват)*	60 лет	75,3 (X-rays)
^{55}Fe	ϵ	3 года	52 (X-rays)
^{63}Ni	β^-	125 лет	65 (β)
^{67}Cu	β^-	2,2 суток	189 (β)
^{85}Kr	β^- , γ	10 лет	680 (β), 517 (γ)
^{99}Mo	β^-	2,8 суток	1230 (β)

* захват атомным ядром электрона, как правило, с 1S (K) или 2S (L) уровня электронной оболочки атома, что приводит к испусканию атомом характеристического рентгеновского излучения элемента, образующегося после электронного захвата.

2.2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку [25], состоящую из генератора импульсных токов и блока нагрузений (рис. 1). Принцип ее действия основан на генерировании электроискровых разрядов между двумя электродами (катодом - обрабатываемое изделие и анодом - материал, предназначенный для легирования обрабатываемой поверхности) при подаче на них напряжения с генератора.

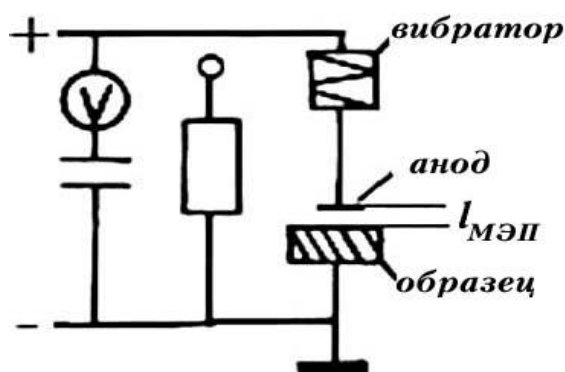


Рис. 1. Схема установки для обработки искровыми разрядами

Энергия искрового разряда изменялась в интервале $W \sim 0,9-6,4$ Дж. Частота следования разрядных импульсов

$\nu > 60$ Гц. Длительность импульса τ_i составляла 200 мкс. В экспериментах применяли как традиционный (контактный) метод, так и бесконтактный метод легирования, при котором варьировалась величина межэлектродного промежутка МЭП l от 0,5 до 2 мм. Эксперименты проводили в специальной камере, куда помещали соответствующие среды.

Исследования атомной диффузии, особенностей локализации проникающих атомов и изменения фазового состава на поверхности обработанных металлов и в переходной зоне между покрытием и матрицей изучали с помощью комплекса стандартных методов, базирующихся на различных принципах [26-42],

Это позволило не только обеспечить достоверность полученных результатов, но и выявить разнообразную информацию о процессах фазообразования, которую невозможно получить путем применения какого-либо одного метода. Так, с помощью одних методов выявляется сам процесс перемещения атомов и образования новых фаз, с помощью других определяются их кристаллическая структура и морфология, третьи методы устанавливают их химический состав, четвертые показывают особенности их локализации.

Для определения формы концентрационного профиля

проникающих атомов применялись различные методы исследования, в первую очередь, связанные с использованием радиоактивных изотопов [26-35].

С помощью радиоактивных индикаторов изучали процесс перераспределения атомов и получали концентрационную кривую распределения изотопа по глубине. Для этого применяли метод снятия слоев через 0,5 - 0,7 мкм, когда после снятия слоя материала определяли интегральную радиоактивность оставшейся части образца (метод Грузина [26]).

Другим методом, применяемым для больших глубин проникновения, была макроавтордиография [27].

Для изучения структурных, концентрационных и химических неоднородностей, возникающих как в поверхностных, так и находящихся в объеме металла слоях, применялись известные методы микроавтордиографии [28-30] и электронномикроскопической автордиографии, в том числе и активационной автордиографии [31-35].

Распределение проникающих атомов в покрытии и массивном материале проводили также методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на масс-спектрометрическом микроскане [36].

Применяли также и другие методы определения формы концентрационного профиля – микро рентгеноспектральный [37] с помощью установки “Камека”, металлографический (при увеличении 500 - 2000), послойный рентгеноструктурный с шагом ~ 15 мкм (при использовании K -излучения хрома: $\lambda_{\alpha_1} = 0,22896$ нм, $\lambda_{\alpha_2} = 0,22935$ нм, $\lambda_{\beta_1} = 0,20848$ нм) с точностью определения межплоскостных расстояний и периодов решеток не ниже 0,00003 нм [38] и микродюрометрический анализы.

Для определения фазового состава использовали методы мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах [39], Оже-электронного анализа [40], растровой сканирующей электронной микроскопии [41].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенные на медных образцах эксперименты показали, что, как и при обработке в условиях тлеющего разряда, горящего в среде метана [43], электроискровое легирование без нагрева в этой среде также способствует проникновению атомов углерода в медь (рис. 2).

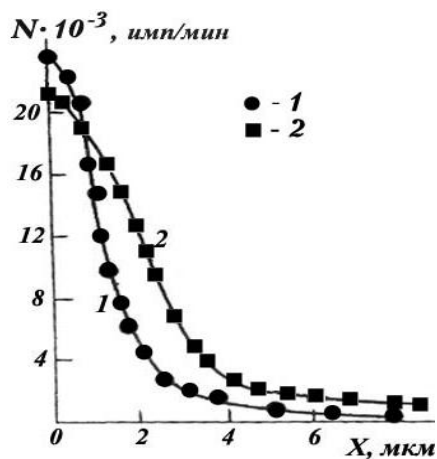


Рис. 2. Распределение углерода ^{14}C в меди при ЭИЛ в среде метана $^{14}\text{C}\text{H}_4$ медным (1) и содержащим ^{14}C угольным электродом (2), $W = 3,4$ Дж, $\tau_i = 200$ мкс, контактная обработка

Причем наличие двух источников ионизированного углерода: из среды и из распыляемого электрода, приводит к большей концентрации проникающих атомов (кривая 2), чем при внедрении атомов только из среды (кривая 1). Проникновение меченых атомов меди из предварительно нанесенного на образец покрытия или из материала анода, содержащего атомы ^{67}Cu , под действием искровых разрядов происходит на одинаковую глубину, составляющую порядка 20 мкм, причем концентрационный профиль, начиная от 3-4 мкм описывается экспоненциальной зависимостью от квадрата глубины проникновения. Отметим, однако, что диффузия в медь атомов железа ^{55}Fe (из железного электрода) в данных условиях нагружения, но в среде метана без меченых атомов углерода, происходит на гораздо большую глубину – до 30 мкм.

Исследование фазового состава диффузионной зоны показало, что при

обеих схемах введения углерода в медь образуется не механическая смесь углерода и меди, а твердый раствор, причем параметр решетки меди заметно уменьшается (с 0,3615 до 0,3609 нм). Следовательно можно предположить, что часть атомов углерода замещает атомы меди в узлах решетки, хотя различия в атомных радиусах меди и углерода превышает 15 %. Изотермический отжиг при 973 К в течение 1 ч приводит к распаду метастабильного раствора, выходу атомов углерода из объема к поверхности и образованию на поверхности тонкого (~ 0,1 мкм) графитного слоя с гексагональной симметрией, причем параметры решетки a и c совпадают с данными, помещенными в справочнике [38]. Параметр решетки меди возвращается к исходному значению, а на автордиограммах-репликах (после снятия слоя графита) даже при длительных экспозициях отсутствуют восстановленные кристаллы AgBr.

При одновременном проникновении в медь углерода из среды (CO_2) и железа из электрода также образуется метастабильный раствор, который при нагреве распадается с выходом углерода и образованием дисперсных скоплений железа в диффузионной зоне. Рассмотрим эти результаты.

На рентгенограммах насыщенных железом и углеродом медных образцов, снятых в хромовом K_α излучении, присутствуют линии твердого раствора углерода и железа в меди ($\kappa\text{-Cu}$), уширенные линии твердого раствора меди и углерода в железе ($\alpha\text{-Fe}$) с интенсивностью в 3 - 4 раз меньшей, чем у отражений от кристаллографических плоскостей меди, слабо отличающиеся от фона 2 линии гексагонального графита (H9 по классификации [38]) и несколько линий орторомбического цементита Fe_3C , причем преимущественно на малых углах, где фон минимален (таблица 2).

Таблица 2

Фазовый состав покрытия, переходной зоны и матрицы, снятых в хромовом K-излучении $\lambda_\alpha^{\text{Cr}} = 0,22909$ нм,

$$\lambda_\beta^{\text{Cr}} = 0,20848 \text{ нм}$$

$2\theta^0$	d , нм	λ	(h k l)	I , %	Фаза
39.6	0.3380	α	012	5	C (графит)
57.5	0.2380	α	021	8	Fe_3C
60.8	0.2261	α	200	5	Fe_3C
62.3	0.2213	α	120	5	Fe_3C
64.617	0.19502	β	111	9	$\kappa\text{-Cu}$
65.0	0.2132	α	110	12	$\alpha\text{-Fe}$
66.0	0.2104	α	121	6	Fe_3C
67.4	0.2065	α	013	5	Fe_3C
69.8	0.2001	α	103	10	Fe_3C
71.931	0.19503	α	111	100	$\kappa\text{-Cu}$
76.321	0.16871	β	200	4	$\kappa\text{-Cu}$
85.522	0.16871	α	200	50	$\kappa\text{-Cu}$
93.3	0.1575	α	200	8	$\alpha\text{-Fe}$
121.815	0.11930	β	220	6	$\kappa\text{-Cu}$
137.0	0.1231	α	211	9	$\alpha\text{-Fe}$
138.0	0.1227	α	022	1	C
147.571	0.11929	α	220	70	$\kappa\text{-Cu}$

Отметим, что тетрагональность мартенсита, образующегося в железе при растворении углерода, настолько мала, что дублиеты рентгеновских отражений не расщепляются, а образуют размытые линии. Расчет содержания углерода в

растворе по ширине линии α -железа (110) - (011) [42] дает значение ~ 0,5%.

Расчет параметров кристаллических решеток образовавшихся фаз a показал, что взаимное растворение способствует их значительному изменению. Так, в результате растворения углерода и железа

в меди значение a_{Cu} уменьшилось на 0,0225 нм и составило 0,33741 нм. Отметим, что в стационарных условиях при комнатной температуре взаимная растворимость железа и меди чрезвычайно мала ($<10^{-6}\%$ ат.) [44]. В железе растворение углерода и меди привело к росту параметра решетки. Значение a_{Fe} возросло на 0,0075 нм и составило 0,3015 нм. При этом в железе образовался сложный твердый раствор – атомы меди находятся в узлах решетки, замещая атомы железа, а атомы углерода находятся в тетраэдрических и октаэдрических порах, т.е. в междоузельных позициях. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в меди растворилось до 30 % железа, а в железе – свыше 10 % меди. Следовательно, можно предположить, что в массивном материале растворение происходит более интенсивно, чем в формирующемся покрытии. Возможно, однако, что столь сильное различие в количестве растворенного вещества в меди и железе связано с влиянием углерода, точнее, с некоторым разрыхлением решетки меди при растворении в ней атомов углерода по типу замещения, в то время как в железе углерод образует твердый раствор внедрения.

После отжига (973 К, 1 час) параметры кристаллических решеток меди и железа возвращаются к исходным значениям, поскольку метастабильные растворы распадаются. Однако форма рентгеновских рефлексов является различной: наблюдаются тонкие линии меди и уширенные линии железа, что, по видимому связано с высокой дисперсностью выделений железа. Значение полуширины B линии (111) меди не превышает $1,7 \cdot 10^{-3}$ рад, а величина B для отражения от плоскости (110) железа составляет $3,6 \cdot 10^{-3}$ рад. Перед отжигом, т.е. после действия искровых разрядов B_{Cu} составляло $1,9 \cdot 10^{-3}$ рад, B_{Fe} было равно $2,7 \cdot 10^{-3}$ рад. После отжига интенсивность линий железа возрастает в 2,5 раза, поскольку увеличивается его количество. Также увеличивается интенсивность (в 1,3 – 1,6 раз) отражений от цементита и

графита, но значения межплоскостных расстояний d не изменяются. Следовательно, происходит только рост этих фаз без изменения их состава. Новые фазы в диффузионной зоне, матрице и покрытии не появляются.

При электроискровом легировании меди железом на воздухе ($W = 0,9$ Дж, $\tau_I = 200$ мкс, $t_{обработки} = 1$ мин/см²) поверхностный слой образца толщиной до 30 мкм, т.е. собственно покрытие и переходная зона между покрытием и подложкой представляет собой твердый раствор меди, азота, кислорода, углерода, аргона в железе, раствор вышеуказанных элементов в меди и упорядоченный нитрид железа Fe₄N (γ^I -фаза). Эта фаза сохраняет симметрию, свойственную образованию в равновесных условиях, и характеризуется гранцентрированной кубической решеткой, однако ее параметр равен 0,3811 нм, что значительно превышает равновесные условия $a_{max} = 0,3801$ нм [Ко]. Поскольку экспериментально доказано, что сохранилось упорядочение в твердом растворе γ^I -фазы, то превышение параметра решетки по сравнению с литературными данными, связано, скорее всего, не с избытком азота, а с проникновением в формирующееся покрытие атомов меди. Состав покрытия представлен ниже:

Элемент	Fe	Cu	N	O	Ar	C	Пары H ₂ O
C, % ат.	51	25	13	10	≤ 1	следы	следы

В отличие от азота атомы кислорода, проникшие в металл из среды, находятся только в твердом растворе и не связаны в окислы или гидроокислы согласно данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Исследование взаимодействия меди с железным покрытием на воздухе при электроискровой обработке по более жестким режимам показало, что приповерхностный слой ~ 40 мкм представляет собой твердый раствор железо-медь, содержащий 57% ат. Fe и 32% ат. меди (рис. 3).

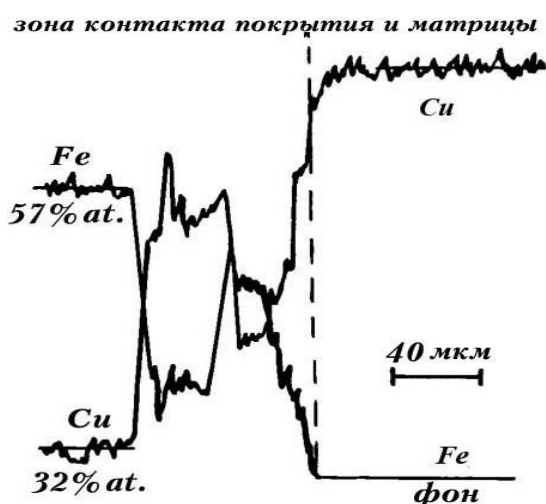


Рис. 3. Концентрационные кривые распределения Fe и Cu в покрытии при ЭИЛ меди железом ($W = 3,4$ Дж, $\tau_1 = 200$ мкс, $t_{\text{обработки}} = 1$ мин.)

Кроме того покрытие содержит до 11% ат. кислорода, не связанного в окислы железа. Поскольку в решетке твердого раствора замещения железо-медь не может раствориться столь значительное количество кислорода, то, по-видимому, кислород играет основную роль в формировании аморфной фазы, так как на мессбауэровских спектрах ни оксиды, ни гидроксиды железа обнаружены не были. Однако более вероятным представляется одновременное образование аморфизированных фаз и шпинелей типа $(\text{Fe}_6\text{Cu}_3\text{O}_4)_4$. В стационарных условиях появления подобных фаз не наблюдалось.

В отличие от растворения в меди углерода, при введении в медь атомов аргона (медный анод, среда – аргон или аргон с добавками радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr) параметр решетки твердого раствора инертного газа в меди увеличивается. При параметрах обработки: $W = 6,4$ Дж, $\tau_i = 200$ мкс, $n_i = 5 \cdot 10^4$ значение a в приповерхностном слое до 15 мкм (примерная область получения информации при использовании K_α -излучения хрома) достигает 0,3620 нм, глубина проникновения, определяемая по диффузии меченых атомов криптона, составляет 25 мкм. Однако на поверхности или, точнее, в слое ~ 2 мкм, согласно данным электронномикроскопической автордиографии, атомов криптона практически нет, что, по-видимому, связано с выходом газа из-за высокой

температурой на поверхности. То есть при каждом разряде происходит внедрение атомов в медь, диффузия в глубь меди и небольшая термодесорбция с поверхности. Отметим, что при обработке в тлеющем разряде такие концентрации растворенных атомов и глубины проникновения достигаются при гораздо больших энергиях бомбардирующих ионов и большей длительности воздействия [43].

При переходе от меди к твердому раствору никеля в меди было обнаружено, что при вышеуказанных параметрах обработки с ростом содержания никеля от 10 до 30 мкм с шагом 10 мкм глубина проникновения аргона и криптона уменьшается до ~ 20 , ~ 16 и ~ 13 мкм. При этом различия в подвижности атомов обоих элементов не обнаружены. Отметим, что увеличение концентрации растворенного никеля в меди при обработке в тлеющем разряде оказывает более сильное действие на замедление процесса переноса инертных газов [43].

Непосредственное действие искровых разрядов (без зазора между электродами) ($W = 3,4$ Дж, $\tau_i = 200$ мкс, $l_{\text{МЭП}} = 0$, удельное время обработки $t = 1$ минута / см^2) на медный образец (анод также из меди) осуществляемое на воздухе, способствует увеличению параметра решетки меди на 0,00052 нм.

При этом образуется сложный раствор внедрения. Отметим, что симметрия кристалла меди не изменяется, и какие-либо фазы кроме твердого раствора отсутствуют. Эти результаты несколько отличаются от полученных на том же оборудовании авторами [45] при аналогичном действии на медь искровых разрядов на воздухе. Так, в работе [45] было получены меньший прирост параметра решетки меди ($\Delta a = 0,0004$ нм) и следы неопределенной фазы. Возможно, это связано как с меньшей энергией разряда (1 Дж), что способствует меньшему проникновению атомов азота и кислорода в металл [46], так и применением никелевого анода.

Действительно, размер атомов никеля меньше, чем атомов меди, поэтому их растворение снижает величину

прироста Δa , происходящего при одновременном проникновении в медь атомов никеля и легких элементов (азота, кислорода).

Кроме того, неидентифицированные рефлекссы на рентгенограммах, полученных в работе [45], могут быть отражениями от соединения на основе никеля.

Учитывая различия, вносимые в процесс взаимодействия меди с легкими элементами растворением и диффузией никеля, а также наличие в воздухе помимо азота и кислорода, водяных паров, углекислого газа, аргона и др., видим, что полученные в настоящей работе результаты указывают на возможность введения в медь атомов практически любых неметаллов и в большом количестве.

Для того, чтобы рассмотреть взаимодействие меди непосредственно с азотом эксперименты проводили в среде очищенного азота с использованием медного анода. В этом случае параметр решетки меди также резко изменялся и возрастал от 0,00042 до 0,00056 нм при увеличении W от 0,9 до 6,4 Дж ($\tau_i = 200$ мкс, удельное время обработки 1 минута / см²).

Отметим, что сравнение величины параметра решетки меди при обработке в среде азота и на воздухе, показывает, что проникновение атомов азота приводит к большему изменению значения Δa , чем проникновение атомов и молекул остальных компонент воздуха.

Изучение методом ВИМС формы концентрационного профиля распределения азота в меди в данных условиях обработки методом ВИМС показало, что вблизи поверхности формирующегося покрытия возникает максимум концентрации азота, отстоящий от поверхности на $\sim 250 - 300$ нм (рис. 4).

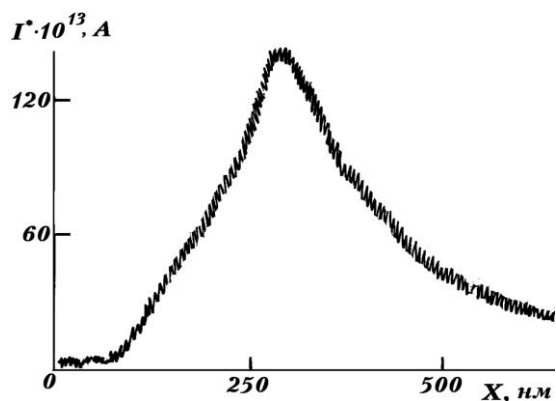


Рис. 4. Изменение концентрации азота (тока вторичных ионов азота) в меди по глубине проникновения, 3,4 Дж, 200 мс, 1 мин/см²

После максимума концентрация азота в меди спадает с глубиной по экспоненциальному закону. Следовательно, можно предположить, что подобно тому, что наблюдается при бомбардировке ионами, нерастворимыми в металле в равновесных условиях (азота и углерода в меди, гелия и аргона в алюминии, криптона и ксенона в железе и т.п.) в тлеющем разряде [43,46], сначала формируется пересыщенный слой твердого раствора азота в меди, а затем диффузия атомов азота в медь идет из этого слоя. Отжиг меди, насыщенной как азотом, так и компонентами атмосферы, при 973 К в течение 1 ч приводит к прежнему уровню значения a , равного 0,36143 нм. То есть можно предположить, что азот и кислород подобно углероду образуют твердый раствор, распадающийся при нагреве. То есть, возможно ввести в медь нерастворимые в равновесных условиях вещества и создать их твердый раствор в меди, но при нагреве обязательно происходит распад твердого раствора, образовавшегося при электроискровой обработке.

Рассмотрим взаимодействие железа с газами воздуха при обработке искровыми разрядами (рис. 5, 6). Из рассмотрения микроавтордиограммы, представленной на рис. 5 а, видно, что попадание атомов водорода (третия) из водяных паров в железо приводит к образованию на его поверхности скоплений фазы, локализованной преимущественно вблизи границ зерен.

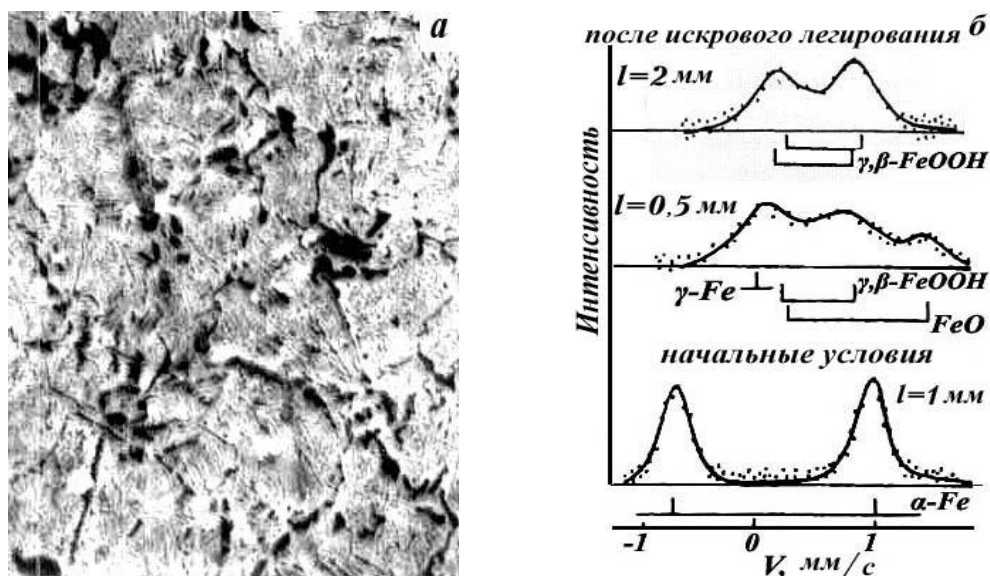


Рис. 5. Распределение атомов ^3H в железе после контактной обработки с энергией $W = 4,5$ Дж (a – микроавтордиограмма, $\times 500$) и фазовый состав железа после бесконтактной обработки искровыми разрядами ($W = 4,5$ Дж) и в исходном состоянии (b – мессбауэровские спектры образцов, ^{57}Fe)

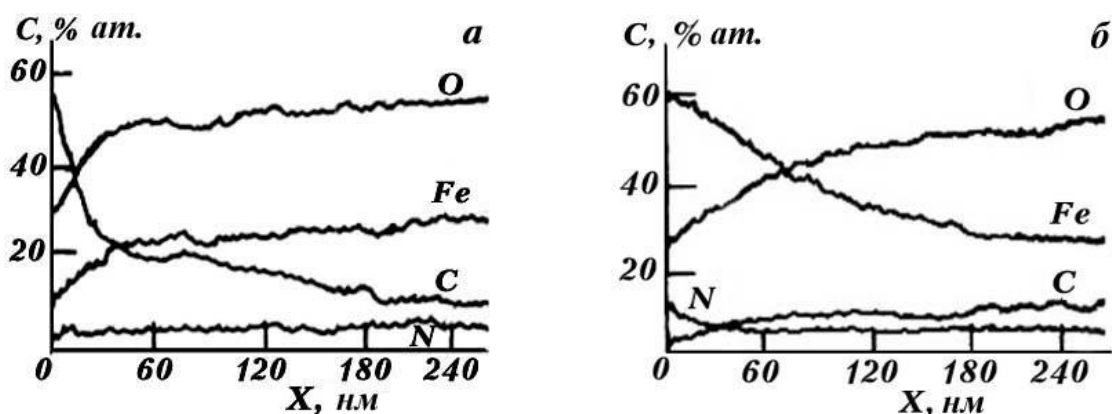


Рис. 6. Распределение различных элементов в железе, $W = 4,5$ Дж, железный анод, $l_{\text{МЭП}} = 0,5$ (a), 2 мм (b), Оже-спектроскопия

Причем автордиографическая картина поверхности, то есть распределение атомов меченого водорода практически одинаковы при контактном и бесконтактном способах обработки. Можно было предположить, что в данных условиях обработки возникает гидрид железа. Однако согласно данным мессбауэровской спектроскопии, этой фазой является гидроксид трехвалентного железа, который образуется при контактном и бесконтактном способе обработки.

Как показывают мессбауэровские спектры (рис. 5 б), фазовый состав поверхности и глубины проникновения газов атмосферы зависят от величины МЭП. При значении $l_{\text{МЭП}} = 0,5$ мм на поверхности железа возникают высокодисперсные фазы оксида

двухвалентного железа FeO , твердого раствора углерода в железе с ГЦК-решеткой γ -Fe (из-за сверхвысокой скорости охлаждения – до 10^6 град/с не успевает пройти превращение из высокотемпературной γ -модификации в низкотемпературную α -модификацию), двух модификаций гидроксида трехвалентного железа FeOOH . Отметим, что содержание γ -фазы является достаточным для его выявления рентгеноструктурным методом. Наличие γ -фазы связано с переносом углерода с анода на катод в количестве, достаточном для ее формирования. В то же время при $l_{\text{МЭП}} = 2$ мм, как будет показано далее, γ -фаза отсутствует, что, по-видимому, связано с меньшей глубиной и, соответственно, меньшей концентрацией проникшего вещества. Так, глубины

проникновения атомов ^{14}C из $^{14}\text{CO}_2$ в первом случае составляют $X \sim 7 - 7,5$ мкм, а во втором - не больше 2 мкм.

Согласно данным Оже-спектрометрии, атомы N, O, C проникая в глубь железа (рис. 6), образуют различные концентрационные профили. Распределение железа, кислорода, углерода и азота в образце при $l = 0,5$ мм приведено на рис. 6 а, из которого видно, что углерод скапливается в поверхностном слое. Его концентрация быстро убывает с глубиной образца, а концентрация кислорода достигает значения 50 % ат. Столь высокая концентрация кислорода может быть достигнута при образовании гидроокисей в поверхностном слое образца. Кроме того, в поверхностном слое (до 300 нм) присутствует азот (до 5 - 6 % ат.). На поверхности железа и в тонком слое вблизи поверхности находится настолько значительное количество атомов углерода и кислорода в аустените, окислах и гидроокислах, а также азота (например, в слое ~ 20 нм содержание легких элементов доходит до 90 %), что происходит вытеснение атомов железа, ранее находившихся на поверхности, в глубь металла на расстояние порядка 60 нм. Интересно, что концентрация азота в железе вблизи поверхности почти на порядок ниже, чем кислорода и углерода. Можно предположить, что это связано с его гораздо более слабым взаимодействием с железом, подобно тому, что наблюдается в равновесных условиях.

При увеличении l до 2 мм основными компонентами поверхностного слоя являются железо и кислород, хотя присутствуют также углерод и азот (рис. 6 б). В этом случае концентрация кислорода достигает на поверхности 60 % ат. и заметно убывает на глубине образца, что может быть связано с образованием на поверхности гидроокислов, а в более глубоких слоях окислов железа в метастабильном состоянии, так как по рентгеноструктурным данным на поверхности образца отсутствует FeO (единственный парамагнитный окисел железа при комнатной температуре).

Поэтому можно сделать вывод о метастабильности тонких слоев Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , что известно из работы [47]. Не исключена возможность образования аморфных окислов железа [48]. Сложность мессбауэровских спектров (рис. 5 б) затрудняет их однозначную интерпретацию. Однако анализ основных особенностей позволяет сделать вывод о структуре полученного слоя, эффективная толщина h которого может быть определена из соотношения $h = k \cdot E / S \cdot l$,

где $E = \int_0^{\tau} U(t) \cdot I(t) dt$ - энергия,

выделенная в МЭП за единичный разряд, U , I - соответственно, напряжение на промежутке и ток разряда; τ - длительность импульса тока; S - площадь воздействия; l - величина МЭП; k - коэффициент пропорциональности, зависящий от теплофизических констант обрабатываемого материала.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при обработке искровыми разрядами происходит аномальное насыщение обрабатываемой поверхности кислородом, что может быть использовано в формировании поверхности, обладающей специальными свойствами. Кроме того, условия переноса материала с анода на катод критично к величине МЭП - при больших расстояниях происходит распыление легких компонент сплава анода, что позволяет целенаправленно формировать фазовый состав поверхностного слоя.

Для изучения проникновения в железо при искровом легировании атомов азота (без примесей), эксперименты проводили в среде очищенного азота и использовали анод из железа, содержащего радиоактивный изотоп ^{55}Fe . Атомы азота, образующие в процессе ЭИЛ $^{55}\text{Fe}_4\text{N}$, располагаются преимущественно вдоль границ зерен (рис. 7), а твердый раствор азота в железе и собственные меченые атомы железа находятся внутри зерен. Нитрид железа и твердый раствор азота в железе сохраняют свойственную образованию в равновесных условиях симметрию - ГЦК и ОЦК, соответственно.

Однако соотношение компонентов в нитриде несколько отличается от стехиометрического – вместо 1:4

наблюдается 1:3,8. Следовательно, формирование нитрида происходит с небольшим недостатком азота.

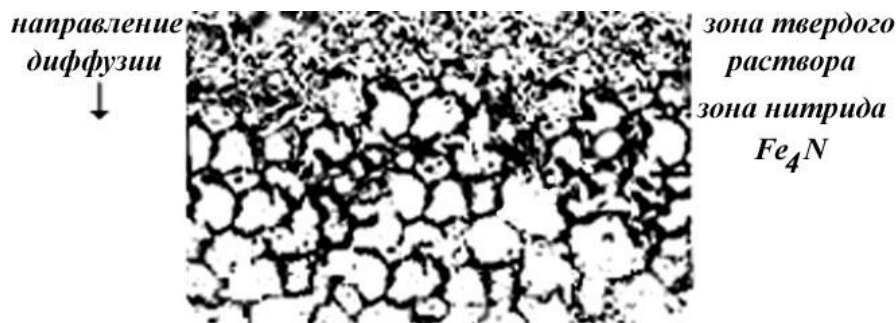


Рис. 7. Микроавторадиограмма железа, насыщенного стабильным азотом и изотопом ⁵⁵Fe в процессе легирования, $x = 500$, $W = 3,6$ Дж, $\tau_1 = 200$ мкс, $\tau = 30$ с, $l_{МЭП} = 0,5$ мм

Аналогичное распределение по границам зерен нитридных фаз Fe₄N с мечеными атомами азота показал активационный анализ (¹²N) (рис. 8). Однако в объеме зерен также присутствует значительное количество равномерно

распределенных атомов азота. Следовательно, внутри зерна располагается твердый раствор азот в железе, а нитриды железа находятся в металле вдоль границ зерен.

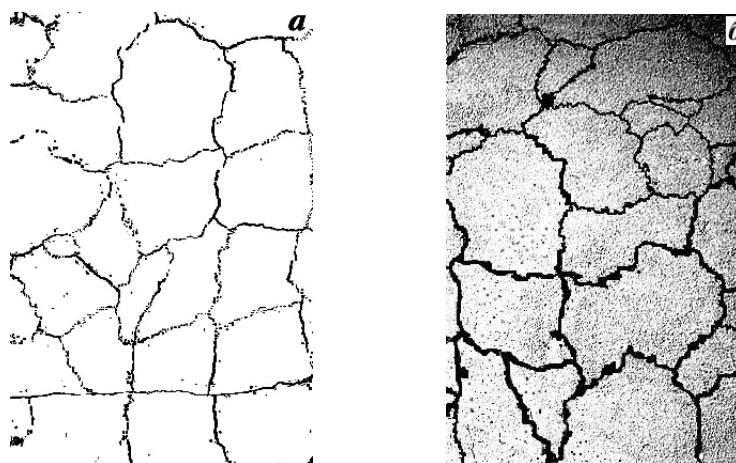


Рис. 8. Микроструктура (а) и микроавторадиограмма в излучении активированного азота ¹²N (б) железа, насыщенного азотом по режиму $W = 2,4$ Дж, $\tau_1 = 200$ мкс, $\tau = 30$ с, $l_{МЭП} = 2$ мм, $x = 2000$

Обработка наиболее распространенного в природе стабильного железа (т.е. содержащего до 97 – 98 % ⁵⁶Fe и 2 – 3 % ⁵⁷Fe) искровыми разрядами анодом из стабильного железа того же состава в среде меченого по углероду CO₂ и в среде стабильного углекислого газа с железным анодом, содержащим радиоактивный изотоп ¹⁴C, привела к одинаковым результатам. Авторадиограммы имели сходный характер (рис. 9). В обоих случаях имело место равномерное распределение меченых атомов внутри зерен и выделение фаз внедрения по границам зерен. Рентгеноструктурный анализ

легированного углеродом железа, полученного при использовании стабильных железа и углерода, показал, что на поверхности и в диффузионной зоне присутствуют высокодисперсное ГЦК-железо, цементит Fe₃C с недостатком углерода и пересыщенный твердый раствор углерода в ОЦК-железе (тетрагональный мартенсит). Отметим, что с увеличением энергии искрового разряда от 0,3 до 6,4 Дж выявляемые авторадиографически содержание аустенитной γ -фазы (¹⁴C), карбидов Fe₃C (¹⁴C) и глубина проникновения атомов углерода ¹⁴C увеличивается соответственно в 2 и 5 раз.

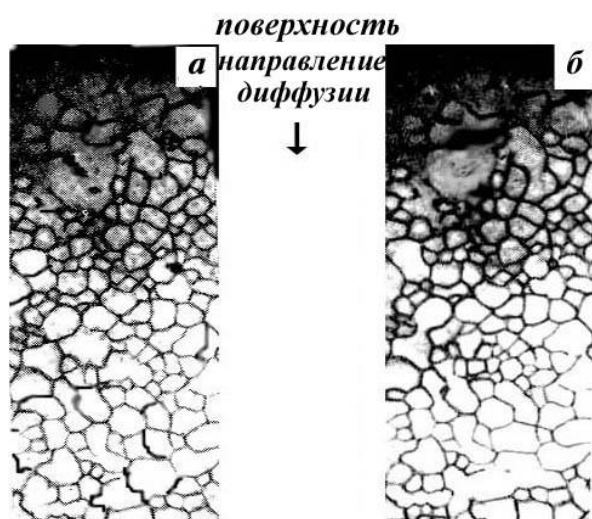


Рис. 9. Проникновение атомов углерода ^{14}C в железо из атмосферы (а) и из анода (б), $\times 500$, $W = 6,4$ Дж, $\tau_1 = 200$ мкс, $\tau = 2$ мин., $l_{\text{МЭП}} = 0,5$ мм

При введении в железо инертных газов (аргон и криптон) эксперименты проводили в среде аргона или аргона с добавками радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr . В первом случае использовалось стабильное железо и изотоп криптона ^{85}Kr , во втором – железный анод содержал небольшое количество радиоактивного изотопа железа ^{55}Fe , а в атмосфере был только стабильный аргон.

Авторадиографический и послойный радиометрический анализ показали, что как собственные атомы, так и атомы инертных газов проникают в глубь железа на макроскопические глубины (рис. 10).

Отметим, что вблизи поверхности атомы криптоны присутствуют в небольшом количестве, поскольку из-за повышения температуры при действии искровых разрядов происходит частичная термодесорбция.

Обращает на себя внимание тот факт, что авторадиограммы, полученные с помощью ^{85}Kr и ^{55}Fe , становятся практически одинаковыми, начиная с глубины ~ 10 мкм, поскольку атомы и криптона, и железа располагаются равномерно в плоскостях, параллельных поверхности.

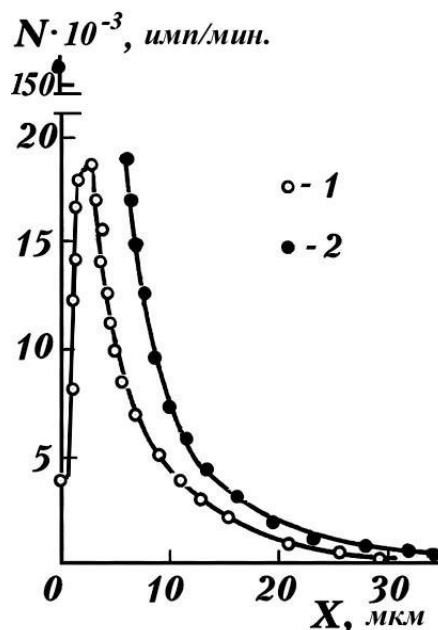


Рис. 10. Распределение в железе атомов криптона ^{85}Kr (из атмосферы) (1) и ^{55}Fe (из анода) (2), $W = 0,9$ Дж, $\tau_1 = 200$ мкс, $\tau = 1$ мин., $l_{\text{МЭП}} = 0,5$ мм.

То есть миграция обоих элементов происходит по объемному механизму, при этом возникает твердый раствор криптона в железе, распределенный преимущественно по объему зерен.

На меньшем удалении от поверхности вглубь железа и на самой поверхности распределение атомов инертного газа коренным образом отличается от распределения собственных атомов (рис. 11).

Так, атомы криптона скапливаются в образующихся в процессе обработки газонаполненных порах диаметром до 2 - 3 мкм, а атомы железа локализуются на стенках пор, на границах и в объеме зерен. Внутри зерен атомы криптона не обнаруживаются.

Те же закономерности наблюдаются на полученных активационным методом авторадиограммах железа, обрабатываемого железным анодом в среде аргона.

ЛИТЕРАТУРА

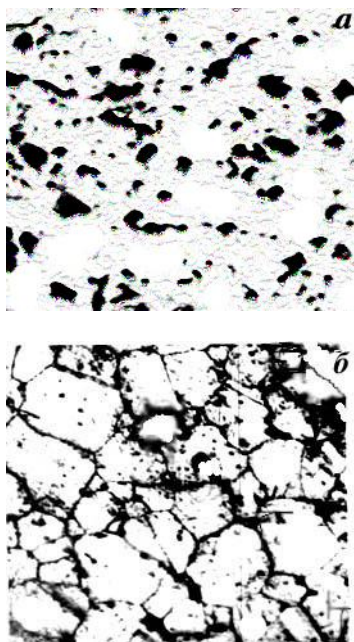


Рис. 11. Распределение в железе атомов криптона ^{85}Kr (а) и ^{55}Fe (б), $W = 0,9$ Дж, $\tau_i = 200$ мкс, $\tau = 1$ мин., $l_{\text{МЭП}} = 0,5$ мм, микроавтордиограммы сняты с плоскости, параллельной поверхности, на глубине 3 мкм, $\times 700$

Вблизи поверхности локализация атомов металла и инертного газа различна, а на глубинах ≤ 10 мкм атомы обоих элементов располагаются равномерно в объеме зерна (рис. 12).

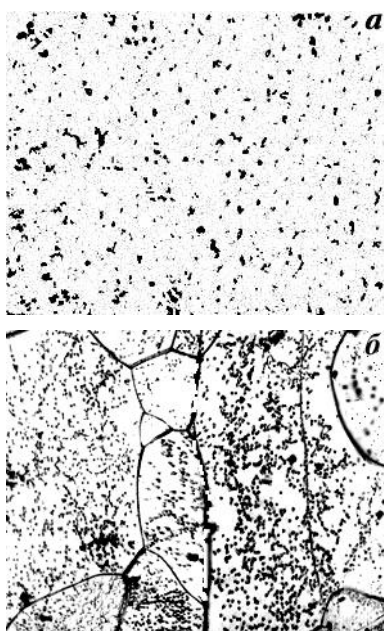


Рис. 12. Распределение в железе атомов аргона ^{41}Ar (а) и ^{55}Fe (б), $W = 0,9$ Дж, $\tau_i = 200$ мкс, $\tau = 1$ мин., $l_{\text{МЭП}} = 0,5$ мм, микроавтордиограммы сняты с плоскости, параллельной поверхности, на глубине 15 мкм, $\times 1000$

1. D.C. Ingram and D.G. Armour. High dose implantation of Xe into Ni. J. Nucl. Mater. 1982; 124 (1/3): 117-9.
2. D.S. Gertsriken, V.M.Tyshkevich and T.V.Yurik. Krypton migration in aluminium on irradiation in a glow discharge. Phys. Metals 1991; 10(5): 820 – 4.
3. D.S. Gertsriken, V.M.Tyshkevich and T.V.Yurik. Caesium diffusion in an FCC metals at annealing and glow discharge. Phys. Metals 1991; 10 (4): 652 – 6.
4. M.E. Gurevich, A.F. Zhuravlev, L.A. Krushinskaya, L.N. Larikov. Surface structural changes in Al bombarded by low-energy Ar ions. Phys. Metals 1991; 10 (6): 1007 – 12.
5. D.S. Gertsriken, V.F.Mazanko, V.M.Tyshkevich et al. Interaction of elements with iron and copper during pulse straining. Phys. Metals 1995; 14 (12): 1329 – 41.
6. Д.С.Герцрикен, С.М.Захаров, В.Ф.Мазанко, В.М.Миронов, А.В.Рясный. Влияния облучения инертными газами в плазме тлеющего разряда на механические свойства сплавов на основе железа и алюминия. Труды XII Межд. Совещ. «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь, 1-6 июня 2002 г. — М.: НИИ ПМТ, 2002: 214 - 9.
7. N.N. Koval, S.V. Grigoriev, Yu.F. Ivanov et al. Application of a low-pressure arc discharge for formation of hard diffusion surface layers. XXIst International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (Yalta, Crimea, Sept. 27, 2004-Oct. 1, 2004). Tomsk: Institute of High Current Electronics, 2004; 2: 583 - 6.
8. В.Ф.Мазанко, В.М.Миронов, Д.В.Миронов, Д.С.Герцрикен, В.М.Тышкевич. Процессы взаимодействия металлов в условиях электроискровой и ионноплазменной обработки. Взаимодействие излучений с твердым телом «ВИТТ-2001», 3-5 октября 2001 г., Минск, 2001: 85-8.
9. В.В.Арсенюк, Д.С.Герцрикен, В.Ф.Мазанко, П.В.Перетятку, В.В.Михайлов. Вплив електроіскрової обробки на фазовий склад молібденових покриттів на сталі 20 // Металознавство та обробка металів 2002; (4): 3 - 8.
10. V.F. Mazanko, V.M. Mironov, D.S. Gertsriken, P.V. Peretiatku. Formation of

phases in metals at spark discharges processing. Diffusion and diffusional phase transformations in alloys, Bulletin of Cherkasy State University. Physics 2002; 37-38: 209-12.

11. В.П.Бевз, Д.С.Герцрикен, Г.В.Луценко, В.Ф.Мазанко, Д.В. Миронов. Взаимодействие многофазных систем с бомбардирующими ионами в искровых разрядах // Материалы 6-й Межд. Конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», 28-30 сентября 2005 г., Минск, Беларусь, с. 276-278

12. В.М. Миронов, Д.В. Миронов, В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен. Особенности взаимодействия молибдена и железа при электроискровой обработке // Труды XVI Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 3 – 8 июля 2006 г., М.: Министерство образования и науки РФ, С. 578 - 85.

13. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Чао Шенжу, Чжан Цженю, Миронов Д. В., Миронов В. М. Взаимодействие никеля и молибдена с газами воздуха под действием искровых разрядов // Сборник трудов 50 Международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности» 27 сентября – 1 октября 2010 года, Витебск, Беларусь, ч.2, С. 164 -167.

14. В.Ф. Мазанко, Д.В. Миронов, Д.С. Герцрикен, П.В. Перетятку, Т.В. Миронова Взаимодействие металлов с легкими элементами и инертными газами при действии искровых разрядов // Сб. тр. XVIII Межд. Совещ. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 7 – 12 июля 2008 г., М.: Министерство образования и науки РФ, С. 93 - 99.

15. В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Е. Н. Храновская, В.О. Носовский, О.Н. Еременко, В.М. Миронов, Д.В. Миронов, В.В. Алексеева. Влияние температуры на диффузионные процессы в металлах при обработке искровыми разрядами и импульсном сжатии // Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 9 – 14 июля 2007 г., М.: Министерство образования и науки РФ, С. 446 – 453.

16. Д.В.Миронов, В.М.Миронов, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен. Особенности образования покрытий на металлических материалах под действием искровых

разрядов // Тр. VI Междунар. конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками. — 23-28 сентября 2002 г. - Томск: ТПУ - с. 621-625.

17. Г.В.Луценко, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен, Д.В.Миронов, В.М.Миронов. Влияние магнитного поля при электроискровой обработке железа на проникновение диамагнитных элементов // Тр. IV Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» — Томск: ТПУ, 2004, с. 306 – 308.

18. П.В.Перетятку, В.В.Михайлов, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен, В.М.Фальченко. Массоперенос и фазообразование в многокомпонентных системах в условиях электроэрозионного легирования - Актуальные вопросы диффузии, фазовых и структурных превращений в сплавах, 19-24 июня 1995 г., Сокирне, Украина, Черкассы, ЧГУ: 1995, С. 163-9.

19. Тышкевич В.М., Герцрикен Д.С., Фальченко В.М., Перетятку П.В., Янович А.И. Особенности формирования многокомпонентных покрытий на титановом сплаве VT-20 при электроискровом легировании // Вістник Черкаського Держуніверситету, 1999, с. 16 -23.

20. В.М.Миронов, Т.Ф.Миронова, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен. Применение импульсных методов воздействия для получения коррозионностойких покрытий на сталях // Сб. докл. “Температуроустойчивые функциональные покрытия”, Тула: ТПИ, 2001, ч. 2, с. 161 - 165

21. В.В.Арсенюк, Герцрикен Д.С., В.Ф.Мазанко, П.В.Перетятку, В.В.Михайлов. Дослідження фазового складу молибденових покриттів на залізі та сталі при електроіскровій обробці // Доповіді НАНУ, 2000, №11, с. 113 – 116.

22. Г.В.Луценко, Д.С.Герцрикен, В.Ф.Мазанко, Д.В.Миронов, В.М.Миронов, С.П.Ворона, Е.В.Иващенко. Влияние магнитного поля при электроискровой обработке железа на проникновение диамагнитных элементов // Тр. IV Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» — Томск: ТПУ, 2004, с. 300 -302

23. И.П.Селинов. Изотопы, т. 1. М.: Наука, 1970; 624.

24. G.M. Lederer, I.M. Hollander, I. Perlman. Table of isotopes. New York: Ed. Willey 1967; 820.
25. Верхотуров А.Д. Технология ЭИЛ металлических поверхностей. – Киев: Техника, 1982. — 181 с.
26. Грузин П.Л. Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии // ДАН СССР. - 1952. - 86, № 2.- С. 289 - 292.
27. Бокштейн С.З., Кишкин С.Т., Мороз Л.М. Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов. - М.: Оборонгиз, 1959. - 92 с.
28. S. Bleecken. Die abbildungseigenschaften autoradiographischer systeme. Z. Naturforschg. 1968; Bd. 23 b (10): 1339 – 59 und (11): 1478 – 95.
29. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. - М.: Metallurgia, 1973. - 205 с.
30. N.M. Blackett, D.M. Parry. A new methods of analyzing electron microscope autoradiographs using hypothecal grain distribution. J. Cell. Biol. 1973; 57: 9 -16.
31. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Мороз Л.М., Кишкин С.Т. Электронномикроскопическая автордиография в металловедении — М.: Metallurgia, 1978. — 264 с.
32. A.W. Rogers. Practical autoradiography. Amstersham: Amstersham Int. Ltd. 1979; Rev.20: 74.
33. I.W. Butler, E.A. Wolicki, M.K. Bernett. Analysis of metal surface for residual grain of polishing compound. Trans. of Amer. Nucl. Soc. 1970; 13(1): 57 -8.
34. Ю.Ф.Бабикина, В.М.Минаев. Активационная автордиография. Т.1, М.: МИФИ 1978; 84.
35. G. Quaglia, G. Weber. Application de la methode de dosage en surface à l'aide des reactions nucleaires pour l'evaluation de l'interference surface-masse. J. of Radioanal. Chem. 1973; 17: 91 – 100.
36. Черепин В.Т., Васильев М.А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1975. - 239 с.
37. S. J.V. Reed. Electron probe microanalysis. London-New York-Melbourne: Cambridge University Press 1975; 390.
38. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Изд. ф-м.л.1964.-864 с.
39. R. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ¹⁹¹Ir. Z. Physik 1958; 151 (2): 3-13.
40. T. A. Carlson. Photoelectron and Auger spectroscopy. New York-London: Plenum press 1980; 319.
41. J.I. Goldstein, H. Yakowitz. Practical scanning electron microscopy. New York: Pergamon Press 1978; 301.
42. Качанов Н.Н., Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. — М.: Машиностроение, 1960. — 216 с.
43. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах – Киев: Академперіодика. – 282 с.
44. Коваль Ю.Н., Барабаш О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1986. - 599 с.
45. В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Е. Н. Храновская, В.О. Носовский, О.Н. Еременко, В.М. Миронов, Д.В. Миронов, В.В. Алексеева. Влияние температуры на диффузионные процессы в металлах при обработке искровыми разрядами и импульсном сжатии . Труды XVII Международное совещание «Радиационная физика твердого тела», Москва: МОН РФ, 2007, С. 446 – 453.
46. В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.М. Миронов, Д.С. Герцрикен, Д.В. Миронов, Г.В. Луценко. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций. Москва: Машиностроение, 2006, т. 2, 310 с.
47. Lewitz F., Galas G., Bonnin D., Le Grand A.A. Etude par spectroscopie Mössbauer du fer (111) dans verres silicons multicoposants d'intérêt géologique // Rew. Phys. Appl. – 1980. – 15, № 3. – P. 1169 – 1173.
48. Van Diepen A.M., Popma Th.I.A. Temperature dependence of hyperfine fields amorphous Fe₂O₃ // Solid state comp. – 1988. – 27, № 1. – P. 121 – 125.

УДК 539.74.4

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОНИКНОВЕНИИ В АЛЮМИНИЙ КОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА И ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Герцрикен Д.С.¹, Мазанко В.Ф.¹, Миронов Д.В.², Миронов В.М.²,
Михайлов В.В.³, Перетятку П.В.^{4*}, Кракан К.Д.⁴

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина

²Самарская государственная сельскохозяйственная академия, п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия

³Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Молдова

⁴Бэлцкий Государственный Университет им. А.Руссо, г. Бэлць, Молдова

Особенности фазообразования при проникновении в алюминий компонентов воздуха и железа в процессе электроискрового легирования представлены в данной работе. Результаты исследований доказывают, что в процессе внедрения легирующих элементов при электроискровом разряде обнаружено проникновение в обрабатываемую поверхность газов рабочей среды, а использование железного порошка в процессе формирования покрытий из металлов и сплавов позволяет получить в поверхностных слоях свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: электроискровое легирование, формирование новых фаз, рабочая среда, железный порошок.

În lucrare sunt prezentate particularitățile formării fazelor în procesul alierii prin scînteii electrice la pătrunderea componentelor aerului și a fierului în aluminiu. Rezultatele cercetărilor au demonstrat că în procesul introducerii elementelor de aliere la descărcarea prin scînteii electrice s-a depistat pătrunderea în suprafața prelucrată a gazelor mediului în care se efectuează prelucrarea, iar utilizarea pulberilor de fier în procesul formării acoperirilor de metale și aliaje permite obținerea în straturile superficiale proprietățile care asigură caracteristicile de exploatare necesare.

Cuvinte-cheie: alierea prin scînteii electrice, formarea noilor faze, mediu de prelucrare, pulbere de fier.

This paper presents peculiarities of phase formation at the ingress of air and iron components in aluminum by electro-spark alloying. Research results have shown that at the introduction of alloying elements on electric spark discharge the ingress of the gas from the processing media in the work surface was detected, and the use of iron powder in the formation of coatings of metals and alloys allows to gain properties that provide required operating characteristics in the superficial layers.

Keywords: electro-spark alloying, formation of new phases, processing media, iron powder.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в равновесных условиях растворимость газов воздуха в алюминии в твердой фазе пренебрежимо мала: $3 \cdot 10^{-8}$ % O, $1 \cdot 10^{-11}$ % N, $\sim 10^{-19}$ % Ar [1], и твердые растворы данных элементов в алюминии практически не существуют. Образование нитрида алюминия особенно при низких температурах также затруднено. Оно возможно лишь при использовании сложных методов, таких как самораспространяющийся высокотемпературный синтез; химические реакции при сгорании ультрадисперсных порошков, сжигание в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нитридами других металлов полученных с помощью

электрического взрыва алюминиевых проволочек в нейтральных средах и др. [2-4].

В таком случае в конечных продуктах горения в лучшем случае содержится до 40 % мас. нитрида алюминия. Взаимодействие с кислородом без нагрева также практически неосуществимо иначе, чем с помощью медленного диффузионного переноса атомов кислорода через тонкий до 20 мкм плотный слой оксида Al_2O_3 .

Что же касается атомов железа, то их растворимость в алюминии в равновесных условиях не превышает сотых долей процента – 0,01 [1]. В то же время алюминий хорошо растворяется в железе (~ 20%).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

2.1. МАТЕРИАЛЫ

Эксперименты проводили на алюминии марки АВ 000, из которого делали образцы различной формы в зависимости от применяемых методов изучения. Рабочая поверхность образцов подвергалась после шлифовки механическому и электрополированию. Максимальная высота микровыступов не превышала 0,05 мкм. Аноды изготавливали из алюминия той же марки и железа технической чистоты (~99 % Fe). В ряде экспериментов на подлежащую обработке поверхность образцов гальваническим способом наносили слои толщиной до 1 мкм железа, содержащие радиоактивный изотоп ^{55}Fe . Отклонение от равномерности покрытия по толщине и радиоактивности не превышало 3 – 5 %. Равномерность радиоактивности покрытий контролировалась путем автордиографирования покрытых поверхностей, толщины – с помощью профилографа. В этом случае р/а изотопы не использовали, но нанесение покрытий осуществлялось аналогично нанесению покрытий, содержащих радиоактивные изотопы, т.е в том же электролите и по тем же режимам.

Для нанесения на образец гальванического железного покрытия использовали электролит такого состава: 500 мг/мл. хлорного железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 250 мг/мл. очищенной поваренной соли NaCl , 3 мг/мл. соляной кислоты HCl , 2 – 3 капли насыщенного раствора FeCl_3 , меченого изотопом ^{55}Fe . Радиоактивность электролита с атомами ^{55}Fe не превышала 10 мКи.

2.2. ЭЛЕКТРОИСКРОВАЯ ОБРАБОТКА И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИФFUЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку ЭФИ-10М [5], состоящую из генератора импульсных токов и блока нагрузений (рис. 1). Принцип ее действия основан на

генерировании электроискровых разрядов между двумя электродами (катодом – обрабатываемое изделие и анодом – материал, предназначенный для легирования обрабатываемой поверхности) при подаче на них напряжения с генератора. Энергия искрового разряда изменялась в интервале $W \sim 0,9\text{--}6,4$ Дж. Частота следования разрядных импульсов $\nu > 60$ Гц. Длительность импульса τ_i составляла 200 мкс. В экспериментах применяли как традиционный (контактный) метод, так и бесконтактный метод легирования, при котором величина межэлектродного промежутка МЭП l составляла 0,5 и 2 мм.

Эксперименты проводили на воздухе. Однако при изучении взаимодействия алюминия с инертными газами в воздушной среде внутри специальной камеры добавляли небольшое количество радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr .

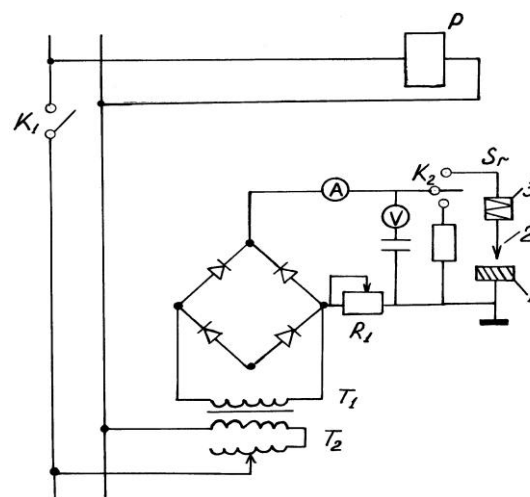


Рис. 1. Схема устройства для обработки металлов электрической искрой [8]:
1 – образец, 2 – вспомогательный электрод,
3 – вибратор

2.3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИФFUЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Исследования атомной диффузии, особенностей локализации проникающих атомов и изменения фазового состава на поверхности обработанных металлов и в переходной зоне между покрытием и матрицей изучали с помощью комплекса стандартных методов, базирующихся на различных принципах [6-10].

Для определения формы концентрационного профиля проникающих атомов применялись методы исследования, связанные с использованием радиоактивных изотопов и характеристического рентгеновского излучения [8-10].

Фазовый состав определяли методами рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, Мессбауэровской спектроскопии, ВИМСа и ПЭМ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показали проведенные эксперименты, в условиях искровых разрядов с энергией 6,4 Дж и величиной межэлектродного промежутка 0,5 мм, а анод и катод (образец) изготовлены из алюминия, при взаимодействии алюминия с воздухом возникает оксид Al_2O_3 , нитрид AlN и твердые растворы газов воздуха в алюминии с ГЦК решеткой и параметром a , увеличившемся на 0,0039 нм. Также сохраняется симметрия фаз внедрения. У кристаллической решетки нитрида алюминия, образовавшегося при ЭИЛ, структура вюрцита (ZnO , или $H3$ по классификации [6]), отличающейся от ГПУ-решетки типа $H1$ только наличием дополнительных линий на больших углах. Параметры решетки составляют $a = 0,31112$ нм и $c = 0,49755$ нм, что несколько выше данных, полученных при исследовании взаимодействия алюминия с азотом в равновесных условиях. Возможно, это связано с избытком азота, но также не исключено, что в нитриде растворились другие элементы внедрения. В оксиде алюминия $\alpha-Al_2O_3$ тоже нарушается стехиометрическое соотношение компонентов при сохранении симметрии ромбоэдрической кристаллической структуры, и параметр a на 0,00008 нм больше, угол α имеет практически то же значение $55^\circ 16'$ ($55^\circ 17'$ в равновесных условиях [11]). Также есть незначительное количество пор, содержащих аргон, размером ~ 1 мкм. Что же касается карбида алюминия Al_4C_3 , то его рефлексы не обнаружены, очевидно, в связи с его малым

содержанием в атмосфере. Следует отметить, что, как показано выше, при взаимодействии молибдена с газами воздуха также не возникают карбиды.

Подобно тому, что наблюдалось на парах $Mo-Fe$, $Cu-Fe$, [12] увеличение энергии разряда при взаимодействии на воздухе алюминия с другим металлом, в данном случае с железом, приводит к росту протяженности формирующегося покрытия и диффузионной зоны между покрытием и подложкой. При значениях W 0,3, 0,9, 3,1, 6,4 Дж протяженность зоны миграции железа в алюминий составляет соответственно 40, 55, 80 и 120 мкм (рис. 2). Содержание железа в алюминии возрастает в 1,5 раза и доходит до 60% ат.

Отметим, что форма концентрационных профилей распределения и глубины проникновения изотопов ^{55}Fe и ^{26}Al совпадает таковыми для стабильных изотопов, полученными микрорентгеноспектральным методом.

Изменяется и фазовый состав диффузионной зоны. С ростом энергии разряда появляются новые фазовые составляющие. При 0,3 и 0,9 Дж возникает только твердый раствор железа в алюминии, то при 3,1 Дж начинается упорядочение и возникают следы фазы с кубической структурой типа $K23$ по классификации [6], предположительно, Fe_3Al , поскольку на рентгенограммах присутствуют слабые линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (220) и (400), т.е. рефлексы с наибольшей интенсивностью при съемках в Co -излучении. Расположены они, однако на больших углах, что означает избыток железа в данном соединении. При 6,4 Дж также происходит упорядочение и образуются интерметаллические соединения Fe_3Al и $FeAl$ (типа $CsCl$, или $K3$ [6]), которые отличаются от стехиометрического состава соответствующих равновесных фаз, примерно $Fe_{3+x}Al_{1-x}$ и $Fe_{1+x}Al_{1-x}$. Что же касается фаз внедрения: оксидов и нитридов железа и алюминия с той же симметрией, что и в равновесных условиях, но с нарушенной стехиометрией, то они образуются при всех значениях энергии

разряда. Отметим, что помимо образования оксида алюминия за счет кислорода поступающего в алюминий из воздуха при формировании железного покрытия,

происходит также распад исходной окисной пленки на алюминии под действием искровых разрядов.

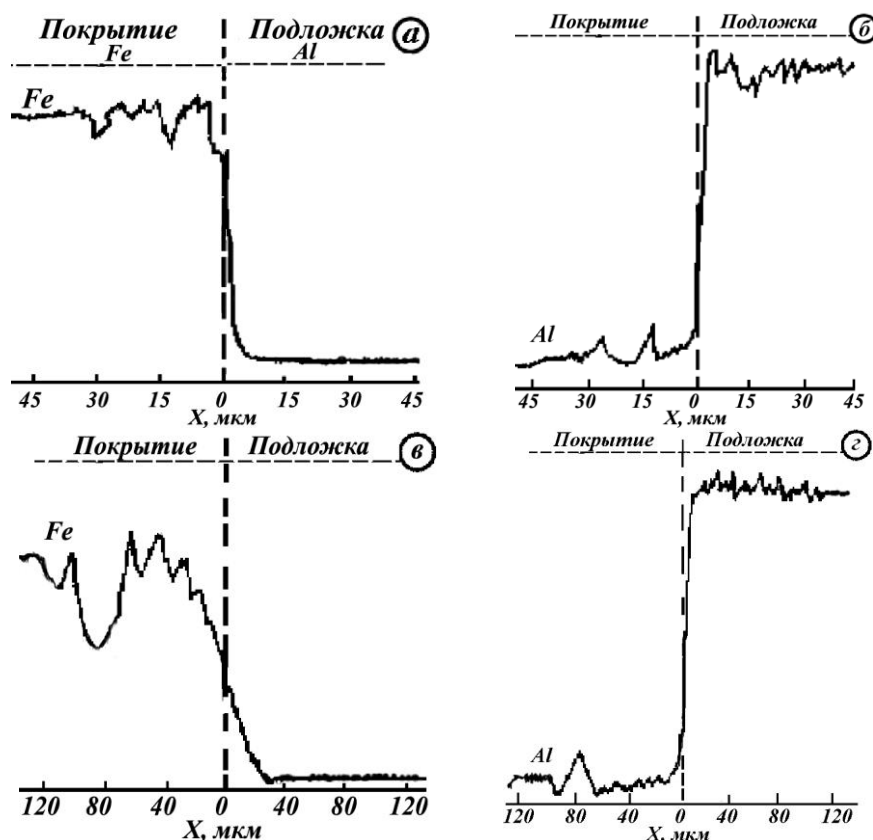


Рис. 2. Концентрационные кривые распределения железа (а, в) и алюминия (б, г) в покрытии после ЭИЛ с энергией разряда 0,3 Дж (а, в) и 6,4 (б, г)

Высвободившиеся атомы кислорода мигрируют в железо, и, таким образом, в железе возникают встречные потоки кислорода, при этом минимальное содержание находится на расстоянии от поверхности $\sim 25, 35, 60$ и 95 мкм в зависимости от энергии.

Таким образом, установлено, что на процесс введения в искровом разряде различных легирующих примесей в металлы и сплавы, находящиеся в разном структурно-фазовом состоянии, всегда накладывается проникновение газов среды, в которой осуществляется обработка. Это необходимо учитывать, поскольку состав, а, следовательно, и свойства поверхностного слоя, как правило, отличаются от требуемых для успешной эксплуатации. И это можно использовать для создания необходимого состава и свойств поверхностных слое металлических изделий, учитывая, что в

данной работе рассмотрены многие конструкционные материалы и промышленные режимы обработки искровыми разрядами.

Рассмотрим, какие изменения вносит наличие в воздушной среде порошка железа с размером порошинок $60-100$ мкм в особенности фазообразования, формирования концентрационного профиля атомов легирующей примеси, глубины проникновения и подвижности атомов. Для введения частичек железа в межэлектродное пространство применялось специальное устройство, представляющее собой контейнер с порошком и подведенную к железному аноду трубку с внутренним диаметром 1 мм, через которую под давлением $1,5 \cdot 10^5$ Па непрерывно подавалась струя порошка в промежуток между анодом и катодом. Энергия единичного искрового разряда составляла $0,3, 0,9, 3,14$ и $6,4$ Дж

подобно тому, как осуществлялось ЭИЛ алюминия железом на воздухе. Исследования, проведенные методом мессбауэровской конверсионной спектроскопии поверхности образца (рис. 3), показали, что спектр представляет собой суперпозицию компонент, соответствующих парамагнитному окислу железа слабой интенсивности и интенсивной уширенной линии твердого раствора железа в алюминии в неизвестных соотношениях между металлами.

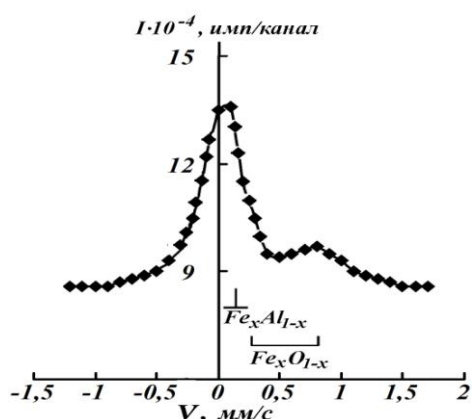


Рис. 3. Мессбауэровский электронный спектр образца алюминия после ЭИЛ порошком железа, $W = 0,3$ Дж, $t = 2$ мин/см², $l_{\text{МЭП}} = 2$ мм

Поскольку, как уже отмечалось ранее, единственный парамагнитный окисел в данной системе – это FeO, следовательно, образуется именно он, но с избытком или недостатком кислорода. Фазовый переход из FeO в Fe₃O₄ не происходит из-за сверхбыстрого охлаждения, по сути закалки. Действительно рентгеноструктурный анализ подтвердил, что при обработке по этому режиму образуется данный оксид железа с ГЦК-решеткой типа NaCl (вюстит, или K5 по классификации [6]) и параметром a , равным 0,43111 нм, что означает сохранение стехиометрического соотношения 1:1. Что же касается твердого раствора внедрения кислорода в α -Fe, то, как известно, содержание кислорода в равновесных условиях не превышает 10⁻⁵ % ат. Импульсное воздействие всегда увеличивает растворимость практически

нерастворимых веществ [11-13], и можно полагать, что рост параметра ОЦК решетки α -Fe вызван растворением в ней атомов кислорода. Однако, одновременно с кислородом растворяются и другие компоненты воздуха, и поэтому невозможно оценить вклад кислорода в изменение параметра решетки твердого раствора внедрения. Отметим, что помещение железных порошков в сжиженный воздух при сохранении вышеуказанного режима обработки приводит к увеличению содержания кислорода в оксиде, а также к фазовому переходу из кубической в ромбоэдрическую решетку, происходящему при ~ 200 К [1]. Параметры решетки составляют $a = 0,30210$ нм, $\alpha = 59^\circ 59,5'$.

В связи с высокой растворимостью алюминия в железе, доходящей даже в равновесных условиях почти до 16 – 19 %, в данных условиях нагружения происходит интенсивный перенос атомов алюминия на поверхность формирующегося железного покрытия даже при энергии 0,3 Дж, вследствие чего на поверхности появляется твердый раствор алюминия в железе, о чем свидетельствует центральный пик на Мессбауэровском спектре (см. рис. 3).

Однако при этой энергии не наблюдается образования интерметаллидных фаз, очевидно из-за недостаточной концентрации в твердом растворе. Судя по рентгеноструктурным исследованиям, интерметаллиды отсутствуют не только на поверхности, но на середине диффузионной зоны и даже в зоне контакта железа и алюминия.

Изучение влияния энергии разряда на фазовый состав и протяженность формирующегося покрытия и диффузионной зоны показало, что наличие железного порошка в воздушной среде приводит к большему эффекту, чем обработка по тем же режимам при использовании только железного анода (табл. 1).

Таблица 1

Подвижность атомов* и фазовый состав покрытия и диффузионной зоны				
W , Дж	0,3	0,9	3,1	6,4
$X^{Fe} \rightarrow^{Al}$, мкм	50	75	120	150
$X^{Al} \rightarrow^{Fe}$, мкм	60	85	140	170
$D^{Fe} \rightarrow^{Al}$, см ² /с	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$
$D^{Al} \rightarrow^{Fe}$, см ² /с	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Фазы	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, следы FeAl	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, FeAl

*При расчете коэффициентов диффузии не учитывалось содержание каждого металла в интерметаллических соединениях, оксидах и нитридах.

Таким образом, как следует из представленных выше результатов, применение порошков в процессе создания покрытий на металлах и сплавах позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваль Ю.Н., Барабаш О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1986. - 599 с.
2. Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б. Ультразвук в процессах самораспространяющегося синтеза. - Минск: БНТУ, 2006. - 279 с.
3. Ильин А.П., Громов А.А., Толбанова Л.О. Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния // Фундаментальные исследования. - 2008. - № 4 - С. 13-18
4. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. - Томск: ТПУ. - 2007. - 215с.
5. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М., Электроискровое легирование металлических поверхностей. Под ред. акад. АН МССР Ю.Н.Петрова, Кишинев, Штиинца, 1985, с.195
6. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Мороз Л.М., Кишкин С.Т. Электронномикроскопическая автордиография в металловедении — М.: Металлургия, 1978. — 264 с.
7. A.W. Rogers. Practical autoradiography. Amstersham: Amstersham Int. Ltd. 1979; Rev.20: 74.
8. G. Quaglia, G. Weber. Application de la methode de dosage en surface à l'aide des reactions nucleaires pour l'evaluation de l'interference surface-masse. J. of Radioanal. Chem. 1973; 17: 91 – 100.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Изд. ф-м.л.1964.-864 с.
10. R. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ¹⁹¹Ir. Z. Physik 1958; 151 (2): 3-13.
11. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах. — Киев: Наук. думка, 1991. — 205 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т./ Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 991 с. (т. 1.); 1997. — 1023 с. (т. 2.); 2001. — 872 с. (т. 3, кн.1.).
13. Миронов В.М., Мазанко В.Ф., Герцрикен Д.С., Филатов А.В. “Массоперенос и фазообразование в металлах при импульсных воздействиях”. Самара: Самарский университет, 2001, 232 с.

MORPHOLOGICAL AND X-Ray DIFFRACTION ANALYSIS OF CH₃NH₃PbI₃ PEROVSKITE SEMICONDUCTOR

Plesco I.¹, Ghimpu L.¹, Ciobanu V.¹, Volodina G.², Tighineanu I.³

¹Electronics, Engineering and Nanotechnologies Institute D. Ghițu, Academy of Sciences of Moldova

²Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova

³Academy of Sciences of Moldova

CH₃NH₃PbI₃ perovskite semiconductor is considered very promising for use in photovoltaics. Large family of perovskites includes insulating, antiferromagnetic, piezoelectric, thermoelectric, superconductive, conductive and semiconductive materials. Semiconductive perovskites used in photovoltaics have important advantages such as processability from solutions at room temperature, low price, and tunability of optical and electrical properties by chemical methods, including color tunability. Therefore, the initial study of this material was focused on Röntgen phase analysis. It was observed that at perovskite concentration of 40 % wt. with 1:1 rate of PbI₂:CH₃NH₃I just a part of lead-iodide has reacted and it wasn't completely compensated. A comparison of the obtained results with literature data is presented.

Keywords: perovskite, semiconductor, morphological analysis, diffraction analysis, photovoltaics.

Perovskit semiconductor CH₃NH₃PbI₃ este considerat foarte promițător pentru utilizarea în fotovoltaică. Familie mare de perovskite include materiale izolatoare, antiferomagnetice, piezoelectrice, termoelectrice, supraconductoare, conductoare și semiconductoare. Perovskite semiconductoare utilizate în fotovoltaică au avantaje importante, cum ar fi prelucrabilitate din soluții la temperatura camerei, preț scăzut și setarea proprietăților optice și electrice prin metode chimice, inclusiv și setarea culorii. Prin urmare, studiul inițial al acestui material a fost concentrat pe analiza fazică Röntgen. A fost observat că pentru concentrația masică a perovskitului de 40 % cu proporția 1:1 de PbI₂:CH₃NH₃I doar o parte din iodură de plumb a reacționat și el nu a fost compensat în totalitate. Este prezentată comparația rezultatelor obținute cu datele din literatură.

Cuvinte-cheie: perovskit, semiconductor, analiza morfologică, analiza difracțională, fotovoltaică.

INTRODUCTION

Each year the world population consumes 15-20 TW of energy. According to International Energy Agency Statistics (IEA), oil, coal and natural gas still account for the highest energy supply and consumption. From 1971 to 2012 energy consumption doubled. Only a fraction (3.5%) of energy was produced by renewable sources in 2012. The emission of CO₂ produced by fuel burning has dramatically grown since 1971 by 2.3 times [1, 2]. These facts reveal the acuteness of energy deficiency problem and environmental pollution as well as the importance of developing ecological methods for energy supply.

Solar power is gaining mass appeal as photovoltaic panel prices fall and efficiencies improve. Perovskite with its extraordinary properties provides a potential pathway to that aim, and it has set the solar research world ablaze.

The best crystalline silicon solar cells, which form most of today's commercial panels, have efficiencies around 25%. Cadmium telluride and copper indium gallium selenide thin-film solar cells are around 20% efficient. Gallium arsenide yields thin-film devices with efficiencies over 28%, but it is too expensive for the market. Perovskites, materials with the crystal structure of calcium titanate, have only been intensely studied for solar cells since 2012. The perovskite solar cells power conversion efficiency has soared from a few percent to a certified 17.9% in only two years [5].

One of the pioneer studies on the perovskite structure was conducted in the 1920. The crystal structure of the ideal perovskite (the 3D perovskite crystal structure) is cubic ABX₃ consisting of corner sharing (BX₆) octahedra with the A cation occupying 12-fold coordination site, 'A' and 'B' are two cations of very different sizes, and X is an anion that bonds to both.

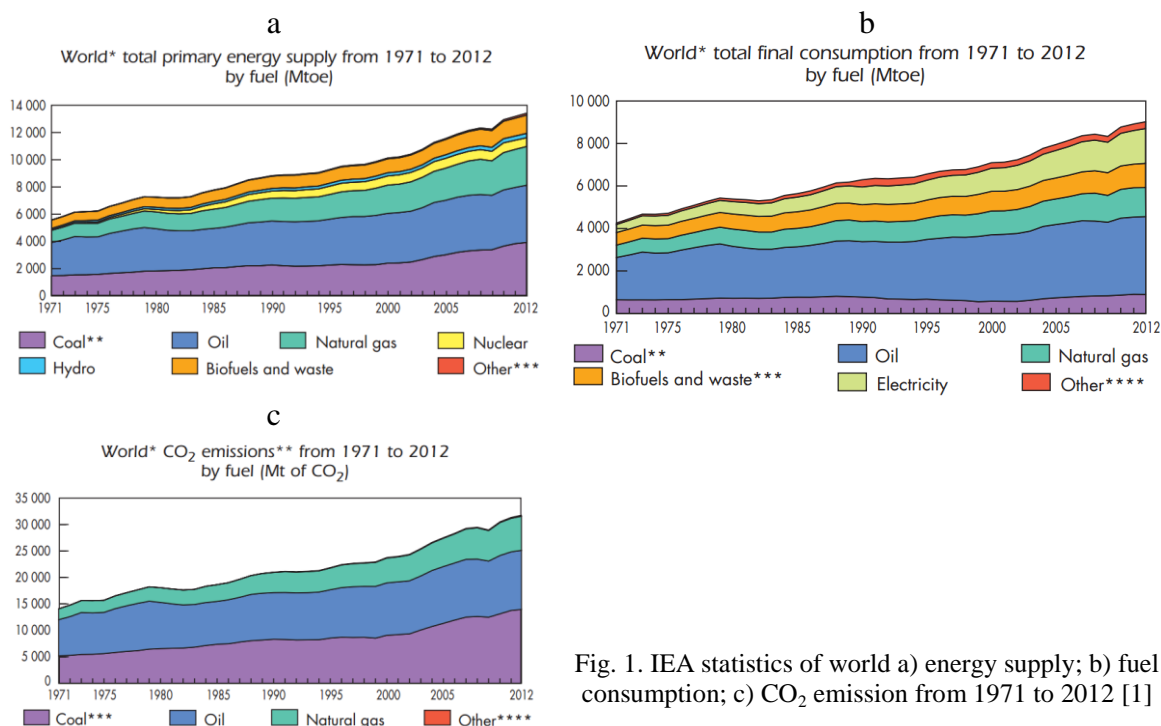


Fig. 1. IEA statistics of world a) energy supply; b) fuel consumption; c) CO₂ emission from 1971 to 2012 [1]

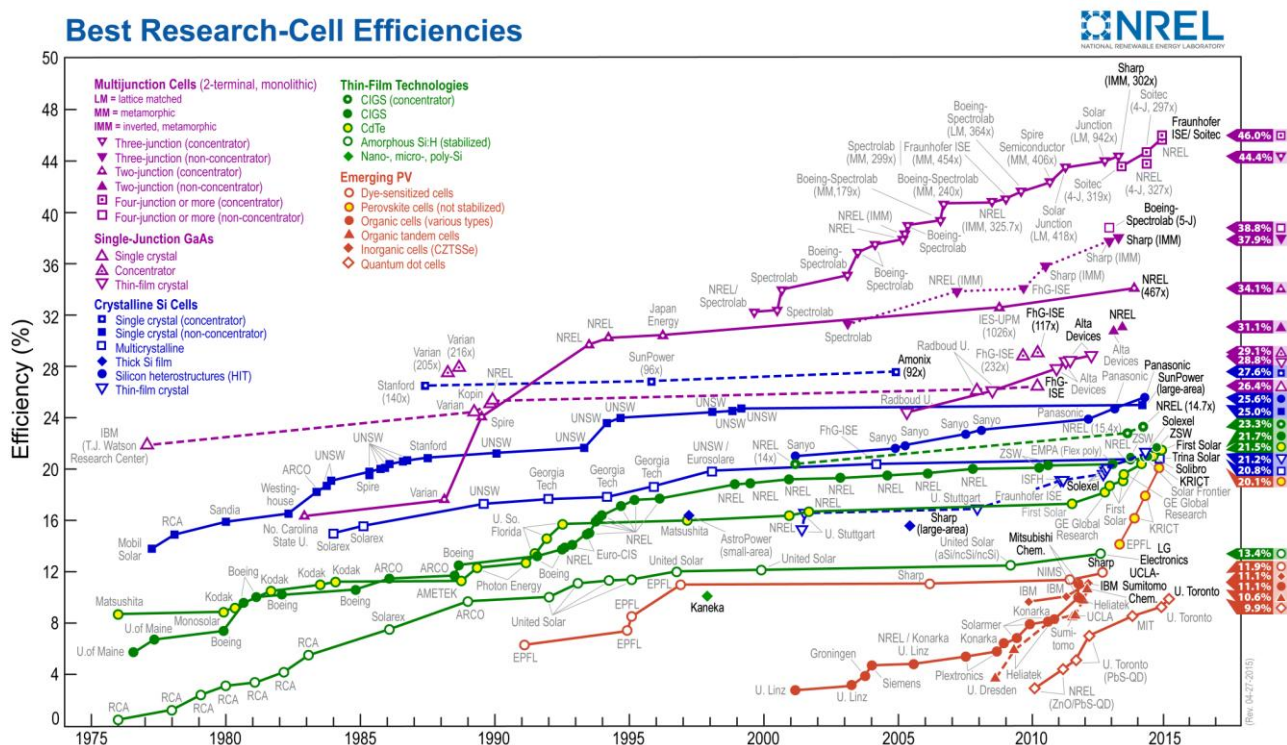


Fig. 2. Evolution of different solar cell technologies in time [3, 4]

The B cation is a divalent metal, which satisfies the charge balancing. Examples for the metal cation include: Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Eu²⁺, or Yb²⁺. The basic structures of organometallic perovskite are (R-NH₃)₂MX₄ and (NH-R-NH)MX; (X=Cl⁻, Br⁻, or I⁻).

Moreover, the organic component can consist of a bilayer or a monolayer of organic cations (Fig. 3). The ammonium head (in dye case of monoammonium) of the cation component bonds to the halogens in one inorganic layer, and the organic group extends into the space between the inorganic layers.

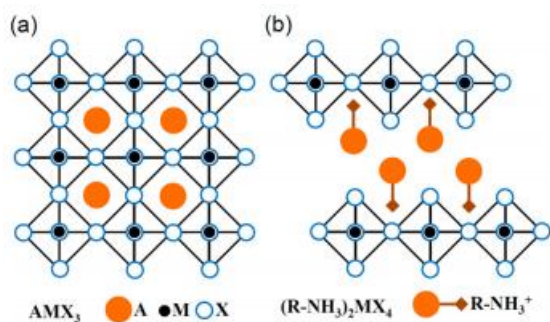


Fig. 3 a) The 3D cubic ABX_3 perovskite structure with the corner-sharing octahedral and b) the 2D layered structure of $(R-NH_3)_2MI_4$ perovskite [6]

The organic groups are optically inert and function as "spacer" groups by that allowing the ABX_3 lattice to be maintained. However, they have a major influence on the properties of the perovskite. The organic component tunes the exciton binding energy as it influences the dielectric constant. By changing the halides, the optical properties of the perovskite can be tuned, achieving absorption at different wavelengths.

Organometallic halide perovskite has good potential to be used as a light harvester in the solar cell due to its direct band gap, large absorption coefficients and high carrier mobility [6, 7, 9].

EXPERIMENTAL SECTION

For the further study, three types of perovskite precursors were prepared and bladed on the glass. For their fabrication, we chose a polar solvent Dimethylformamide (DMF). We observed fast reaction between dry precursors and their good solubility in DMF. The $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite precursor solution was prepared by dissolving CH_3NH_3I (Solaronix SA) and PbI_2 (homemade) in the following molar ratios: sample 1 – 1:1,

sample 2 – 2:1, sample 3 – 3:1. In all cases, precursors were dissolved completely in DMF with concentration of 40 wt%. The precursor solution was then bladed on the cleaned glass and heated at $50^\circ C$. The crystallization has occurred in time of heating. A color change from yellow to brown was observed after crystallization.

For lead iodide preparation we dissolved 300 g of $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ in 600 ml H_2O and added to 260 g of KI in 600 ml of H_2O . The solution was agitated and filtered; the remaining yellow-gold precipitate was washed with distilled water. Then the precipitate was exsiccated and grinded. As a result, the yellow-gold powder with plate hexagonal particles with diameters of 5-50 μm was obtained.

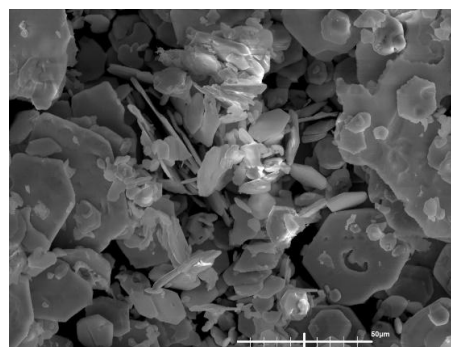


Fig. 4. SEM image of PbI_2 powder obtained in laboratory

RESULTS AND DISCUSSIONS

Surface morphology study was performed by Vega TeScan Scanning Electron Microscope (SEM). The instrument uses an electron beam accelerated to 30 kV. Good crystallinity of the films with crystallite diameter in ranges of 0.5-3 μm can be seen here.

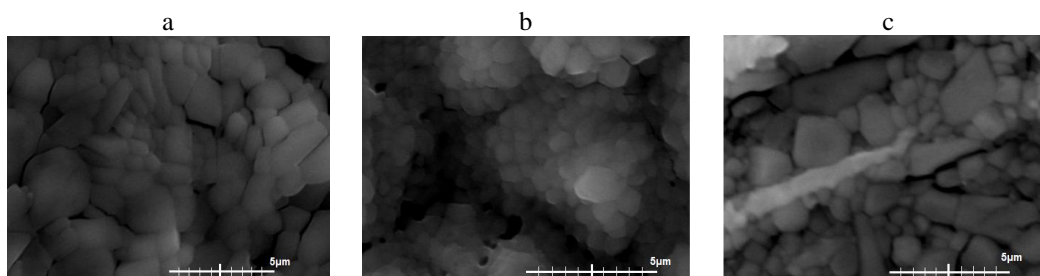


Fig. 5. Top-view SEM images for a) sample 1; b) sample 2; c) sample 3

In the samples 1 and 3 crystallites with variable sizes form a uniform layer; in contrast, in the sample 2 crystallites have the same sizes but form columnar agglomerates on the surface. Hence, by changing composition or concentration of liquid precursor the crystallite sizes and surface morphology can be modified on purpose. For instance, Mingzhen Liu et. al. [9] obtained similar layers with grain sizes about 300 nm,

Cristina Roldan-Carmona et. al. [10] – about 200 nm. In these research studies specimens were prepared with evaporation technology, unlike our samples obtained by blading or spin-coating methods. In addition, Bat-El Cohen et. al. [11] obtains perovskite with grains of micrometer ranges by dipping method. These films attain such morphology with sharply defined grains just after thermal annealing [9, 10, 11].

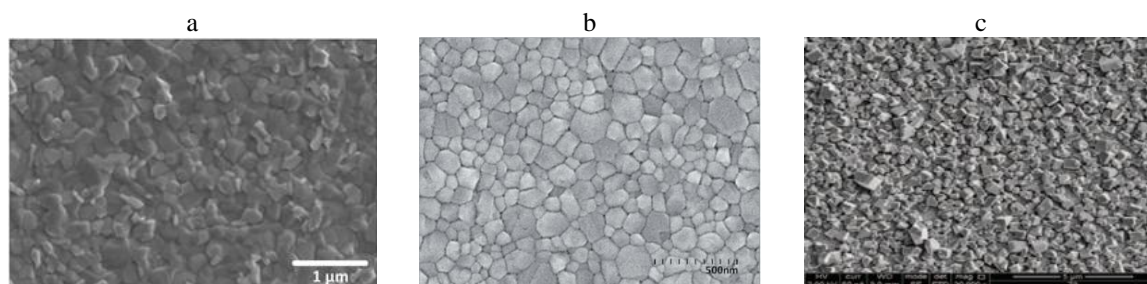


Fig. 6. Top-view SEM images for the a) [9] b) [10] vapor-deposited and c) [11] by dipping made perovskite films

“Its widespread demand has caused an improvement in the crystallinity of the material,” Snaith said. “The crystal domain size is increasing, and their quality is getting higher.” Larger, more uniform crystal grains mean fewer boundaries and defects at which electrons and holes can recombine. This results in more charge-carriers getting out of the device, boosting efficiency. [11] Further steps in perovskite development will be taken to obtain larger crystals and even monocrystalline material.

For X-ray Diffraction Spectroscopy (EDX) we used DRON UM1 with Fe $K\alpha$ ($\lambda=1.939973 \text{ \AA}$) irradiation source and Mn filter, $\theta/2\theta$ method. It was defined that all investigated samples represent perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals with tetragonal cell ($a=8.85 \text{ \AA}$, $c=12.60 \text{ \AA}$).

The crystallographic orientations were defined based on the results of other researchers. The strongest $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ peaks are at 17.52° (110) and 35.71° (220). With

growth of organic component concentration, peaks at 51.27° (224), 40.20° (114) and 54.69° (314) appear, and in the last at 25.34° (200), 30.71° (202), 44.25° (024), 64.24° (404) and 75.31° (440). Nevertheless, three phases (110), (220) and (224) predominate in material [13].

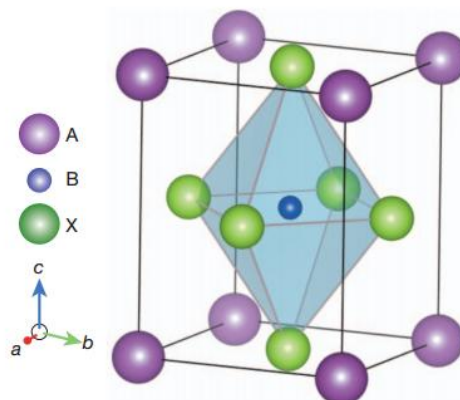


Fig. 7. Model of the perovskite tetragonal cell, where $A=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $B=\text{Pb}^{2+}$, $X=\text{I}$ [9]

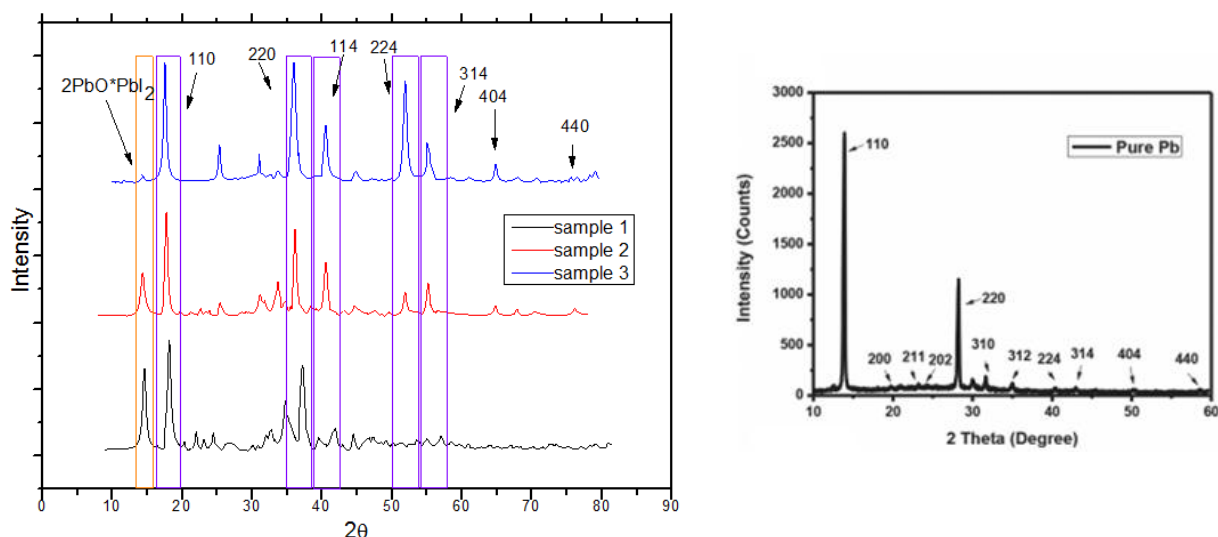


Fig. 8. XRD Spectra of a) tetragonal perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ samples 1, 2, 3; b) tetragonal perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ studied by Fan Zuo et.al. [13]

Besides, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ phase samples also contain $2\text{PbO}^*\text{PbI}_2$ with peak at 14.36° , its intensity is high in sample 1 and almost disappears in sample 3.

CONCLUSIONS

Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ studied in this work has well defined crystallinity in micrometer range and grain dimensions can be further increased. The best quality perovskite suitable for photovoltaic application needs increase of crystal domain size and high phase purity. XRD analysis showed improvement of phase purity and intensification of major phases with (110), (220) and (224) orientations, varying proportions of organic and inorganic components. It is proved that the obtained material has 3D structure with tetragonal cell. It may also be orthorhombic or cubic and good for highly effective optoelectronic devices.

BIBLIOGRAPHY

1. Key World Energy Statistics, <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/keyworld2014.pdf>
2. Richard E. Smalley, Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge, cohesion.rice.edu/naturalsciences/smalley/emplibary/120204%20mrs%20boston.pdf

3. Kangning Liang, David B. Mitzi, Michael T. Prikas, Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique, *Chem. Mater.* 1998, 10, 403-411.
4. <http://energyinformative.org/nrel-efficiency-record-two-junction-solar-cell>
5. Prachi Patel, Perovskites in the spotlight *MRS Bulletin*, V 39, September 2014.
6. Nam-Gyu Park, Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell, [dx.doi.org/10.1021/jz400892a](https://doi.org/10.1021/jz400892a) | *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 2423-2429.
7. Jacob Tse-Wei Wang, James M. Ball, Eva M. Barea, Antonio Abate, Jack A. Alexander-Webber, Jian Huang, Michael Saliba, Ivan Mora-Sero, Juan Bisquert, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas, Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO_2 Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells, [dx.doi.org/10.1021/nl403997a](https://doi.org/10.1021/nl403997a) | *Nano Lett.*
8. Shany Gamliel and Lioz Etgar, Organometal perovskite based solar cells: sensitized versus planar architecture, *RSC Adv.*, 2014, 4, 29012.
9. Mingzhen Liu, Michael B. Johnston & Henry J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, doi: 10.1038/nature12509.
10. Cristina Roldan-Carmona, Olga Malinkiewicz, Rafael Betancur, Giulia Longo,

Cristina Momblona, Franklin Jaramillo, Luis Camacho and Henk J. Bolink, High efficiency single-junction semitransparent perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2968.

11. Bat-El Cohen, Shany Gamliel, and Lioz Etgar, Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells, *APL MATERIALS* 2, 081502 (2014).

12. Paolo Umari, Edoardo Mosconi & Filippo De Angelis, Relativistic GW

calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskites for Solar Cell Applications, 10.1038/srep04467.

13. Fan Zuo, Spencer T. Williams, Po-Wei Liang, Chu-Chen Chueh, Chien-Yi Liao, and Alex K.-Y. Jen, Binary-Metal Perovskites Toward High-Performance Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells, 10.1002/adma.201401641.

Prezentat la redacție la 13 decembrie 2014

THE INFLUENCE OF CUTTING SPEED v_a AND PROCESSED MATERIAL ON CIRCULARITY DEVIATIONS AT CYLINDRICAL SURFACES BROACHING

Hincu C., Carausu C., Pruteanu O.

Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania, Blvd. Mangeron, No. 59A, 700050, Iasi, Romania

Broșarea este unul dintre procedeele de prelucrare prin așchiere a suprafețelor interioare, profilate sau neprofilate, care asigură o calitate a prelucrării, din punct de vedere al preciziei dimensionale și de formă, rugozității suprafeței etc., corespunzătoare operațiilor de finisare. Lucrarea prezintă influența vitezei de așchiere asupra abaterilor de la circularitate la broșarea suprafețelor cilindrice. În ceea ce privește sculele, în experimentele dezvoltate în această fază a cercetărilor, au fost utilizate broșe cilindrice cu partea tăietoare executată din oțel Rp3 tratat la (63÷65)HRC și corpul din oțel 40Cr10 cu (35÷40)HRC, având dimensiunea diametrală pe dinții de calibrare $D_c=(25,03-0,05)$ mm. Pentru lucru, broșele au fost prinse cu ajutorul unui dispozitiv tip bucă elastică. Piese semifabricate pentru realizarea probelor experimentale au fost executate din trei materiale curent utilizate în construcția de mașini și care au fost supuse studiului și în cadrul cercetărilor privind rectificarea suprafețelor cilindrice interioare, respectiv: OLC45; 90VMoCr10 80; 40BCr10. În ceea ce privește descrierea matematică a influenței vitezei de așchiere, asupra abaterilor de la circularitate al pieselor prelucrate prin broșare, au fost stabilite funcții de dependență unidimensională, sub forme matematice de complexitate medie, de tip polinomial de ordinul 3, respectiv de ordinul 6 și în cazuri izolate de ordinul 2, respectiv 4. Abaterile de la circularitate, A_c , ale suprafețelor cilindrice interioare prelucrate prin broșare, în cadrul cercetărilor experimentale, s-au încadrat în limitele globale (5÷20) μ m, respectiv între (5÷14) μ m pentru oțelul OLC45, între (7÷16) μ m pentru 40BCr10 și între (6÷19) μ m pentru materialul 90VMoCr10.

Cuvinte-cheie: broșare, viteză de așchiere, precizie dimensională, rugozitate.

Broaching is one of the cutting processes of inner surfaces profiled or deadlock, which provides a quality of processing, in terms of dimensional and shapes precision, surface roughness, etc., corresponding to finishing operations. This paper presents the influence of cutting speed on deviations from circularity in Broaching cylindrical surfaces. In terms of tools, the experiments developed in this research were used cylindrical brooches made from steel cutting Rp3 treated at (63÷65)HRC and steel body from 40Cr10 with (35÷40)HRC, with the diameter of teeth calibration $D_c = (25.03-0.05)$ mm. For work, brooches were caught with a device type collet. Blank pieces of experimental evidence for achievement was made of three materials commonly used in machine manufacturing and were surveyed in the research on inner cylindrical surfaces rectification, namely: OLC45; 90VMoCr10 80; 40BCr10. In terms of mathematical description of the influence of cutting speed, the deviations from circularity of parts processed by broaching were established functions depending dimensional form complex mathematical average of polynomial type of order 3 and order 6 in isolated cases of order 2 or 4 of roundness, A_c , of the inner cylindrical surfaces machined by broaching, within experimental investigations were within its overall (5-20) μ m and between (5-14) μ m for steel OLC45, from (7-16) μ m for 40BCr10 and (6÷19) μ m for 90VMoCr10 material.

Keywords: broaching, cutting speed, dimensional precision, roughness.

1. INTRODUCTION

Broaching is one of the processes of machining the inner surfaces profiled or deadlock, which provides a quality of processing, in terms of precision dimensional and shape, surface roughness, etc., corresponding to finishing operations.

To locate the broaching applicability as finishing process noted that processed by broaching inner surfaces range is quite large, [1] and can illustrate: round holes, polygonal holes, grooves, with keyways, inner teeth, holes profiled.

In industrial manufacturing processes, broaching operation is performed in one of two technological variants: by pulling the spindle, which is normal, and with pushing the spindle.

Kinematics of generating inner cylindrical surfaces by stitching entails a single continuous rectilinear movement to broach the work being immobile, [2]. This movement is the main movement of the cutting, whereby the machining allowance is removed, in a single pass. In some special broaching machines, spindle is fixed and the main motion straight running track.

For stitching inner cylindrical surfaces, running, first, in part a round hole with a diameter smaller than the final hole. By entering the broaching in this hole, track focuses on the leading portion and then the spindle is driven by machine, traveling to play until all the teeth to come in contact with the borehole wall it off from the chips. Each tooth of the spindle works as a planning knife. A tooth height is larger than the previous tooth height, height difference between two consecutive teeth constituting maternal thickness of each tooth removed [3].

In relation to the matters referred to immediately above, it can say that the way to solve them is the undoubtedly scientific experiment, but this captures only cliches of reality investigated process because the study does not allow for the totality of phenomena, all factors and legalities involved.

Experimenting requires the introduction of simplifying assumptions, which, if not well chosen and rigorously defined as a field of action, can remove the researcher scientific truth, may lead to results that do not match with reality and not thus practical utility.

2. EXPERIMENTAL TESTS PLANNING

To establish the clear objectives of experimental research, as well as to parameterize the variables studied processes, theoretical studies have proposed to conduct a systemic analysis of processes of stitching

and inner cylindrical surface grinding respectively, to highlight the factors involved in generating a certain processing accuracy and a certain surface quality, namely: inner cylindrical surface schemes generation by broaching and grinding respectively; equipment's and tools used in each case; auxiliary equipment's eventually; cutting environment and leading its way into the cutting area; thermal phenomena and elastic deformations of the system during the process, etc.

Given the basic criteria that must comply with experimental data acquisition approach, namely: minimizing of the experimental tests; providing the best precision data; providing the results easy to interpret.

It was imposed the following: introduction some simplifying assumptions, rigorously selected and designated as a major action to remove the researcher not scientific truth, not lead to results practically unusable; research substantiation on a good knowledge of the processes studied, their way of progress, the factors involved, using as a starting point and as a benchmark for comparison to previous research or / and data and conclusions resulting from the theoretical studies relating to your access theme.

To analyze the cylindrical inner surface broaching, viewed as a system transformation process, bowed, in principle, the scheme shown in figure 1.

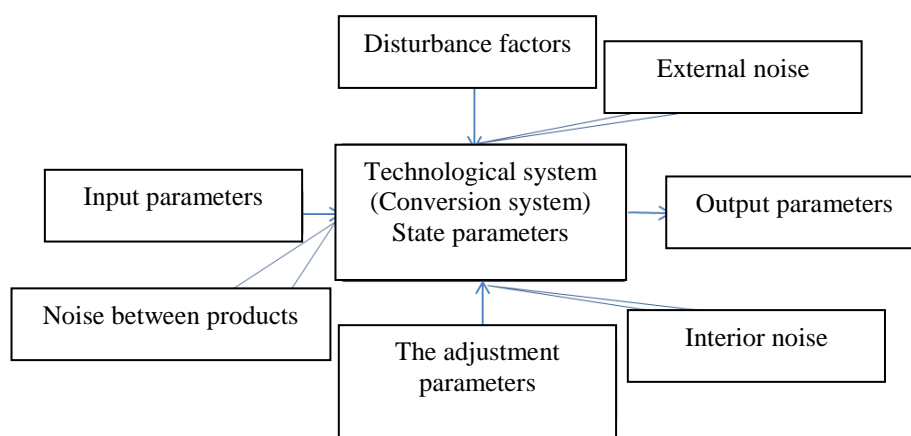


Fig. 1. Scheme of technological system as a system transformation

The scheme presented in figure 1 enables to identify of the following categories size involved in the technology operation, in the general case:

- Input parameters, which refers to the features that you have thought the process products intended for processing before transformation;
- Condition parameters, they are system-specific parameters that affect the trials but cannot be changed during operation;
- Piloting parameters (control), represented by the sizes that allow the operator to control the operation of the system;
- Parameters of disturbance (noise), ie sizes that occur beyond the control of the system operator (as an example: outside temperature, vibrations from the environment, etc.).
- Output parameters, which relate to the results of the relative both to the performance, quality and the phenomenon of thermal energy, etc.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The processing carried out in experiments conducted in the inner cylindrical surface broaching were carried out in a horizontal broaching machine M.B.1.5-15 A type. In terms of tools, the experiments developed in this research were used cylindrical brooches made from steel cutting Rp3 treated at (63÷65)HRC and steel body 40Cr10 with (35÷40)HRC and the diameter of teeth calibration $D_c = (25.03-0.05)$ mm. For work, brooches were caught with a device type collet. Blank pieces of experimental were made from three materials commonly used in machine manufacturing and were surveyed in the research on inner cylindrical surfaces rectification, namely: OLC45; 90VMoCr1 80; 40BCr10.

Chemical compositions of the three materials, determined by spectrographic analyser SPECTRUM as shown in table 1, and the HB hardness values of the same material, are given in table 2.

Table 1

Chemical composition of materials used in experiments test pieces

Material	Chemical composition, [%]								
	Fe	C	Mn	S	P	Si	Cr	Mo	B
OLC45	97.9	0.47	0.66	0.025	0.01	0.30	0.18	0.03	-
90VMoCr180	78.3	0.92	0.98	0.03	0.012	0.96	17.4	1.12	-
40BCr10	96.6	0.41	0.62	0.038	0.035	0.35	1.2	-	0.003

Table 2

HB mechanical characteristics of pieces material used in experiments

Mechanical characteristics	Processed material		
	OLC45	90VMoCr180	40BCr10
HB	207	265	217

Processed sample pieces of stitching experiments were bushing type the following dimensions: outer diameter-52mm; inner diameter-25mm; sleeve length-24.5mm.

The inner cylindrical surface of the work piece has been machined parts before broaching, drilling and turning through the inner diametrical share $\phi 24 + 0.210$.

As objective functions represented performance parameters of the process of stitching the inner cylindrical surfaces, of quantities describing the processing accuracy of such surfaces and surface quality obtained

respectively, it was opted to take the study of: circularity deviation of the circular cylindrical inner surface paperbacks; the inner cylindrical surfaces roughness processed by roughness parameter Ra; hardness in the surface layer of the inner cylindrical surfaces machined by broaching. Please note that the results measured in experimental research developed for the inner cylindrical surface finishing by broaching, were statistically processed in the computer system, using for this purpose the DataFit 6.1 software running under Microsoft Windows operating environment and provides a number of facilities. For further processing, the Microsoft Excel was used.

The experimental data results as the average of the values of the deviations from circularity A_c , to the data points considered are presented in table 3.

Table 3

The experimental data obtained by measuring the deviations from circularity, A_c

Experiment number	v_a [m/min]	A_c [mm]		
		OLC45	90VMoCr180	40BCr10
1	2	0.008	0.009	0.006
2	2.5	0.008	0.009	0.008
3	3	0.006	0.007	0.010
4	3.5	0.005	0.009	0.015
5	4	0.008	0.013	0.016
6	4.5	0.011	0.015	0.019
7	5	0.014	0.016	0.019

Mathematical forms of regression functions obtained with DataFit program and chosen as the best models dependence parameter values needle stitching cutting speed at will, for strings corresponding data

obtained from experimental measurements carried out for the three materials studied, together with the values of the coefficients of the multiple regression R^2 are presented in table 4.

Table 4

Mathematical forms of $A_c=A_c(v_a)$ dependency

Material	Regression function	R^2
OLC45	$A_c=2.22 \times 10^{-4} \times v_a^3 - 4.76 \times 10^{-5} \times v_a^2 - 6.36 \times 10^{-3} \times v_a + 1.96 \times 10^{-2}$	0.9286
90VMoCr180	$A_c=-1.11 \times 10^{-4} \times v_a^3 + 1.3 \times 10^{-2} \times v_a^2 - 4.57 \times 10^{-2} \times v_a + 5.77 \times 10^{-2}$	0.9402
40BCr10	$A_c=-8.88 \times 10^{-4} \times v_a^3 + 8.71 \times 10^{-5} \times v_a^2 - 2.19 \times 10^{-2} \times v_a + 2.22 \times 10^{-2}$	0.9854

The DataFit program allowed and plotting the data points and curve fitting response for each model $A_c=A(V_a)$. By exporting the results to Microsoft Excel of data processing with DataFit program was possible to trace in the same graph, the curves

of mathematical models presented in table 4 for comparison.

The points plotted on the curves from figure 2 illustrate the corresponding responses of the models on the experimental points.

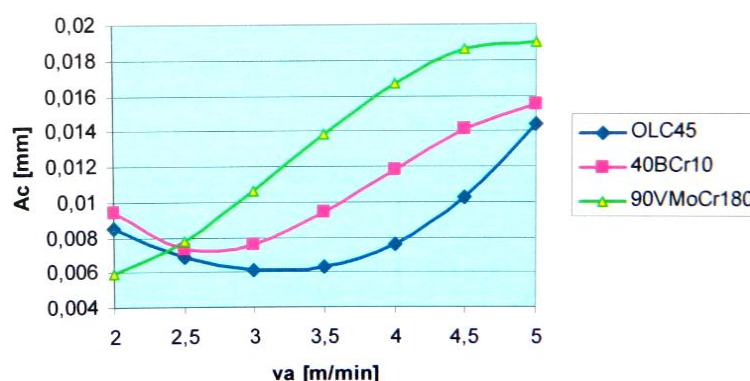


Fig. 2. The models curves $A_c=A_c(V_a)$ for the three studied steels

The results presented, allowed the following observations and conclusions on the influence of the working speed and processed material on the deviations from circularity for cylindrical inner surface broaching:

-for OLC45 steel were obtained minimum values of the deviations from circularity, by placing the working conditions within the range of $V_a = (3-3.5)$ m/min;

-for 40BCr10 steel, resulting minimum values of the deviations from circularity, for value of work speed $V_a=(2.5\div 3)$ m/min;

-for 90VMoCr180 steel on the study of cutting speed values, resulted in a continued increase in deviations from circularity values.

The above conclusions can be explained by considering the fact that the processing of steels with higher mechanical properties, i.e.

cutting forces and dynamic loading are higher broaching machine, which leads to increased vibration size, especially with increasing speed work.

For 40BCr10 alloy steel with mechanical properties only slightly higher than steel OLC45 have resulted in the lowest values of the deviations from circularity, thus highlighted good machinability of the material under the circumstances.

Significantly higher values obtained for deviations from circularity, if 90VMoCr180 steel shows a smaller machinability of the material in the working conditions experienced in view here and qualities of the cutting tool or the spindle used.

CONCLUSIONS

The research was conducted as a pilot program based on the systemic analysis of the process of stitching the inner cylindrical surfaces that allowed highlighting the factors involved in the process and the selection of independent influence factors, which were subjected to research.

The aim was thus to determine the influence of experimental work speed and processed material on some objective functions represented by a series of performance parameters of the process of stitching the inner cylindrical surfaces, which describe the processing accuracy and surface quality obtained that were investigated influences on deviations from circularity of the inner cylindrical surfaces processed.

The program of experimental research has been carried out and then processed by stitching, three pieces of material evidence (OLC45, 40BCr10 and 90VMoCr180) equipment, devices and tools used for this purpose are chosen and carefully prepared to ensure clear results.

Also, the measurements of performance parameters studied were achieved by applying the appropriate methods and using modern

devices, thus ensuring the quality of data collected.

It must be remembered here that the experimental data was performed under computer using programs (Microsoft Excel, DataFit) and special tools developed by the author for this purpose (spreadsheet in Microsoft Excel)

In terms of mathematical description of the influence of cutting speed, the deviations from circularity of parts processed by broaching were established functions depending dimensional form complex mathematical average of polynomial type of order 3 and order 6 in isolated cases of order 2 and 4.

The circularity deviations, A_c , of the inner cylindrical surfaces manufactured by broaching, within experimental investigations were within its overall (5-20) μm and between (5-14) μm for steel OLC45, between (7-16) μm for 40BCr10 and (6-19) μm for 90VMoCr180 material.

The results of the research showed that with the increasing of mechanical characteristics of steel processed due to increased dynamic load broaching machine, effort and vibration in the system, resulting largely with increasing cutting speed value, the minimum point in the evolution of deviations from circularity moves to the lower values corresponding to the working speed.

BIBLIOGRAPHY

1. Voicu M., Calea Gh. Utilajul și tehnologia frezării, mortezării și broșării, EDP Publishing House, Bucharest, 1973.
2. Bohosievici C. Tehnologii moderne de prelucrare mecanică, Politehnic Institute of Iași, 1981.
3. Mineciu C., Predinca N. Bazele așchierii și generării suprafețelor, Politehnic Institute of Bucharest, 1984.

Prezentat la redacție la 13 decembrie 2014

(297X210 mm). Parametrii paginii: 25 - stînga (Left), 20 - sus (Top), 20 - jos (Bottom), 15 - dreapta (Right), 12,5 - antet (Header), 0 - subantet (Footer), 2 coloane. Dimensiunile fontului de imprimare - 12 points. Aliniatele – 1 cm. Spațiul dintre liniile (Line Spacing) aceluiși paragraf, inclusiv titlul lucrării și informațiile despre autori - un interval. Se va accepta cu trecerea cuvintelor dintr-un rînd în altul. Ultima pagină, în limita posibilităților, va fi completă.

2.4. Structura articolului

CZU se va situa în partea stîngă a paginii.

Titlul se va da complet, maximum 3 rînduri, pe toată lățimea paginii (12 points, BOLD, CENTER, ALL CAPS).

Informațiile despre autori se vor da cu aldine, în limba în care este scrisă lucrarea, în următoarea consecutivitate: Numele și Prenumele autorului, afilierea. Dacă coautorii lucrării sînt angajații aceleiași instituții, denumirea ei se va da o singură dată. Pentru corespondența se indică e-mail-ul unuia din autori, însemnat cu asterix.

Rezumatul va cuprinde descrierea succintă a obiectului, metodelor și rezultatelor cercetării în limbile română și engleză și nu va depăși 10 rînduri. Mărimea caracterilor – 10 points. Cuvîntul „Rezumat” nu se va indica.

Cuvintele-cheie vor fi indicate după rezumatul articolului în limbile originalului, română și engleză.

Introducerea va reflecta stadiul actual al cercetărilor în domeniu. În caz de necesitate, va cuprinde o scurtă analiză istorică. Introducerea se va încheia cu expunerea scopului lucrării.

Conținutul lucrării va include expunerea metodicii cercetării (experimentală sau teoretică), obiectul cercetării, echipamentul, metodele de măsurare și de observare, precizia și erorile metodicii experimentului. Se vor indica rezultatele obținute și analiza lor. Nu se va admite repetarea datelor în tabele, desene și texte.

În concluzii se va expune succint esența cercetării efectuate, relievăndu-se importanța și gradul de noutate a rezultatelor obținute.

Titlul fiecărui paragraf se va evidenția cu aldine. Titlurile de capitol vor fi separate de textul curent printr-un spațiu.

În fața textului fiecare titlu de subcapitol cu doi indici se lasă un spațiu liber de un rînd. Aliniatele se vor marca prin introducerea unui „<Tab>”. Pentru scoaterea în relief a unor concepte se vor folosi aldinele (**fără subliniere**).

Tabele se vor numerota cu cifre arabe în partea stîngă (de ex.: „Tabelul 1”), după care, în același rînd, va urma denumirea și tabelul propriu-zis. Tabelele vor fi separate de textul curent printr-un spațiu. Toate liniile ce formează coroiajul tabelului vor avea aceeași grosime (1 points). În tabela textuală cifrele se vor scrie cu fontul 10 points, normal. Dacă textul va conține un singur tabel, acesta nu se va numerota.

Ilustrațiile (figurile, schemele, diagramele, fotografiile etc.) se vor prezintă în alb-negru, inserate în textul de bază sau pe foi aparte. Toate figurile se vor numerota cu cifre arabe (în ordinea apariției lor în lucrare), după care se va da legenda lor. Toate semnele sau marcările ilustrate se vor defini în legendă. În cazul mărimilor fizice, se vor indica unitățile de măsură. Dacă lucrarea va conține o singură figură, ea nu se va numerota. Figurile vor fi separate de textul curent printr-un spațiu. Fotografiile introduse în text se vor scana cu o rezoluție de minim 300 dpi (preferabil 600 dpi) și se vor prelucra pentru un contrast bun.

Nu se admite lipirea fotografiilor sau desenelor pe foi separate. Adnotările de pe figuri se vor face în cifre sau litere cu înălțimea caracterelor echivalentă fontului 10 points. Legenda se va culege cu 10 points.

Formule matematice. Toate formulele matematice se vor scrie, **ÎN MOD OBLIGATORIU**, cu editorul de ecuații din procesorul de texte Microsoft Word for Windows: 95/, 97/, 98/, 2000, (Version 6.0/, Version 7.0, 2000) italice, centrat, prin culegerea fiecăreia din rînd nou. Exigențele corespunzătoare vor urma imediat după formulă și se vor introduce prin „unde”, respectîndu-se ordinea semnelor din ecuație sau relație. Dacă textul va conține mai multe ecuații sau relații, acestea se vor numerota cu cifre arabe la sfîrșitul rîndului, în partea dreaptă a coloanei. După descifrarea simbolului-literă, se va pune virgula, apoi se va indica unitatea de măsură.

Unitățile de măsură ale mărimilor fizice se vor prezenta în sistemul internațional de unități (SI).

Bibliografia Termenul „Bibliografie” va fi separat de textul curent prin spațiu. În text, referințele se vor insera prin cifre încadrate între croșete, de exemplu: [2], [5-7], și se vor prezenta la sfârșitul articolului într-o listă aparte, în ordinea apariției lor în text, în conformitate cu cerințele CNAA al Republicii Moldova. Referințele bibliografice se vor da în limba originalului. Nu se vor accepta referințe la surse nepublicate.

III. OBSERVAȚII FINALE

Informația despre autori și rezumatele în alte limbi decât originalul se vor plasa după

bibliografie. Conținutul rezumatului expus în trei limbi va fi identic.

Materialul cules se va prezenta în format electronic prin e-mail la adresa secretarului științific (alexandr.ozhegov@yahoo.com) sau la adresa redactorului-șef al revistei (pavel.topala@gmail.com), precum și într-un exemplar printat (cu contrastul bun) semnat de toți autorii (după bibliografie).

Pentru relații suplimentare se va indica adresa, numărul de telefon și e-mail-ul unuia dintre autori.

Articolele care nu vor corespunde cerințelor expuse, normelor limbii și stilului vor fi respinse.

Materialele prezentate la redacție nu se vor restitui autorului.

Prezentat la redacție la DD MMMM YYYY

columns. Font size Print - 12 points. Paragraphs - 1 cm. Line Spacing within the same paragraph including the title and information about the author – one interval. Transference of words from one line to another is accepted. It is desirable that the last page should be complete.

2.4. Structure of the article

UDC should be placed on the left side of the page.

The title should be complete, up to 3 lines, on the full width of the page (12 points, BOLD, CENTER, ALL CAPS).

The information about the authors should be given in bold in the language of the written paper in the following sequence: author's surname and first name (full), affiliation. If the co-authors are employees at the same institution, its name should be given only once.

The abstract should include a brief description of the subject matter, methods and research findings and should not exceed 10 lines. Font size - 10 points. The word "Abstract" should not be typed.

The keywords will be listed after the abstract in original language, Romanian and English.

The introduction should reflect the current state of research in the field. If need be, it will include a brief historical analysis. The introduction should end with an account of the paper aims.

The main text should include an account of the research methodology (experimental or theoretical), subject of research, equipment, measurement and observation methods, the precision and errors of the experiment methodology. It should include the results and their analysis. It is not allowed to repeat data in tables, drawings and texts.

The conclusion should briefly expound on the essence of conducted research highlighting the importance and degree of the novelty of results.

The title of each paragraph should be in bold. A space should be left between chapter titles and the text.

One line space is left before the text of each two index sub-chapter title. Paragraphs should be marked by the introduction of a

"<Tab>". Bold type (no underlying) should be used to emphasize certain concepts.

The tables should be numbered with Arabic numerals on the left (e.g.: "Table 1"); this should be followed in the same line by the title and the table itself. The tables should be separated from the current text by one space. All the lines that form the table welding should have the same thickness (1 point). The font of the figures in the text of the table should be normal, 10 points. If the text contains a single table, it should not be numbered.

The illustrations (figures, charts, diagrams, photos, etc...) should be black and white, inserted in the main text or on separate sheets. All figures should be numbered with Arabic numerals (in order of their appearance in the paper) after which they should be explained. All signs and markings should be defined in the explanatory text. If there are physical dimensions, the measurement units should be indicated. In case the work contains only one figure it should not be numbered. The figures should be separated from the current text by a space. The photographs included in the text should be scanned at a minimum of 300 dpi (preferably 600 dpi) resolution and should be processed for a good contrast.

It is not allowed to stick photos or drawings on separate sheets. The notes on figures should be in numbers or letters with similar 10 point font characters. The explanatory text should be typed with the same character size - 10 points.

Mathematical formulas. **It is obligatory** to write all mathematical formulas using the equation editor of Microsoft Word processor for Windows 95/97/98/2000, (Version 6.0 /, Version 7.0, 2000) in italics, centered, each one should be typed beginning with a new line. The corresponding requirements should immediately follow the formula beginning with "where" and observing the order of signs in the equation or relation. If the text contains more equations or relations, they should be numbered with Arabic numerals at the end of the line on the right side of the column. A comma should be used after the letter - symbol is deciphered; the measurement unit should be indicated.

The measurement units of physical dimensions should be presented through the International System of Units (SI).

The bibliography. The term "*Bibliography*" should be separated from the text by space. In the text, the references should be inserted by numbers enclosed in square brackets, e.g. [2], [5-7], and should come at the end of the article in a separate list in order of their appearance in the text, in concordance with requirements submitted by NCAA of the Republic of Moldova. The references should be given in the source language. References to unpublished sources are not allowed.

III. CONCLUDING REMARKS

The information about authors and the abstracts in languages other than the source one

should be placed after the bibliography. The content of the abstract presented in three languages should be identical.

The typed material should be presented both in electronic format send by e-mail (on the scientific secretary address alexandr.ozhegov@yahoo.com or on the responsible editor's address pavel.topala@gmail.com) and in a printed copy (with good contrast) signed by all authors (after the Bibliography).

One of the authors' address, telephone number and E-mail should be indicated for additional information.

The articles that do not meet the described requirements, the norms of language and style will be rejected.

The materials submitted to the editorial board will not be returned to the author.

Prezentat la redacție la DD MMMM YYYY