



ISSN 1857-0437

Universitatea De Stat „Alecu Russo”

FIZICĂ ȘI TEHNICĂ:

Procese, modele, experimente



UNIVERSITATEA DE STAT „ALECU RUSSO”

ISSN 1857-0437

FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: procese, modele, experimente

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

2
2011

Bălți

Fondatorul: Universitatea de Stat „Alecu Russo”

Anul fondării: 2006

Colegiul de redacție:

Pavel Topală, dr. hab., prof., redactor-șef, Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova
Valeriu Canțor, Academician al A.Ş. a Moldovei
Leonid Culic, dr. hab., prof., Membru cor. al A.Ş. a Moldovei
Alexandr Dikusar, dr. hab., prof., Membru cor. al A.Ş. a Moldovei
Petru Stoicev, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică a Moldovei
Alexandr Mihailov, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică din Donețk, Ucraina
Valeriu Ureadov, dr. hab., Inst.de Radiofizică, Nijnii Novgorod, Rusia
Laurențiu Slătineanu, dr. ing., prof., Universitatea „Gh. Asachi”, Iași, România
Gheorghe Popa, dr., prof., Universitatea „Al.I.Cuza”, Iași, România
Vasile Șaragov, dr. hab., conf., Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova
Valeriu Dulgheru, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică a Moldovei
Alexandru Balanici, dr., conf., Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova
Valeriu Guțan, dr., conf., Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova
Eugeniu Plohotniuc, dr., conf., secr. științific, Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova

Tehnoredactare:

Andrei Cerneleanu, șef laborator, Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova

Design și aspectul paginii de titlu:

Mihail Eșanu, Vladimir Gorbatîi, studenți, Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova

Redactori:

Ala Sainenco, dr., conf., Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova
Elena Sirota, dr., conf., Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova
Iulia Ignatiuc, dr., conf., Universitatea „Alecu Russo”, Republica Moldova

Adresa redacției: Universitatea de Stat „Alecu Russo”,
str. Pușkin 38, 3100, Bălți, Republica Moldova
Tel.: (231)52368, fax: (231)52439
E-mail: TFMI.Decan@usb.md
<http://fizteh.usb.md>
<http://libruniv.usb.md/publicatie/fizteh.htm>

Tiparul: Tipografia Universității de Stat „Alecu Russo”
© Universitatea de Stat „Alecu Russo”
Presa universitară bălțeană, 2011

ISSN 1857-0437

CUPRINS

Дука Г.Г., Шарагов В.А.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами 5

Мозговой А.В.

Использование рассеяния механической энергии при оценке эффективности обработки поверхности стали алмазным выглаживанием 12

Popa Mihail, Rusu Gheorghe Ioan

Spectrele de absorbție ale straturilor subțiri de ZnSe 18

Popa Mihail, Rusu Gheorghe Ioan

Cercetarea termoluminescenței straturilor subțiri de ZnSe 23

Перетятку П.В., Ожегов А.В., Мазанко В.Ф., Герцикен Д.С., Миронов Д.В.

Взаимодействие железа с титаном, цирконием и углеродом в среде керосина и пентана при обработке искровыми разрядами 26

Перетятку П.В., Унгуряну Е.И., Мазанко В.Ф., Герцикен Д.С., Миронов Д.В.,

Носовский О.И.

Взаимодействие титана и никеля с углеродом при электроискровом легировании в углеродосодержащих средах 31

Куликова О.В., Кузнецов А.В., Пышкин С.Л., Симинел А.В., Раку А.В.

Фотолюминесценция в нанокристаллическом фосфиде галлия 38

Băncilă Simion

The study of thermal properties of liquid metals using the method of temperature radial waves 42

Plohotniuc E.F., Botnariuc S.B., Țiganaș I.P.

Receiving-measuring complex for Doppler oblique sounding of the ionosphere 47

Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista

„Fizică și tehnică: procese, modele, experimente” 53

Exigencies concerning the presentation of scientific works for the journal

„Physics and engineering: processes, models, experiments” 56

CONTENTS

Duca G.G., Sharagov V.A.	
X-ray phase analysis of reaction products of industrial glasses with fluorine- and chlorine containing reagents	5
Mozgovoy A.V.	
Using mecanical energy scattering in evaluating the effectiveness of steel surface processing via diamond	12
Popa Mihail, Rusu Gheorghe Ioan	
The absorbtion spectra of ZnSe thin films	18
Popa Mihail, Rusu Gheorghe Ioan	
The research of thermoluminiscence of ZnSe thin films	23
Pereteatcu P.V., Ojegov A.V., Mazanko V.F., Gertsriken D.S., Mironov D.V.	
Interaction of iron with titanium, zirconium and carton in the medium of kerosene and pentane while processing with electro spark	26
Pereteatcu P.V., Ungureanu E.I., Mazanko V.F., Gertsriken D.S., Mironov D.V.	
Interaction of titanium and nickel with carbon at electro-spark alloying in carbonaceous media	31
Kulikova O.V., Cuznetsov A.V., Pyshkin S.L., Racu A.V., Siminel A.V.	
Фотолюминесценция в нанокристаллическом фосфиде галлия	38
Băncilă Simion	
The study of thermal properties of liquid metals using the method of temperature radial waves	42
Plohotniuc E.F., Botnariuc S.B., Țiganaș I.P.	
Receiving-measuring complex for Doppler oblique sounding of ionosphere	47
Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista „Fizică și tehnică: procese, modele, experimente”	
Exigencies concerning the presentation of scientific works for the journal „Physics and engeneering: processes, models, experiments”	53
	56

УДК 666.1.053.65:546.121

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ С ФТОРХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Дука Г.Г. - академик

(Академия Наук Республики Молдовы)

Шарагов В.А. - доктор хабилитат, конференциар

(Бельцкий Государственный Университет им. Алексу Руссо, Республика Молдова)

Обсуждается методика анализа продуктов реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами. Термохимическая обработка промышленных стекол газообразными реагентами выполнялась в лабораторных и производственных условиях. Приводится состав налета выщелачивания, образующегося при термохимической обработке промышленных стекол дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном. Сопоставляются преимущества и недостатки разных методов анализа налета выщелачивания. Обсуждается механизм реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами.

ВВЕДЕНИЕ

Стекло относится к одному из наиболее распространенных материалов. Отличительными качествами стекла являются его уникальные оптические характеристики. Главными недостатками большинства видов стекла являются низкая механическая прочность, плохая термостойкость, а в некоторых случаях и недостаточная химическая стойкость [1].

Разработаны различные методы повышения эксплуатационных свойств стеклоизделий, которые условно можно разделить на два главных направления: модификация поверхностных слоев стекла и создание в них напряжений сжатия [2-4].

Наиболее простым и эффективным методом повышения химической стойкости поверхности стекла является выщелачивание газообразными реагентами. Водо- и кислотостойкость стекла под воздействием кислых газов возрастает на 1-2 порядка, при этом также повышается его механическая прочность на 15-20 %, термостойкость и микротвердость – на 10-15 % [5-8]. В качестве газообразных реагентов чаще всего применяются оксиды серы, фторхлорсодержащие соединения, хлористый водород, а также смеси газов [5]. В производственных условиях наибольший эффект в повышении эксплуатационных свойств стеклоизделий достигается при использовании для термохимической обработки газов класса фреонов [9, 10].

Известно, что в результате химического взаимодействия стекла с кислыми газами на его поверхности образуются продукты реакции в виде так называемого налета выщелачивания [5, 6]. Информация о составе продуктов реакции важна для установления компонентов стекла, экстрагируемых из его поверхностных слоев.

Анализ продуктов реакции стекла с кислыми газами связан с определенными трудностями. Во-первых, в лабораторных условиях на поверхности стекла образуется налет выщелачивания незначительной толщины (обычно доли мкм). В некоторых случаях при интенсивном выщелачивании стекла газообразными реагентами толщина налета может достигать до 1 мкм [5].

Во-вторых, для однозначной идентификации продуктов выщелачивания стекла кислыми газами для анализа необходимо использовать навеску налета, который собирается с образца площадью не менее 3-5 дм². Для некоторых видов стекла термохимическая обработка образцов вышеуказанной площадью не представляется возможной. Кроме того, для анализа следует применять сложную и дорогую аппаратуру.

Цель проведенных экспериментов заключалась в выяснении возможностей применения рентгенофазового анализа для определения минералогического состава продуктов реакции промышленных стекол с газами класса фреонов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследований являлись промышленные стеклоизделия разного назначения. Эксперименты проводились на

образцах листового стекла, стеклянной тары (бутылках, банках и флаконах), изделиях из светотехнического, сортового и химико-лабораторного стекла. Химический состав стекол представлен в таблице.

Химический состав промышленных стекол

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Другие
Листовое	72,65	1,55	0,11	7,60	3,71	13,62	0,35	0,31	-
Сортовое прозрачное бесцветное	71,95	4,22	0,04	6,52	0,20	17,15	0,10	0,12	-
Сортовое медовое	71,27	1,52	0,05	9,44	0,21	17,01	0,25	0,33	-
Тарное обесцвеченное ССЗ	71,79	2,71	0,07	6,70	4,72	13,38	0,29	0,52	-
Тарное обесцвеченное КСЗ	71,81	2,53	0,07	6,54	4,60	13,72	0,25	0,43	-
Тарное обесцвеченное ЯСЗ	72,77	2,53	0,09	6,32	3,65	14,24	0,17	0,41	-
Бутылочное темно-зеленое ФСЗ	69,68	4,83	0,69	9,68	0,35	14,37	0,21	0,34	-
Свето-техническое розалиновое	71,48	2,74	0,04	7,32	0,22	17,10	0,36	0,31	0,02 Se, 0,14 Sb
Свето-техническое молочное	65,03	7,03	0,04	3,84	0,11	19,53	0,16	0,10	4,88 F ⁻
Химико-лабораторное	80,12	2,30	0,08	0,73	-	3,96	-	-	13,42 B ₂ O ₃

Примечание. Образцы отбирались: листового стекла - на Львовском мехстеклозаводе (Украина); сортовых и светотехнических стеклоизделий - на АО „Фламинго-96” (Республика Молдова); стеклотары – на стекольных заводах: Спировском (в таблице ССЗ) и Яконовском (ЯСЗ) (Россия); Кишиневском (КСЗ) и Флорештском (ФСЗ) (Республика Молдова); химико-лабораторных стеклоизделий – получены из Чехии.

Для термохимической обработки стекла применялись технические дифтордихлорметан и дифторхлорметан. Объясняется это тем, что при обычных условиях эти газы представляют собой безвредные и химически инертные соединения [11]. Термохимическая обработка стекла фторхлорсодержащими газами проводились в лабораторных и заводских условиях. В лабораторных экспериментах образцы стекла нарезались

из стеклоизделий, протирались спиртом и помещались в электрическую трубчатую печь при комнатной температуре.

Скорость нагревания образцов стекла не превышала 5...10°C/мин. При достижении заданной температуры в печь подавался газообразный реагент из баллона. Расход газового реагента контролировался и регулировался ротаметром типа РС-3А. Максимальная относительная погрешность измерения объема газа не превышала ± 3%.

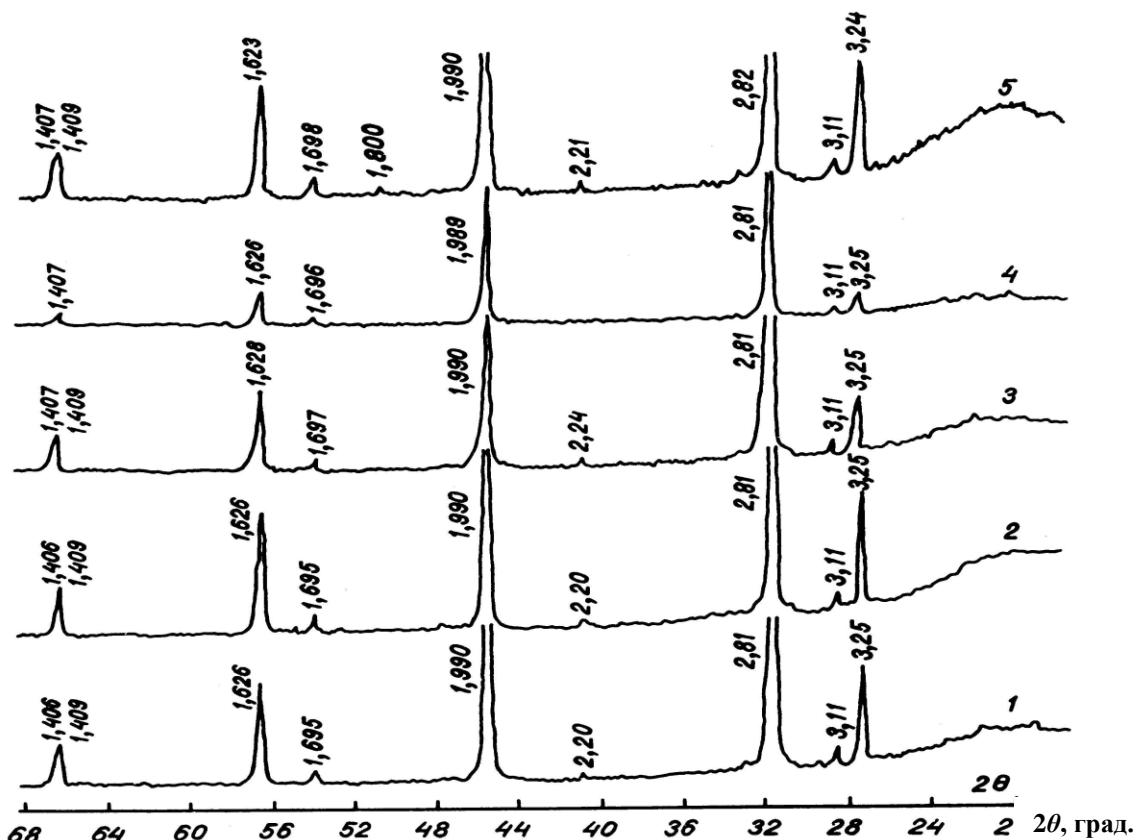
После окончания обработки образцы охлаждались в отключенной печи до комнатной температуры. Абсолютная погрешность регулирования температуры не превышала ± 10 °C.

Лабораторные режимы термохимической обработки стекла: температура – изменялась от 300 до 600 °C, объем реагента на одну обработку – от 1,5 до 30 л, продолжительность – от 5 до 30 мин. В результате термохимической обработки дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном на поверхности образцов отмечалось образование налета выщелачивания разной интенсивности.

В заводских условиях термохимической обработке подвергались листовое стекло и стеклянная тара. Листовое стекло обрабатывалось дифтордихлорметаном в процессе его производства на системе вертикального безлодочного вытягивания. Лента стекла обдувалась газообразным реагентом на стадии ее формования при температуре от 600 до 950 °C. На поверхности ленты стекла отмечалось образование налета выщелачивания. После

термохимической обработки лента стекла поступала на отжиг, а затем на резку. Стеклотара (банки, бутылки и флаконы) вырабатывалась на стеклоформующих машинах секционного, роторного и карусельного типов. Термохимическая обработка стеклотары фторхлорсодержащими газами выполнялась на разных стадиях производства: во время чистового выдувания изделий, на охлаждающих столиках стеклоформующих машин и во время отжига. Температура обработки составляла от 500 до 700 °C. В целом интенсивность выщелачивания стекла фторхлорсодержащими газами как в лабораторных, так и производственных условиях зависит, главным образом, от температуры стекла, продолжительности обработки и расхода реагента на обработку.

Минералогический состав продуктов реакции стекла с газообразными реагентами определялся на дифрактометре ДРОН-3,0 при Cu K α -излучении. Для анализа применялись пластинки листового стекла, подвергнутые термохимической обработке фторхлорсодержащими газами, а также



актограммы налета, образовавшегося при обработке промышленных стекол дифтордихлорметаном:
1 – листовое стекло, 2, 3, 4, 5 – тарные стекла Кишиневского, Яконовского, Спировского и Флорештского стекольных заводов соответственно (налет счищен с поверхности образцов).

порошки продуктов реакции, счищенные с образцов промышленных стекол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В лабораторных экспериментах после термохимической обработки пластинок листового стекла дифторди-хлорметаном и дифторхлорметаном на их поверхности визуально отмечалось появление налета слабой интенсивности при температуре термохимической обработки 300 °C. С повышением температуры термохимической обработки интенсивность налета возрастает.

На первой стадии анализа дифрактограммы снимались для **образцов стекла с налетом**.

На дифрактограммах выявлены две наиболее интенсивные линии $d = 2,81$ и $1,990 \text{ \AA}$, отвечающие соединению NaCl. Другие рефлексы из-за их слабой интенсивности однозначно расшифровать не удалось. Поэтому в дальнейшем в анализах применялся только **порошок налета**, снятый с поверхности обработанного стекла.

На рисунке представлены дифрактограммы продуктов реакции, счищенных с образцов промышленных стекол. Режим обработки листового стекла дифторди-хлорметаном: температура - 600 °C, продолжительность обработки - 15 мин, объем реагента – 15 л.

Дифрактограмма 1 иллюстрирует, что наиболее интенсивные рефлексы соответствуют хлориду натрия ($d = 3,25; 2,81; 1,990; 1,695; 1,626; 1,409 \text{ \AA}$), а значительно более слабые линии – хлориду калия ($d = 3,11; 2,20; 1,406 \text{ \AA}$). На основе полученных данных следует сделать вывод, что обработка листового стекла дифторди-хлорметаном приводит к выщелачиванию его поверхностного слоя, так как из него экстрагируются только щелочные катионы.

Идентичные результаты получены при анализе продуктов реакции тарных стекол с дифторди-хлорметаном (см. на рисунке дифрактограммы 2–5). Стеклотара обрабатывались дифторди-хлорметаном на

технологических линиях сразу после окончания процесса ее формования. Термохимической обработке подвергались бутылки и банки из прозрачного обесцвеченного стекла на Кишиневском стекольном заводе (2), бутылки и флаконы из прозрачного обесцвеченного стекла на Яконовском стекольном заводе (3), бутылки, флаконы и банки из прозрачного обесцвеченного стекла на Спировском стекольном заводе (4) и бутылки из темно-зеленого стекла на Флорештском стекольном заводе (5).

При термохимической обработке дифторди-хлорметаном химико-лабораторного стекла, сортовых стекол (прозрачного бесцветного и медового) и светотехнических стекол (розалинового и молочного) также образуются продукты реакции, содержащие только хлориды натрия и калия.

Следовательно, несмотря на значительное различие между составами промышленных стекол, а также и на разные режимы термохимической обработки в лабораторных и производственных условиях, в результате реакции стекла с дифторди-хлорметаном образуются одни и те же продукты.

В последующих экспериментах те же промышленные стекла термохимически обрабатывались дифторхлорметаном. Анализ налета также показал наличие в нем хлоридов натрия и калия.

Практика применения рентгенофазового анализа для идентификации продуктов реакции стекла с дифторди-хлорметаном и дифторхлорметаном выявила достоинства и недостатки этого метода. Рефлексы на дифрактограммах, снятых для образцов стекла с налетом имеют слабую интенсивность, а некоторые полосы вообще отсутствуют, вследствие чего нельзя однозначно идентифицировать продукты реакции. Кроме того, дифрактограммы получаются при использовании только **пластинок** стекла с налетом.

На дифрактограммах четкие и интенсивные полосы проявляются при анализе порошка налета, снятого с образца площадью не менее 3-5 dm^2 . Получение

такой навески налета проблематично в случаях, когда стекло слабо реагирует с газами или когда для обработки используются образцы небольших размеров и сложной формы (шарики, штабики, ампулы, трубы и т.п.). Рентгенофазовый анализ хорошо зарекомендовал себя в тех случаях, когда в состав налета входят одно-два соединения. При идентификации продуктов реакции сложного состава часто происходит накладка рефлексов, относящихся к разным веществам. Это усложняет анализ, а в некоторых случаях его выполнение становится невозможным.

Главным достоинством рентгенофазового анализа является сохранение естественного состояния налета выщелачивания. Существенным недостатком этого метода является отсутствие данных о наличии аморфных соединений в составе налета. Следовательно, рентгенофазовый анализ должен дополняться другими методами анализа.

В наших исследованиях продукты реакции стекла с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном дополнительно анализировались путем проведения рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического анализа.

Химический состав налета выщелачивания и характер его распределения на поверхности стекла исследовался на электронном микроскопе ЭММА-2 с приставкой МАР для микрорентгеноспектрального анализа. В налете анализировалось наличие следующих элементов: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, F и Cl (определения Na не проводились). Из указанных элементов были обнаружены только калий и хлор. Высокая чувствительность данного метода анализа позволяет проверить присутствие в налете тех химических элементов, которые находятся в составе стекла и газового реагента. Серьезным недостатком микрорентгеноспектрального анализа является сложность установления минералогического состава соединений, образованных на поверхности стекла при

воздействии на него кислых газов, и к тому же для проведения эксперимента требуется много времени.

Данные по пламенной фотометрии и химическому микроанализу свидетельствуют о том, что в растворе продуктов реакции промышленных стекол с газами класса фреонов содержатся ионы Na^+ , K^+ и Cl^- , а это согласуется с другими методами анализов. Соединения фтора в налете не выявлены.

Для проверки возможного улетучивания продуктов реакции при высокой температуре снимались дериватограммы порошка налета, полученного обработкой листового стекла дифтордихлорметаном при температуре 600 °C, и порошка NaCl квалификации "химически чистый" в качестве эталона. Термический анализ выполнялся на дериватографе ОД-102. Полученные результаты позволяют утверждать, что оба вещества практически одинаковы по составу. Из дериватограмм также следует вывод о малой летучести налета, т. е. при указанных режимах термохимической обработки стекла дифтордихлорметаном практически весь налет остается на поверхности образцов.

Таким образом, результаты анализа продуктов реакции промышленных стекол с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном свидетельствуют о протекании процесса выщелачивания, аналогичного реакции стекла с кислыми газами [5, 9].

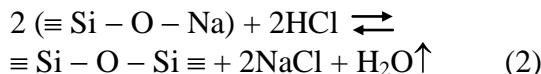
Механизм выщелачивания поверхностных слоев стекла кислыми газами характеризуется многообразием физико-химических явлений [9].

Химическое взаимодействие промышленных стекол с галогено-производными углеводородов упрощенно можно представить следующим образом. Вначале при воздействии на нагретое стекло фторхлорпроизводных углеводородов, например, дифтордихлорметана, происходит их гидролиз согласно реакции:

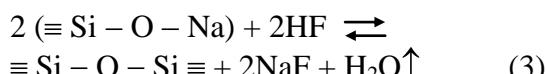


Образующиеся при распаде хлорид и фторид водорода взаимодействуют со стеклом как кислые газы.

Реакцию хлорида водорода со стеклом можно представить таким образом:



Взаимодействие фторида водорода со стеклом, по-видимому, может протекать по двум реакциям:



Наши эксперименты позволяют утверждать, что реакция промышленных стекол с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном в соответствии с уравнением (3) отсутствует. Термодинамические расчеты показывают возможность взаимодействия кремнекислородного каркаса стекла с фторидом водорода. Для проверки образования SiF_4 необходимо выполнить анализ газовой среды при выщелачивании промышленных стекол продуктами распада дифтордихлорметана и дифторхлорметана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа термохимическая обработка промышленных стекол дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном сопровождается образованием продуктов реакции, содержащих хлориды натрия и калия. Для термохимической обработки применялись образцы листового стекла, стеклянной тары (бутылки, банки и флаконы), изделия из светотехнического, сортового и химико-лабораторного стекла. Несмотря на значительное различие между составами промышленных стекол и режимами термохимической обработки в лабораторных и производственных условиях, в результате реакции стекла с

фторхлорсодержащими реагентами образуются одни и те же продукты.

Достоверность результатов рентгенофазового анализа подтверждена путем проведения рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического микроанализа.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами должен дополняться другими методами анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. SCHOLZE, H. Glass: Nature, Structure, and Properties. New-York, Berlin: Springer-Verlag, 1991. 356 p.
2. БУТАЕВ, А. М. Прочность стекла. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
3. СИЛЬВЕСТРОВИЧ, С. И. Механические свойства стекла. Обзорная информация. Москва: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
4. КАЗАКОВ, В. Д. Повышение эксплуатационной надежности стеклянной тары. Обзор. Москва: ЦНИИТЭИ пищепром, 1980. 49 с.
5. ШАРАГОВ, В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
6. БЕЗБОРОДОВ, М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск, Наука и техника, 1972. 304 с.
7. GEOTTI-BIANCHINI, F.; VERITA, M.; HREGLICH, S. a. a. Surface Chemistry of Commercial Glass Containers. Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 1995, V. 68 C1, P. 243-250.
8. GULOVAN, Yu. A. Surface phenomena in glass technology (A review). Glass and Ceramics. 2006. V. 63, №5-6. P. 146-153.
9. ŞARAGOV, V. Autoreferat tezei de doctor habitat în ştiințe chimice. Aspecte fizico-chimice de interacțiune a sticlelor anorganice cu gaze chimic active și cîmpuri electomagnetice. Chișinău: Universitatea de Stat din Chișinău, 2007. 38 p.
10. SHARAGOV, V. Properties of glass containers after thermochemical treatment by gases. Proc. of the 9-th Conference on Science

and Engineering of Oxide Materials. CONSILOX. Sighișoara (România). 2004. P. 103–110

11. ТОМАНОВСКАЯ, Б. Ф.; КОЛОТОВА, Т. Е. Фреоны. Свойства и

применение. Справочник. Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1970. 182 с.

CZU 666.1.053.65:546.121

X-RAY PHASE ANALYSIS OF REACTION PRODUCTS OF INDUSTRIAL GLASSES WITH FLUORINE- AND CHLORINE-CONTAINING REAGENTS

Duca G.G. – academician

(Academy of Sciences of Moldova)

Sharagov V.A. – doctor habilitat

(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The technique of analysing reaction products of industrial glasses with fluorine- and chlorine-containing gases is discussed. Thermochemical treatment of industrial glasses with gaseous reagents was held in laboratory and industrial conditions. The composition of the dealkalization bloom, formed during the thermochemical treatment of industrial glasses with difluorodichloromethane and difluorochloromethane is presented. The advantages and disadvantages of different methods of analysis of bloom dealkalization are compared. A mechanism of reaction of industrial glasses with fluorine- and chlorine-containing reagents is offered.

Prezentat la redacție la 11.05.2011

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАССЕЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ АЛМАЗНЫМ ВЫГЛАЖИВАНИЕМ

Мозговой А.В. – к. т. н., доцент

(Винницкий государственный педагогический университет им. Михаила Коцюбинского, Украина)

Изучалось влияние усилия прижима алмазного наконечника к поверхности вала газотурбинного двигателя на параметры свободных затухающих поперечных колебаний консольных образцов. Построенная математическая модель позволяет исследовать колебания слоистых стержней в зависимости от модулей упругости, декрементов колебания каждого слоя, форм колебаний и конструктивных размеров.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение надежности и обеспечение высокого ресурса газотурбинных двигателей (ГТД) возможно при разработке эффективных технологий. Только комплексный подход к учету технологических факторов изготовления комплектующих деталей может обеспечить оптимальные эксплуатационные свойства изделия [1-3]. Наиболее нагруженными и труднообрабатываемыми деталями ГТД являются тонкостенные валы [3]. Существенное влияние на эксплуатационные свойства валов оказывает финишная поверхностная пластическая обработка, к которой относится и алмазное выглаживание. Метод алмазного выглаживания является одним из наиболее перспективных видов термомеханической обработки металлов и сплавов, позволяющим существенно повысить эксплуатационные характеристики изделий. В процессе алмазного выглаживания происходит упрочнение материала и повышается его износстойкость. Обработка данным методом изменяет свойства как приповерхностного слоя материала, так и всего изделия. При этом происходит существенное изменение структуры материала.

При натурных испытаниях деталей и конструкций ГТД существуют определенные технические сложности и большие материальные затраты.

Исследования в лабораторных условиях влияние режимов алмазного выглаживания на формирование комплекса параметров качества тонкостенных валов ГТД, а также изучение поведения материала при эксплуатационных режимах экономически выгодно и уменьшает время на получение результатов исследований.

Используя свободные затухающие колебания, в работах [4-6] показано, что метод внутреннего трения может успешно применяться для изучения влияния различных технологических операций изготовления валов ГТД. Анализ полученных результатов амплитудной зависимости внутреннего трения, в зависимости от режимов поверхностной пластической обработки алмазным выглаживанием, показал, что наиболее оптимальной является обработка поверхности усилием в 200 Н. Анализ температурной зависимости внутреннего трения образцов, обработанных при разных режимах алмазным наконечником, позволили определить оптимальные режимы технологической обработки деталей для получения необходимых эксплуатационных характеристик.

Степень упрочнения, величина остаточных напряжений и глубина их залегания определяются, как правило, экспериментально, что является трудоемким процессом. Использование аналитических методов математического описания исследуемых процессов перспективно.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований являлись образцы стали 07Х12Н2МБФ, которые прошли упрочняющую термическую обработку и финишную механическую обработку алмазным выглаживанием с различной величиной силы прижима рабочей части алмазного наконечника. Усилие прижима изменялось в пределах от 50 Н до 300 Н через каждые 50 Н. Предварительная термическая обработка проводилась закалкой от 1273-1323 К в масло, с последующим отпуском при температуре 913-943 К. Из готового изделия цилиндрической формы получены образцы с помощью электроискровой резки, длинная часть которых совпадает с осью цилиндра.

Измерения внутреннего трения (Q^{-1}) и динамического модуля упругости ($G \approx f^2$) образцов данной стали в работах [4-6] проводили на низкочастотной установке типа обратного крутильного маятника. Частота колебаний составляла 1,5 Гц, температура – от 293 К до 873 К, амплитуда сдвиговой деформации – $5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-3}$. Ошибка при определении Q^{-1} зависела от амплитудных и температурных интервалов измерения и в среднем составляла не более 3 %.

В данной работе исследовали свободные поперечные затухающие колебания консольного образца. Колебания записывали с помощью программы Sound Forge на установке [7,8] и с помощью предложенной специальной программы Damping получили общую обводную, обводную полосы частот и обводную наибольшей гармоники в полосе частот. Также программа, в зависимости от времени, определяет частоту, амплитуду и логарифмический декремент колебаний системы.

Предлагаемая программа совершает частотно-полосовой анализ сигнала обводной свободных затухающих колебаний, хранящийся в 16-битных, PCM (Pulse Code Modulation), моно, 44100 Гц частотой дискретизации звуковых файлов формата RIFF(wav). Программа

обеспечивает вычисление параметров и пользовательский интерфейс для ввода необходимых параметров и отображения результатов для дальнейшего анализа.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке поверхности вала ГТД алмазным выглаживанием в поверхностном слое образуется зона дробления исходного зерна, величина которой достигает 60-100 мкм. Результаты замера микротвердости показывают, что в области больших пластических деформаций существует переходная упрочненная зона [9,10]. Расчет глубины упрочненного слоя выполнен в работе [9] и составляет 0,55 мм. Поэтому подготовленные образцы для исследований представляют собой трехслойный стержень, схема которого представлена на рис. 1.

Слои толщиной t_1 и t_3 – упрочненные, а слой толщиной t_2 имеет свойства исходного материала.

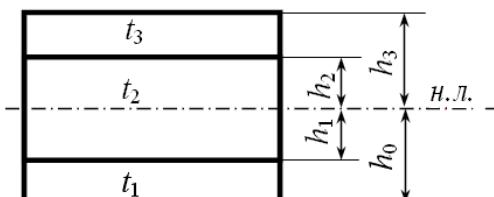


Рис. 1. Схема трехслойного стержня.

При помощи программы Sound Forge после возбуждения колебаний их кривая записывается в компьютер в отдельный файл. На рис. 2 представлены кривые затухания колебаний шести исследуемых образцов. Номер образца соответствует величине усилия, с которым прижимался алмазный наконечник к поверхности: первый образец соответствует усилию 50 Н и далее через 50 Н до шестого образца, для которого усилие составляло 300 Н.

Различные усилия при технологической операции с использованием алмазного наконечника внесли изменения в структуру материала, что и вызвало различие вида кривых затухания свободных поперечных колебаний консольных образцов.

На рис.3 представлены результаты обработки кривых затухания программой Damping.

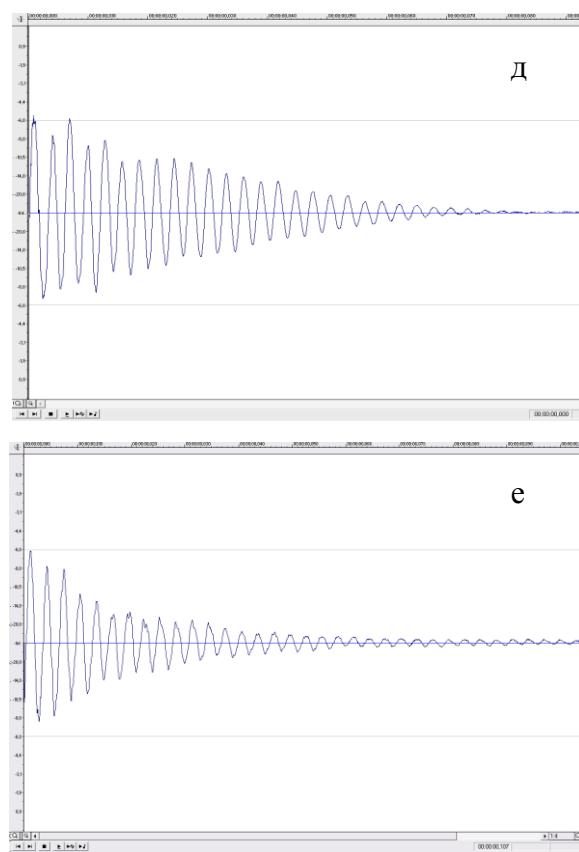
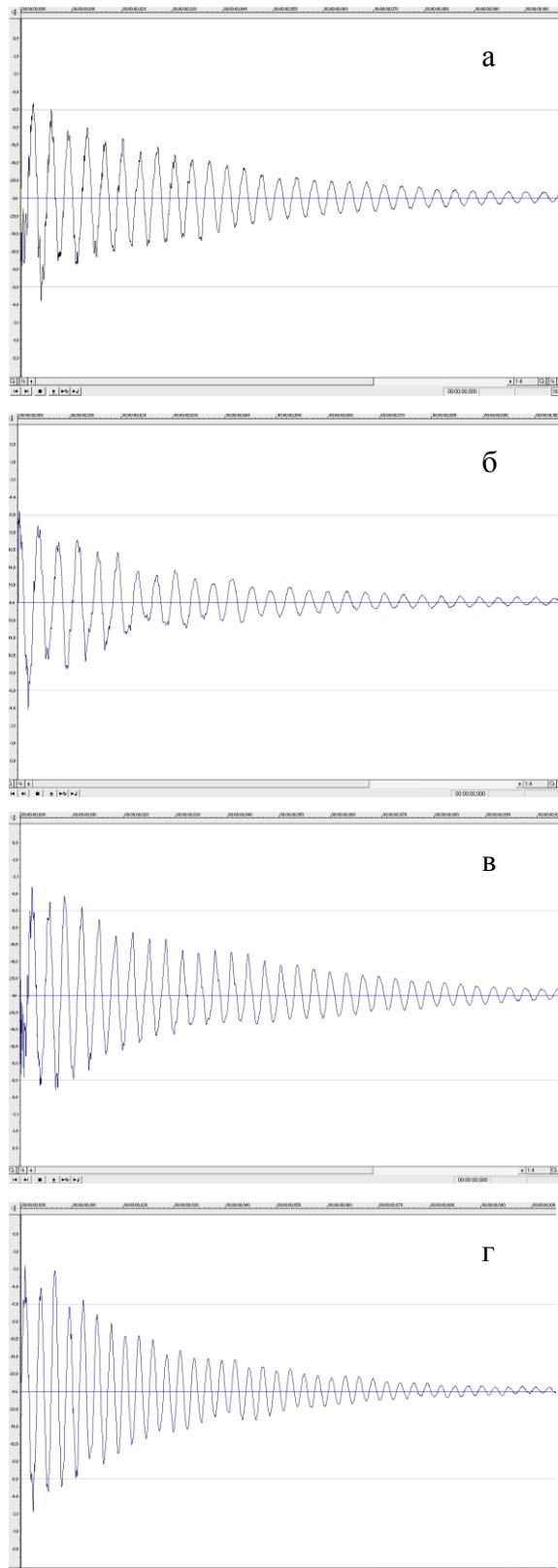


Рис. 2. Осциллографмы стальных консольных образцов: а – усилие прижима алмазного наконечника к поверхности образца составляет 50 Н; б – 100 Н; в – 150 Н; г – 200 Н; д – 250 Н; е – 300 Н.

Математическая модель для определения собственных форм, частот и декремента колебаний трехслойного стержня построена с использованием модели многослойных элементов с амплитудно- зависимым рассеянием энергии, рассмотренной в работе [11].

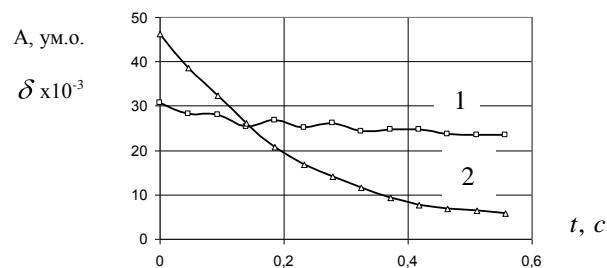


Рис. 3. Временные зависимости декремента (1) и амплитуды (2) свободных колебаний стальных консольных образцов.

Демпфирующие свойства материала вводятся при помощи комплексных модулей. Мнимые части комплексных

модулей для каждого материала определяются известными декрементами колебаний.

При построении модели использовался метод конечных элементов для стержня с близкими модулями упругости слоев, когда справедлива гипотеза плоских сечений.

В процессе деформации стержня, с учетом гипотезы распределения деформаций по толщине, потенциальная энергия будет определяться такой формулой:

$$W_0 = \frac{1}{2} \int_{(H) L} E z^2 \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right)^2 dx dz = \frac{a^2}{2} \int_{(H) L} E z^2 \left| \frac{d^2 \bar{w}}{dx^2} \right|^2 dx dz,$$

где $w(x) = a\bar{w}(x)$, $\bar{w}(x)$ – форма колебаний, a – амплитуда.

Энергию диссипации можно определить с помощью формулы:

$$W_{duc} = \frac{1}{2} \int_{(H) L} E z^2 \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right)^2 2 \delta dx dz$$

Зависимости декремента колебаний материалов аппроксимируем двучленными зависимостями:

$$\delta_i = \delta_{i0} + \delta_i \varepsilon_{max}^k, \quad (i=1..3),$$

где коэффициенты δ_{i0} , δ_i , k определяются путем испытаний образцов с однородных материалов.

С учетом двухчленной формулы δ , получим

$$\begin{aligned} W_{duc} &= \frac{1}{2} \int_{(H) L} E z^2 \delta_{oi} \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right)^2 dx dz + \\ &+ \int_{(H) L} E |z|^{2+k} \delta_{li} \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right)^{2+k} dx dz = \\ &= a^2 \delta_{0i} \int_{(H) L} E z^2 \left(\frac{d^2 \bar{w}}{dx^2} \right)^2 dx dz + \\ &+ a^{2+k} \delta_{li} \int_{(H) L} E |z|^{2+k} \left(\frac{d^2 \bar{w}}{dx^2} \right)^{2+k} dx dz, \end{aligned}$$

где t_i - толщина слоя. Для трехслойного стержня L декремент колебаний будет определяться формулой:

$$\delta_c = \frac{W_{duc}}{2W_0} = \frac{\sum_{i=1}^3 \int_{(L) t_1} \int E z^2 \left(\frac{d^2 \bar{w}}{dx^2} \right)^2 \delta_{0i} dx dz}{2 \sum_{k=1}^3 \int_{(L) t_1} \int E z^2 \left(\frac{d^2 \bar{w}}{dx^2} \right)^2 dx dz} +$$

$$+ \frac{a^k \sum_{i=1}^3 \int_{(L) t_1} \int E |z|^{2+k} \left(\frac{d^2 \bar{w}}{dx^2} \right)^{2+k} \delta_{li} dx dz}{2 \sum_{k=1}^3 \int_{(L) t_1} \int E z^2 \left(\frac{d^2 \bar{w}}{dx^2} \right)^2 dx dz},$$

где первое слагаемое – амплитудно-независимая часть, а второе – амплитудно-зависимая часть энергии диссипации.

На рис. 4 представлены результаты теоретических расчетов осциллограммы и амплитуды колебаний в зависимости от времени, которые практически совпадают с экспериментальными данными рис. 2 и рис. 3.

Результаты эксперимента и математических расчетов дают возможность

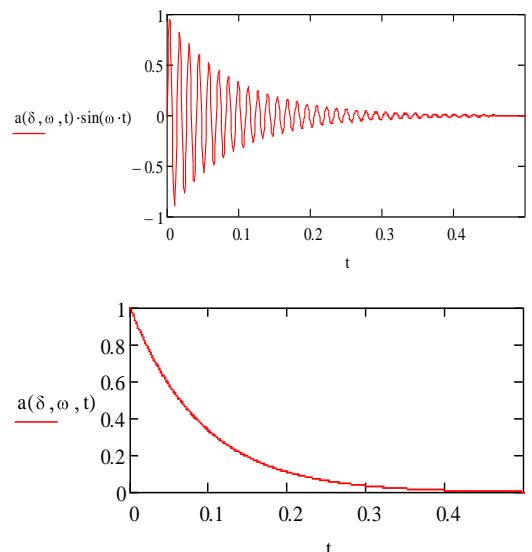


Рис. 4. Осциллограмма (а) и временная зависимость амплитуды (б) затухающих колебаний трехслойного стержня, рассчитанных теоретически.

определить параметры колебательного процесса в зависимости от модулей, геометрических размеров и свойств рассеяния энергии материалом слоев, входящих в состав образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи специальной установки определены параметры свободных затухающих колебаний консольно зажатого трехслойного стержня. Установлено влияние на осцилограммы, частоту и время полного затухания режимов технологической обработки алмазным выглаживанием поверхности вала газотурбинного двигателя.

С помощью модели многослойных элементов построена математическая модель определения собственных форм, частот и декрементов колебаний трехслойного стержня с близкими модулями упругости слоев.

Сравнение экспериментальных результатов и данных математических расчетов подтверждает правильность построенной математической модели. Ее использование позволяет планировать режимы термомеханических обработок с целью получения оптимальных эксплуатационных характеристик, а также учитывать влияние на них повреждений поверхностного слоя изделий.

Полученные результаты позволяют решить обратную задачу - определить техническое состояние материала (изделия) и сделать выводы о его дальнейшей обработке или эксплуатации.

Таким образом, использование рассеяния механической энергии при свободных затухающих колебаниях с применением математических моделей, позволяет решать сложные технологические задачи изготовления и диагностики изделий в процессе эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. БОГУСЛАЕВ, В.А.; ЯЦЕНКО, В.К.; ПРИТЧЕНКО, В.Ф. Технологическое обеспечение и прогнозирование несущей способности деталей ГТД, Киев, Манускрипт, 1993, 333 с.

2. МОЗГОВОЙ, В.Ф.; КАЧАН, А.Я.; ТИТОВ, В.А.; КАЛЮЖНЫЙ, В.Л.; СЕМЕРЕНКО, И.Л. Оценка оптимизированных технологических

параметров процесса алмазного выглаживания при изготовлении валов ГТД, Технологические системы, 2001, №5(11), с. 78-85.

3. МОЗГОВОЙ, В.Ф.; ТИТОВ, В.А.; КАЧАН, А.Я. Особенности комплексной оценки деформационных параметров поверхностного слоя при изготовлении тонкостенных валов ГТД, Технологические системы. 2000, №2(4), с.56-66.

4. МОЗГОВИЙ, О.В.; МОЗГОВИЙ, В.Ф.; КАЧАН, А.Я.; ТИТОВ, В.А. Вплив обробки поверхні пластичним деформуванням на параметри внутрішнього тертя в стаях, Вісник двигунобудування, 2003, №1, с. 96-99.

5. МОЗГОВИЙ, О.В.; ТИТОВ, А.В. Вплив поверхневого пластичного деформування на температурний спектр внутрішнього тертя сталі 07Х12НМБФ Обработка материалов давлением, 2010, №3(24), с.122-125.

6. МОЗГОВИЙ, О.В.; ТИТОВ, В.А.; АТАМАНЮК, В.В. Прогнозування стану поверхневого шару деталей і їх експлуатаційних характеристик за допомогою механічної спектроскопії, Структурна релаксація у твердих тілах. Зб. наук. праць, Вінниця, 2006, с. 68 - 69.

7. БОГУСЛАЄВ, О.В.; МОЗГОВИЙ, О.В.; МОЗГОВИЙ, С.В.; КАЧАН, А.Я.; ТИТОВ, А.В. Діагностика лопаток ГТД звуковим методом, Вісник двигунобудування, 2004, № 1, с.148-150.

8. МОЗГОВИЙ, О.В. Визначення дійсного значення декременту коливань звуковим методом, Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія Машинобудування, 2010, №60, с. 228-231.

9. МОЗГОВОЙ, В.Ф.; КАЧАН, А.Я.; ТИТОВ, В.А.; КАЛЮЖНЫЙ, В.Л.; СЕМЕРЕНКО, И.Л. Оценка оптимизированных технологических параметров процесса алмазного выглаживания при изготовлении валов ГТД, Технологические системы, 2001, №5(11), с. 78-85.

10. МОЗГОВИЙ, О.В.; ЧЕПУГОВ, О.П.; ТИТОВ, А.В. Вплив поверхневої деформації на міцністні властивості сталі

07X12H2МБФ, Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сборник научных трудов, Вып.11, Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2008, с. 288-291.

11. ХИЛЬЧЕВСКИЙ, В.В.; ДУБЕНЕЦ, В.Г. Рассеяние энергии при колебаниях тонкостенных элементов конструкций, Киев, Вища школа, 1977, 250 с.

УДК 669.017:539.374:539.67:534.282

USING MECHANICAL ENERGY SCATTERING IN EVALUATING THE EFFECTIVENESS OF STEEL SURFACE PROCESSING VIA DIAMOND

Mozgovoy A.V. – dr.

(Vinnitsa State Pedagogical University named after Mikhail Kotsyubynsky, Ukraine)

The article studies the effect of downforce diamond tip to the surface of the shaft turbine gas engine on the parameters of free damped transverse vibrations of consol specimens. The mathematical model allows us to explore vibrations of layered rods, depending on the elastic moduli, the decrement of each layer, the form of vibrations and structural dimensions.

Prezentat la redacție la 14.04.2011

SPECTRELE DE ABSORBȚIE ALE STRATURIILOR SUBȚIRI DE ZnSe

Popa Mihail – dr., conf.

Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți, R. Moldova

Rusu Gheorghe Ioan –

Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, România

În această lucrare se prezintă determinarea spectrelor de absorbție ale straturilor subțiri de ZnSe din spectrele de transmisie. Coeficientul de absorbție în domeniul energiilor mici ale fotonilor prezintă o valoare mică, care poate fi atribuită absorbției luminii la limitele dintre cristalite.

Valoarea mai mare a coeficientului de absorbție α în domeniul de energii mari ale fotonilor se poate datora defectelor de structură, care acționând asemănător impurităților, determină apariția unor nivele localizate în banda interzisă, de pe care au loc tranziții electronice ca urmare a absorbției radiației incidente.

INTRODUCERE

Absorbția radiației electromagnetice are ca rezultat descreșterea fluxului de fotonii cu distanță în interiorul semiconducțorului. Ca rezultat al absorbției electronii pot efectua tranziții pe nivele energetice superioare neocupate. În funcție de tipul acestor tranziții absorbția poate fi de mai multe tipuri [1-4]:

a) *Absorbția intrinsecă (fundamentală)* reprezintă acel tip de absorbție în care fotonul are o energie suficientă pentru a trece un electron din banda de valență în banda de conduction. Domeniul spectral în care are loc această creștere a coeficientului de absorbție se numește marginea benzii de absorbție fundamentală. Din studiul spectrelor de absorbție în acest domeniu spectral se poate determina largimea benzii interzise (E_g) și stabili natura tranzițiilor electronice între cele două benzi energetice.

b) *Absorbția extrinsecă* apare în semiconducțorii cu impurități. În acest caz, fotonii de energie inferioară pragului absorbției intrinseci sunt capabili să excite electronii de pe nivelele de impurități în banda de conduction (în cazul impurităților donoare) sau din banda de valență pe nivelele de impurități (în cazul impurităților acceptoare). În cazul în care în cristal există atât impurități donoare cât și impurități acceptoare, este posibilă absorbția fotonului și ca urmare electronul este determinat să treacă de pe o stare acceptoare pe o stare donoare.

c) *Absorbția pe purtătorii de sarcină liberi* se manifestă atunci când sub acțiunea radiațiilor electromagnetice cu lungime de undă corespunzătoare, electronii benzii de conduction și cei din banda de valență, pot să efectueze tranziții în interiorul aceleiași benzii, de pe un nivel pe altul, dacă banda respectivă nu a fost ocupată în întregime. De aceea, aceasta se mai numește și *absorbție intrabandă*. În cele mai multe cazuri coeficientul de absorbție este proporțional cu pătratul lungimii de undă. Domeniul de sensibilitate în cazul absorbției intrabandă este infraroșu îndepărtat.

d) *Absorbția excitonică* are loc atunci când sub acțiunea radiațiilor electromagnetice se formează perechi legate electron-gol numite *excitonii*. Spectrul de absorbție excitonică este format dintr-o serie de linii spectrale situate înaintea marginii de absorbție fundamentală.

e) *Absorbția pe vibrațiile rețelei cristaline* se produce ca urmare a interacțiunii câmpului electric al radiației cu sarcinile electrice ale ionilor din nodurile rețelei, aflați în mișcare de vibrație.

Considerațiile făcute asupra absorbției în semiconducțori sunt proprii atât monocristalelor, cât și straturilor subțiri monocristaline, policristaline și amorfice.

Această lucrare își propune scopul de a prezenta metodologia de calcul a coeficientului de absorbție și obținerea spectrelor de absorbție ale straturilor subțiri de ZnSe.

CONSIDERAȚII TEORETICE

După cum s-a constatat [1-3, 5-7], apar deosebiri pregnante în ceea ce privește proprietățile fizice și structurale ale straturilor subțiri și ale eșantioanelor masive în special la proprietățile electrice (conductivitate electrică, mobilitate, etc.), optice (transmisie, reflexie,

absorbție, indice de refracție, etc.) sau structurale.

Straturile subțiri prezintă însă avantajul că proprietățile optice și în special absorbția radiației electromagnetice, pot fi studiate mult mai precis datorită grosimii mici a probelor care poate ajunge la sute sau chiar zeci de angströmi.

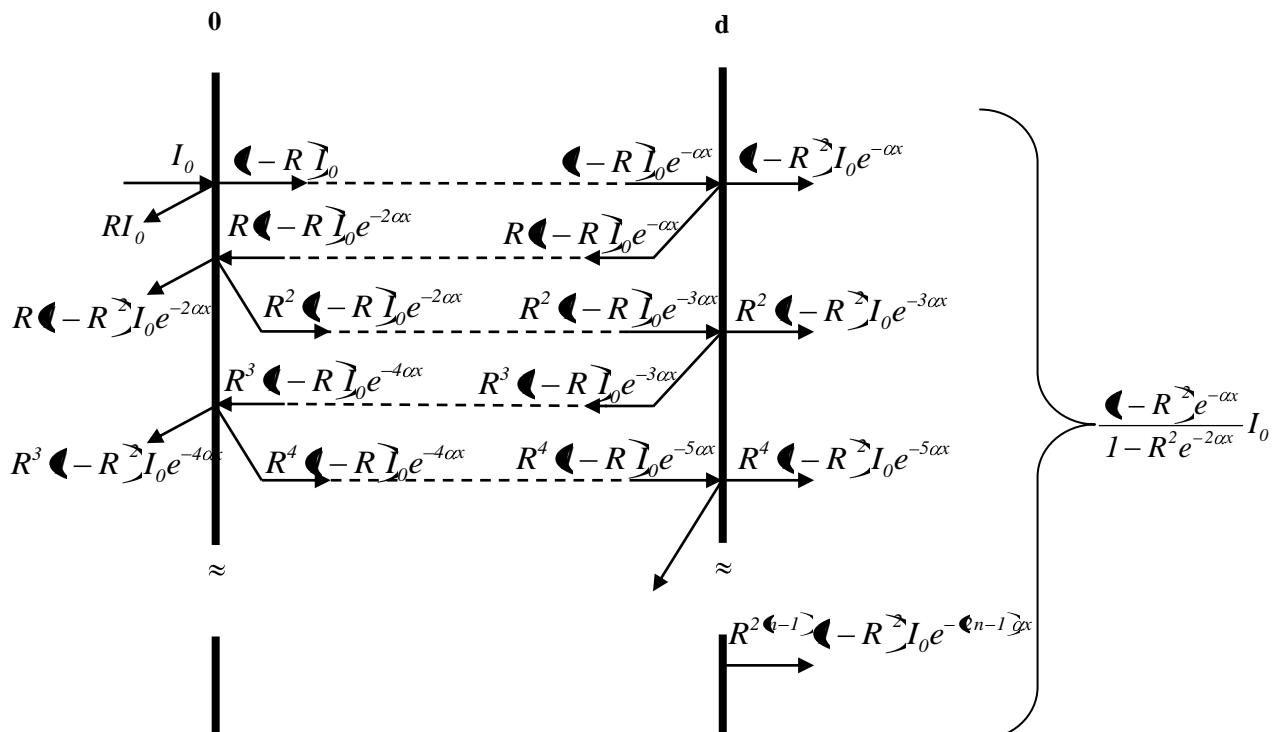


Fig. 1. Reflexiile multiple intru-un strat subțire [8].

Să analizăm mai detaliat interacțiunea radiațiilor electromagnetice cu un strat subțire cu fețe plan-paralele luând în considerație reflexia atât de la suprafața exterioară a probei, cât și de la suprafața interioară a probei. Fie un fascicul îngust, paralel, monocromatic, de intensitate incidentă (I_0), ce cade pe o lamă subțire cu fețe paralele de grosime d (fig. 1) [8,9]. O parte se reflectă pe suprafața exterioară a probei, iar cealaltă parte intră în probă. O parte din radiația intrată în probă este absorbită de aceasta, cealaltă parte ajunge la suprafața interioară, unde suferă o reflexie internă parțială și se reîntoarce în probă. Porțiunea nereflectată ieșe din probă, iar porțiunea de radiație reflectată spre interior este absorbită parțial în probă, reflectată parțial în interior pe prima față a probei, iar parțial ieșe în mediul din care provine și aşa mai departe. După mai

multe reflexii interne, pe ambele fețe ale probei, intensitatea radiației scade la zero. Rezultatul global este următorul: o parte din radiația incidentă revine în mediul de incidență, altă parte este absorbită în probă, iar cealaltă parte trece prin probă în mediul din spatele acesteia.

Intensitatea totală a tuturor fasciculelor ce ies din stratul transparent este egală cu $J_T = (1 - R)^2 J_0 e^{-\alpha d} + R^2 (1 - R)^2 J_0 e^{-3\alpha d} + R^4 (1 - R)^2 J_0 e^{-5\alpha d} + R^{2(n-1)} (1 - R)^2 J_0 e^{[-(2n+1)\alpha d]} + \dots$, (1) unde prin n s-a indicat ordinul fasciculului transmis $n = 1, 2, \dots$.

În expresia (1) scoatem factor comun pe $(1 - R)^2 J_0 e^{-\alpha d}$ și obținem $J_T = J_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha d} [1 + R^2 e^{-2\alpha d} + R^4 e^{-4\alpha d} + \dots]$ (2)

sau

$$J_T = J_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \sum_{m=0}^{\infty} [R^2 e^{-2\alpha d}]^m. \quad (3)$$

Suma după m reprezintă o serie geometrică infinită convergentă cu rația

$q = [R^2 e^{-2\alpha d}]$, a cărei sumă S este egală cu [8].

$$S = \frac{a_1}{1-q} = \frac{1}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}; q < 1, \quad (4)$$

unde $a_1 = 1$ este primul termen al seriei.

Înlocuind relația (4) în relația (3) obținem

$$J_T = J_0 \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (5)$$

Dacă $q \ll 1$, ultima expresie devine

$$J_T = J_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (6)$$

și având în vedere că putem scrie coeficientul de transmisie sub formă

$$T = \frac{J_T}{J_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (7)$$

deducem formula de calcul a coeficientului de absorbție

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2}{T}. \quad (8)$$

DETALII EXPERIMENTALE

Pentru prepararea straturilor subțiri de ZnSe pe suporturi de sticlă s-a folosit metoda evaporării termice în vid în volum limitat [10].

Structura eșantioanelor a fost studiată prin difracție de radiații X, microscopie electronică de baleaj (Scanning Electron Microscopy – SEM) și microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy – AFM). Cercetările au arătat că straturile sunt policristaline și cristalizează în formă de blendă de zinc [11, 12].

Grosimea, d , a straturilor subțiri a avut valori cuprinse între $0.10\mu\text{m}$ și $1.30\mu\text{m}$ și a fost măsurată cu microscopul interferențial MII-4 (tip Linnik).

Pentru obținerea spectrelor de transmisie ale straturilor subțiri de ZnSe în domeniul spectral $330 - 1400\text{nm}$ a fost utilizat

spectrofotometrul UV-VIS tip Q-II (Carl Zeiss) [13].

ANALIZA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

După cum s-a constatat, în cazul straturilor subțiri de ZnSe reflexia este mică, sub 10% [13]. În acest caz, formula (8) poate fi redusă la relația

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}. \quad (9)$$

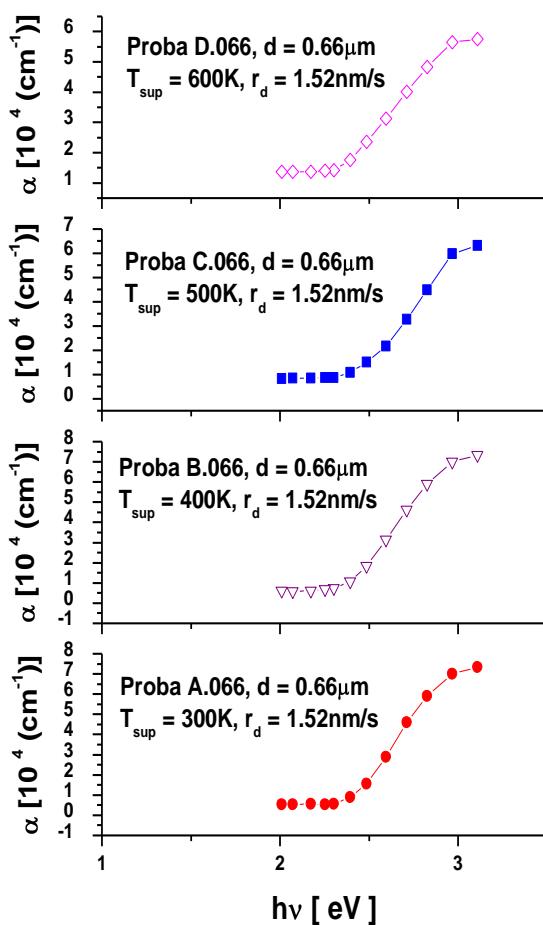


Fig. 2. Influența temperaturii suportului asupra spectrelor de absorbție ale straturilor subțiri de ZnSe.

Coefficientul de absorbție al straturilor subțiri de ZnSe, a fost calculat din spectrul de transmisie, folosind relația (9).

Temperatura suportului influențează semnificativ coefficientul de absorbție, mai ales la energii mici ale fotonilor, sub pragul absorbției fundamentale.

În fig. 2 sunt prezentate spectrele de absorbție ale patru straturi subțiri policristaline

de ZnSe, de aceeași grosime ($d = 0.35\mu\text{m}$), dar preparate la temperaturi diferite ale suportului.

Coeficientul de absorbție pe domeniul energiilor mici ale fotonilor prezintă o valoare diferită de zero, care poate fi atribuită absorbției luminii la limitele dintre cristalite [14].

Valoarea mai mare a coeficientului de absorbție α în domeniul energii mai mari ale fotonilor, din fața marginii absorbției fundamentale, se poate datora defectelor de structură, care acționând asemănător impurităților, determină apariția unor nivele localizate în banda interzisă, de pe care au loc tranziții electronice ca urmare a absorbției radiației incidente.

CONCLUZII

Rezultatele cercetării spectrelor de absorbție ale straturilor subțiri de ZnSe sunt destul de importante deoarece oferă informații ce ar permite utilizarea acestora în detectoarele de radiații, bolometre, baterii solare și alte numeroase și variate dispozitive optoelectronice mult solicitate în industrie și tehnică.

BIBLIOGRAFIE

1. SPÂNULESCU, I. Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora. București, Ed. Științifică, 1975.
2. DIMA, I.; LICEA, I. Fenomene fotoelectrice în semiconductori și aplicații. București, Ed. Acad. RSR, 1980
3. SPÂNULESCU, I. Celule solare. București, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1983.

CZU: 538.956

THE ABSORPTION SPECTRA OF ZnSe THIN FILMS

Popa Mihail – dr., conf.

(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

Rusu Gheorghe Ioan –

(Al. I. Cuza University of Iassy, Romania)

4. SPÂNULESCU, I. Dispozitive semiconductoare și circuite integrate analogice. București, Editura Victor, 1998.
5. CHOPRA, C.L. Thin Film Phenomena. McGraw-Hill, New York, 1969.
6. CHOPRA, C.L.; DAS, S.D. Thin Film Solar Cells. New York-London, Plenum Press, 1983.
7. HEAVENS, O.S. Optical Properties of Thin Solid Films. New York, Dover Publications, 1965.
8. NICOLAESCU, I.I.; ANDRONIC, I.A. Fizica corpului solid, p. IV. Chișinău, 1993.
9. CRISTEA, Gh. Introducere în fizica semiconducțorilor. Cluj-Napoca, Presa universitară clujeană, 2001.
10. POPA, M.; RUSU, G.I. Obținerea straturilor subțiri dr ZnSe prin metoda evaporării termice în vid. Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente. Bălți,– 2006 (1) p.30-37.
11. POPA, M.; RUSU, G.I. Influența tratamentului termic asupra morfologiei suprafetei straturilor subțiri policristaline. Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente. Bălți, 2006 (1), p.26-30.
12. POPA, M.E.; RUSU, G.I., Structural characteristics and optical properties of zinc selenide thin films. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, Vol. 5, No. 8, August 2011, p. 842-845.
13. POPA, M.; RUSU, G.I., Transmisia optică în straturile subțiri de ZnSe. Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente. Bălți, 2006(2), p. 52-58.
14. BENNETT, H.E.; BENNETT, J.M., Physics of Thin Films. New York, Academic Press, 1967, vol. 4, p.1-96.

This paper presents the determination of absorption spectra of ZnSe thin films from transmission spectra. The absorption coefficient of the low energy of the photons represents a low value which can be attributed to the absorption of the light at limits between the crystallites.

The higher absorption of the coefficient α in the high energy of the photons may be due to the structural defects. It also acts intensely and in this way it produces certain levels located in the gap band from which the electronic transitions occur as a result of the absorption of the incident radiation.

Prezentat la redacție la 09.06.2011

CZU: 538.37

CERCETAREA TERMOLUMINISCENȚEI STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnSe**Popa Mihail – dr., conf.**

Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți, R. Moldova

Rusu Gheorghe Ioan –

Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, România

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetării termoluminiscenței straturilor subțiri policristaline de ZnSe. Dependența spectrală a termoluminiscenței este formată din două maxime, primul cel mai intens la $T_{max} = 153K$ și al doilea la $T_{max} = 216K$. Valorile energiei de ionizare a nivelor de captură, E_t , determinate din această dependență, sunt egale cu 0.062eV și 0.44eV de la marginea inferioară a benzii de conduction, iar nivelul de localizare a centrelor de recombinare – la 0.66eV de la marginea superioară a benzii de valență.

INTRODUCERE

Termoluminiscenta aparține familiei de procese colective cunoscute sub termenul generic de fenomene stimulante termic. Aceste fenomene pot fi descrise prin două stadii fundamentale:

1. perturbarea sistemului din starea de echilibru într-o stare metastabilă;
2. relaxarea sistemului stimulat termic înapoi în starea de echilibru.

Faza 1 necesită absorbția de energie de către material pentru a perturba într-o stare de dezechilibru. În cazul termoluminiscenței, sursa externă de energie este radiația ionizantă sau ultravioletă. Obiectivul central al analizei termoluminiscenței este determinarea cantității de energie pe unitatea de masă care este înmagazinată de materialul termoluminiscent în timpul procesului. Emisia luminoasă (IR sau UV) este rezultatul relaxării sarcinilor electrice de pe nivelele excitate și metastabile pe nivelul fundamental.

Lucrarea respectivă își propune scopul de a prezenta unele rezultate experimentale obținute la cercetarea termoluminiscenței straturilor subțiri policristaline de ZnSe.

CONSIDERAȚII TEORETICE

Luminiscență care apare în rezultatul încălzirii luminoforului excitat anterior se numește *termoluminescență* sau *luminiscență stimulată termic*. Excitația luminoforului se face la $T < 77K$, folosind diferite metode de excitare a centrelor de luminiscență (radiația ultravioletă, injecția purtătorilor de sarcină de

neechilibru, bombardarea cu electroni etc.). În procesul de excitare crește concentrația electronilor și a golorilor pe nivelele locale (capcane, nivele de recombinare) din banda interzisă. La întreînălvarea excitării se înregistrează o completare a nivelelor locale și la încălzirea semiconducatorului electronii oscilează termic. La o anumită temperatură are loc eliberarea “termică” a electronilor din capcane care ajung în banda de conduction. După un anumit timp electronii liberi sau se vor recombi pe nivelele de recombinare sau vor fi captați din nou de capcane. Ambele procese sunt însotite de emisia unei radiații luminiscente, numită termoluminescență.

Vom considera două cazuri limită de captură a purtătorilor de sarcină de neechilibru:

a) dacă probabilitatea capturii secundare a purtătorilor de sarcină pe centrele de captură este mult mai mică decât probabilitatea de recombinare pe centrele de luminiscență, atunci avem *cinetică liniară* a termoluminiscenței. Analitic această afirmație se scrie sub forma [1]:

$$\gamma_c N_c \ll \gamma P_r, \quad (1)$$

unde γ_c reprezintă coeficientul de captură a electronilor pe centrele de captură, γ reprezintă coeficientul de recombinare, N_c este concentrația centrelor de captură, iar R_r – concentrația golorilor pe centrele de recombinare

b) dacă probabilitatea capturii secundare a purtătorilor de sarcină pe centre de captură este mult mai mare decât probabilitatea recombinării lor pe centrele de luminiscență,

atunci avem *cinetica pătratică* a termoluminiscenței [1]:

$$\gamma_c N_c >> \gamma P_r. \quad (2)$$

Spectrul termoluminiscenței reprezintă dependența sensibilității spectrale relative a intensității luminiscente de temperatură probei ($\Sigma_{TL} = f(T)$). Intensitatea radiației termoluminiscente crește odată cu creșterea temperaturii probei, trece prin un maxim și apoi scade odată cu creșterea ulterioară a temperaturii.

În cazul *cineticii liniare* a termoluminiscenței, lărgimea porțiunii temperaturilor joase (unde Σ_{TL} crește odată cu creșterea lui T) este mai mare decât lărgimea porțiunii temperaturilor înalte (unde Σ_{TL} scade odată cu creșterea lui T), iar în cazul *cineticii pătratice* – invers [1].

Parametrii termoluminiscenței sunt [1-3]:

a) temperatura, la care intensitatea termoluminiscenței este maximă (T_M);

b) semilărgimea benzii de termoluminiscență (δ), egală cu diferența $T_2 - T_1$, pentru care intensitatea termoluminiscenței este egală cu jumătate din valoarea maximă;

c) aria suprafeței (S) limitată de curba $J_{TL} = f(T)$ și axa de temperaturi.

Cercetătorii Antonov-Romanskii, Korneva, Vaksman și Serdiuk [1-3] au obținut o formulă pentru calculul energiei de ionizare E_t a nivelerelor de captură (capcanelor) din banda interzisă, folosind parametrii enumerați mai sus. Deosebim două cazuri:

a) cazul *cineticii liniare*

$$E_t = \frac{2k_B T_{max}}{\delta}, \quad (3)$$

b) cazul *cineticii pătratice*

$$E_t = \frac{4k_B T_{max}}{\delta}, \quad (4)$$

unde $k_B = 8.6172 \times 10^{-5}$ (eV/K) reprezintă constanta Boltzmann.

DETALII EXPERIMENTALE

Prepararea straturilor subțiri de ZnSe s-a efectuat pe suporturi de sticlă, prin metoda evaporării termice în vid în volum limitat [4].

Morfologia suprafeței și structura eșantioanelor a fost studiată prin difracție de radiații X, microscopie electronică de baleaj (SEM) și microscopie de forță atomică (AFM).

Cercetările au demonstrat că straturile sunt policristaline și cristalizează în formă de blendă de zinc [5, 6].

Microscopul interferențial MII-4 (tip Linnik) a fost folosit pentru măsurarea grosimii d a straturilor subțiri, care a avut valori cuprinse între $0,10\mu\text{m}$ și $1,30\mu\text{m}$.

Excitatea luminoforului să efectueat la temperaturi mai mici de 77K , folosind metoda de excitare a centrelor de luminiscență prin radiația ultravioletă [7].

ANALIZA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

În fig. 1 este reprezentată dependența spectrală a termoluminiscenței unui strat subțire de ZnSe. Curba are două maxime: primul, cel mai intens apare la $T_{max} = 153\text{K}$, iar al doilea la $T_{max} = 216\text{K}$. Se observă, că pentru primul maxim porțiunea temperaturilor joase este mai mare decât porțiunea temperaturilor înalte (cinetică liniară), iar pentru al II-lea maxim porțiunea temperaturilor joase este mai mică decât porțiunea temperaturilor înalte (cinetică pătratică). Valorile lui E_t , calculate folosind relațiile (3) și (4), sunt egale cu 0.062eV (pentru primul maxim) și respectiv cu 0.44eV (pentru maximul doi).

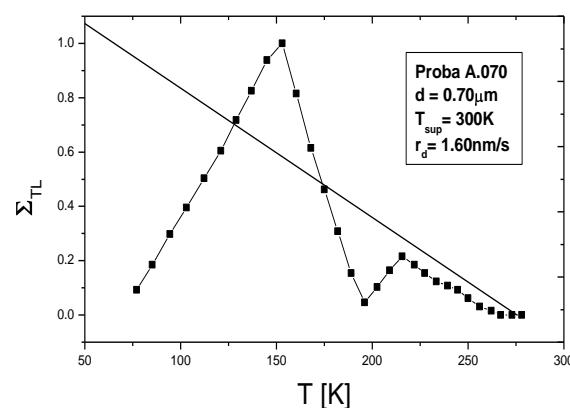


Fig. 1. Dependența spectrală a termoluminiscenței unui strat subțire de ZnSe ($\lambda_{ex} = 0.337\mu\text{m}$, $T=77\text{K}$, $v = 25\text{Hz}$).

Dependența spectrală a fotoluminiscenței straturilor subțiri de ZnSe prezintă o curbă cu un maxim localizat la aproximativ 2.01eV [7]. Diferența dintre lărgimea benzii interzise ($E_g = 2.67\text{eV}$) și energia acestui maxim ne indică un nivel de localizare al centrelor de recombinare.

Pe baza dependenței spectrale a fotoluminescenței [7] și a termoluminescenței (fig. 1) poate fi propus un model de localizare energetică a centrelor de recombinare și a nivelelor de captură (fig. 2) în banda intersiză a straturilor subțiri de ZnSe. Nivelele de captură sunt așezate la 0.062eV (E_{t1}) și 0.44eV (E_{t2}) de la marginea inferioară a benzii de conducție, iar nivelul de localizare a centrelor de recombinare – la 0.66eV (E_r) de la marginea superioară a benzii de valență.

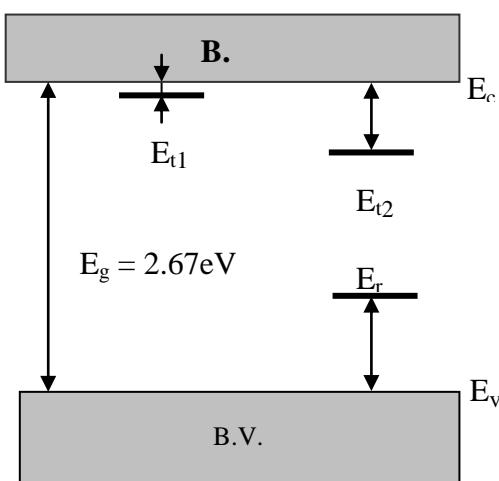


Fig. 2. Nivelele de captură și nivelul de localizare a centrelor de recombinare ale straturilor subțiri de ZnSe.

CONCLUZII

Rezultatele cercetării spectrelor de absorbție ale straturilor subțiri de ZnSe sunt destul de importante deoarece oferă informații ce ar permite utilizarea acestora în detectoarele de radiații, bolometre, baterii solare și alte

numeroase și variate dispozitive optoelectronice mult solicitate în industrie și tehnică.

BIBLIOGRAFIE

1. Сердюк, В.В.; Ваксман, Ю.Ф. Люминесценция полупроводников, Киев-Одесса, Изд-во "Высшая школа", 1988.
2. Антонов-Романов, В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллов, Москва, Наука, 1986.
3. KRASNOV, A.N.; PURTOV, YU.N.; VAKSMAN, YU.F.; SERDYUK, V.V. ZnSe Blue-Light-Emitting Diode. // J. Cryst. Growth.-1992-V.125, №1/2. - P. 373- 374.
4. POPA, M.; RUSU, G.I. Obținerea straturilor subțiri dr ZnSe prin metoda evaporării termice în vid // Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente, Bălți – 2006 (1) – p.30-37.
5. POPA, M.; RUSU, G.I. Influența tratamentului termic asupra morfologiei suprafeței straturilor subțiri policristaline // Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente, Bălți – 2006 (1) – p.26-30.
6. POPA, M.E.; RUSU, G.I. Structural characteristics and optical properties of zinc selenide thin films, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, Vol. 5, No. 8, August 2011, p. 842-845.
7. POPA, M.; RUSU, G.I. Fotoluminescența straturilor subțiri de ZnSe, Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente, 1/2007, p. 24-29.

CZU: 538.37

THE RESEARCH OF THERMOLUMINESCENCE OF ZnSe THIN FILMS

Popa Mihail – dr., conf.

(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

Rusu Gheorghe Ioan –

(Al. I. Cuza University of Iassy, Romania)

This paper presents the results of thermoluminescence of polycrystalline thin films of ZnSe. The spectral dependence of the thermoluminescence consists of two maxima, the first is most intense at $T_{max} = 153K$ and the second at $T_{max} = 216K$. The values of ionization energy of the capture levels E_t , determined from this dependence, are equal to 0.062eV and 0.44eV from the bottom of the conduction band but the level of location of recombination centers – at 0.66eV from the top of valence band.

Prezentat la redacție la 09.06.2011

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА С ТИТАНОМ, ЦИРКОНИЕМ И УГЛЕРОДОМ В СРЕДЕ КЕРОСИНА И ПЕНТАНА ПРИ ОБРАБОТКЕ ИСКРОВЫМИ РАЗРЯДАМИ

Перетятку П.В. – к.т.н., Ожегов А.В. – аспирант

(Бельцкий Государственный Университет им. Алексу Руссо, Республика Молдова)

Мазанко В.Ф. – д.т.н., Герцикен Д.С. – к.т.н., Миронов Д.В. – к.т.н.

(Институт Металлофизики, НАНУ, Украина)

В работе представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия железа с титаном, цирконием и углеродом в среде керосина и пентана при обработке искровыми разрядами. Результаты показали, что в формирующихся покрытиях и диффузационной зоне содержатся мелкодисперсные карбиды и остаточный аустенит, что способствует увеличению микротвердости поверхности образца и, как следствие, должно увеличить долговечность эксплуатации изделий, обработанных в аналогичных условиях. Использование жидких сред различной плотности и с разным содержанием легирующего элемента, наряду с такими параметрами, как энергия импульса и материал анода, позволяет увеличить толщину формирующихся покрытий, целенаправленно изменять фазовый состав, структуру и свойства приповерхностных слоев.

Известно, что насыщение приповерхностных слоев металлов углеродом в процессе ЭИЛ увеличивает их твердость, износостойкость, жаропрочность и другие механические характеристики [1-6]. В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние параметров обработки на фазообразование при ЭИЛ, однако роль рабочей среды выяснена недостаточно, несмотря на то, что уже проводились подобные исследования [2, 3, 6]. В этой связи перспективой изучения влияния легирующего элемента на процесс ЭИЛ является учёт не только материала анода, но и межэлектродной среды.

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий [7] использовали промышленную установку Элитрон-22, состоящую из импульсного генератора тока и блока нагрузений. 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 составляла $W \sim 0,9$ и 6,4 Дж. Частота следования разрядных импульсов $f > 60$ Гц. Длительность импульса τ_{imp} составляла 200 мкс. В

экспериментах применяли как традиционный (контактный) метод, так и бесконтактный метод легирования, при котором варьировалась величина межэлектродного промежутка (МЭП) S от 0,5 до 2 мм. Эксперименты проводили в специальной камере, куда помещали соответствующие среды [8].

В качестве углеродосодержащих сред были выбраны керосин и пентан, поскольку они при нормальных условиях находятся в жидкой фазе. Керосин, как известно, состоит из смеси углеводородов (от C_9 до C_{16}) и в зависимости от их соотношения температура кипения рабочей жидкости изменяется от 383 до 593 °К. Используемый в данной работе керосин состоял преимущественно из $C_{12}H_{26}$ и начинал возгоняться при температуре не ниже 423 °К. Температура кипения пентана C_5H_{12} ($CH_3-(CH_2)_3-CH_3$) составляет 309 °К. То есть, при комнатной температуре обе среды оставались в жидкой фазе. Другой причиной выбора именно этих сред было существенное различие по содержанию в них углерода. Все эксперименты проводили при следующих режимах: энергия разряда 0,9 или 6,4 Дж; расстояние между электродами – 1 мм; длительность импульса разряда – 200 мкс; производительность обработки – 2 cm^2/min . Аноды были выполнены из

тугоплавких материалов с ГПУ-решеткой – титана, циркония, углерода (графита). Применяли две схемы обработки (для двух сред и металлов анода). В одном случае покрытие формировалось путем нанесения слоя C, Ti либо Zr, а во втором создавались последовательно три слоя и углерод (графит) наносился между слоями того или иного металла.

Для исследования распределения материала анода в железе применяли изотопы титана, циркония и углерода ^{44}Ti , ^{95}Zr , ^{14}C . В этих экспериментах титан и цирконий наносили на поверхность железа, а углерод входил в состав материала анода и диэлектрической жидкости (пентан или керосин).

Микротвердость полированных и травленных шлифов определяли на микротвердомере ПМТ-3 с грузом 50 г. Рентгеноструктурный анализ поверхности покрытия и диффузионной зоны проводили в фильтрованной K_α излучении кобальта.

Распределение титана из анода и углерода из среды при энергии разряда $W=0,9$ Дж приведено на рис. 1.

Видно, что наличие большего количества углерода в рабочей среде способствует большей глубине проникновения его атомов в обрабатываемую поверхность. Несколько увеличивается и глубина проникновения атомов титана в железо. Аналогичные результаты получены на цирконии, однако атомы циркония проникают в железо на глубину 15 и 60 мкм (пентан), 20 и 90 мкм (керосин) соответственно для одно- и трехслойного покрытия. При увеличении значения W до 6,4 Дж вид профилей сохраняется, но происходит увеличение глубины проникновения всех легирующих примесей в железо и толщины формирующихся покрытий примерно в 4-6 раз.

Поскольку атомы титана и углерода, циркония и углерода проникают одновременно в железо, а атомы железа в титановое, циркониевое или трехслойное покрытие (Ti, Ti-C-Ti, Zr, Zr-C-Zr),

образуется сложный фазовый состав покрытия и диффузионной зоны (табл. 1).

Такое различие в фазовых составах формирующихся покрытий и диффузионной зоны между покрытием и подложкой при нанесении одного или трех слоев в средах с разным содержанием углерода не могло не сказаться на микротвердости покрытий (рис. 2).

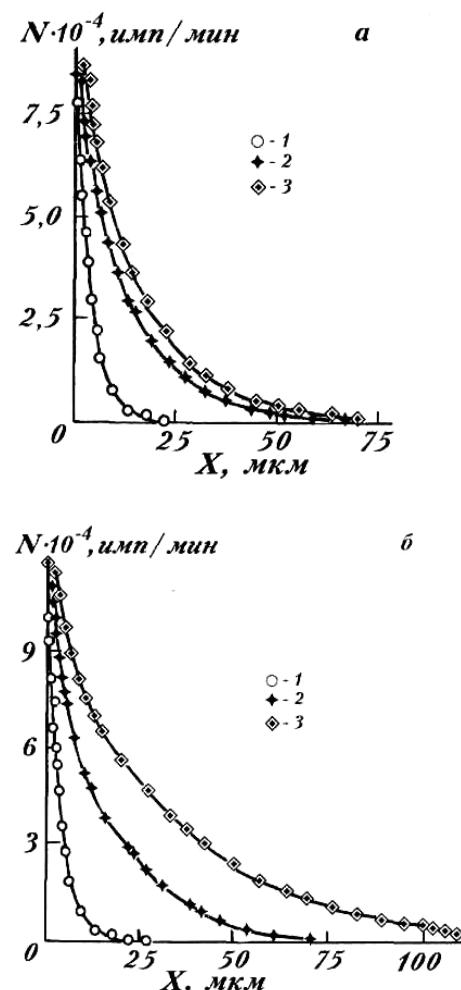


Рис. 1. Распределение ^{44}Ti , предварительно нанесенного на образец после ЭИЛ титановым анодом (1); попеременно титановым, графитным, титановым анодом (2) и распределение ^{14}C при обработке тремя анодами (3): а – в среде пентана; б – в керосине.

Анализируя приведенные на рисунке зависимости H_μ от глубины проникновения, видим, что наибольшая микротвердость наблюдается при трех последовательных легированиях и в керосине, причем это справедливо для обоих металлов. По-видимому, это связано с образованием большего числа мелкодисперсных карбидов железа, титана

или циркония и мартенсита при трехслойном покрытии по сравнению с покрытием в один слой и при обработке в среде с большим содержанием углерода, то есть в керосине. Отметим, что распределение карбидов неравномерно из-за высоких градиентов температур, поэтому максимум микротвердости наблюдается на различных расстояниях от поверхности. Отметим, что первый и второй максимумы различны по величине, причем это справедливо для пентана и керосина, для титана и циркония. В

отсутствие промежуточного легирования графитным анодом (однослойное покрытие) наблюдается монотонно спадающая с удалением от поверхности зависимость $H_\mu=f(x)$. Аналогичный результат получен авторами [6] при изучении взаимодействия железа с титаном и цирконием при ЭИЛ в среде пропан-бутана и керосина с иным соотношением различных углеводородов и более высокой температурой кипения.

Влияние среды на фазовый состав слоев на железе, расположенныхных от поверхности до основного металла (энергия разряда $W=6,4$ Дж)

Материал анода	Рабочая среда	
	пентан	керосин
однослойное покрытие		
Ti	Fe ₂ Ti, α-Ti, Ti ₂ C, TiC (следы), α-Fe (феррит), Fe ₃ C (следы)	Fe ₂ Ti, α-Ti, TiC, α-Fe (мартенсит), Fe ₃ C с нарушенной стехиометрией
Zr	α-Zr, ZrO ₂ , ZrC, α-Fe (феррит), Fe ₃ C (следы)	α-Zr, α-Fe (мартенсит), Fe ₃ C, ZrC
C	α-Fe (мартенсит), Fe ₃ C, FeO	α-Fe (мартенсит), Fe ₃ C, FeO
трехслойное покрытие (приведен состав в целом по трем слоям)		
Ti-C-Ti	TiC, α-Ti, γ-Fe, α-Fe	TiC, α-Ti, γ-Fe, α-Fe
Zr-C-Zr	ZrC, α-Zr, γ-Fe (аустенит), α-Fe (феррит), α-Fe (мартенсит), Fe ₃ C	ZrC, α-Zr, γ-Fe (аустенит), α-Fe (феррит), α-Fe (мартенсит), Fe ₃ C

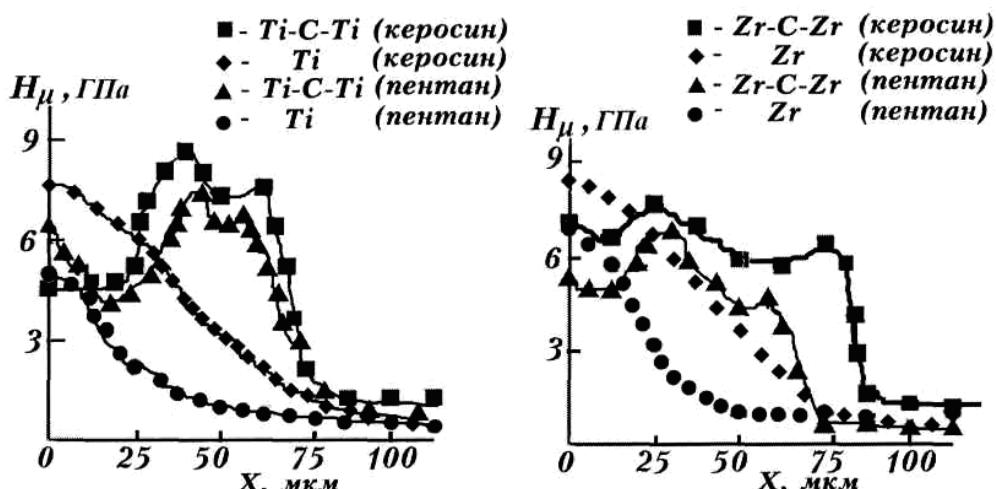


Рис. 2. Распределение микротвердости в железе в зависимости от среды, материала анода и количества нанесенных слоев.

Таким образом, в формирующемся покрытии и диффузионной зоне содержатся мелкодисперсные карбиды, остаточный аустенит, что способствует увеличению микротвердости поверхности образца и, как следствие, должно увеличить долговечность

эксплуатации изделий, обработанных в аналогичных условиях.

Следовательно, использование жидких сред различной плотности и с разным содержанием легирующего элемента, наряду с такими параметрами как энергия импульса и материал анода, позволяет

увеличить толщины формирующихся покрытий, целенаправленно изменять фазовый состав, структуру и свойства приповерхностных слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. ПЕРЕТЯТКУ, П.В.; МИХАЙЛОВ, В.В.; МАЗАНКО, В.Ф.; ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; ФАЛЬЧЕНКО, В.М. 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. 163-169.
2. МУЛИН, Ю.И.; ВЕРХОТУРОВ, А.Д. Электроискровое легирование рабочих поверхностей инструментов и деталей машин электродными материалами, полученными из минерального сырья. – Владивосток: Дальнаука, 1999, 254 с.
3. ЯРКОВ, Д.В.; МУЛИН, Ю.И. Исследования Института материаловедения в области создания материалов и покрытий. – Владивосток: Дальнаука, 2001, 303 с.
4. БЕВЗ, В.П.; ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; ЛУЦЕНКО, Г.В.; МАЗАНКО, В.Ф.; МИРОНОВ, Д.В. 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.
5. МАЗАНКО, В.Ф.; МИРОНОВ, Д.В.; ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; ПЕРЕТЯТКУ, П.В.; МИРОНОВА, Т.В. 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.
6. ХРАНОВСЬКА, К.М.; ИВАЩЕНКО, Е.В.; ЛОБАЧОВА, Г.Г. Формування багатошарових електроіскрових покріттів на залізі у вуглецевмісних середовищах // Металознавство та обробка матеріалів, 2011, № 4.
7. ВЕРХОТУРОВ, А.Д. Технология ЭИЛ металлических поверхностей. – Киев: Техника, 1982, 181 с.
8. Патент на корисну модель № 23145 Україна, МПК⁶ B23H 9/00. Спосіб поверхневої обробки деталей / Мазанко, В.Ф.; Храновська, К.М.; Погорелов, О.Е. // Бюл. «Промислова власність», 2007, № 6, с. 15.

CZU: 621.0.484

INTERACTION OF IRON WITH TITANIUM, ZIRCONIUM AND CARTON IN THE MEDIUM OF KEROSENE AND PENTANE WHILE PROCESSING WITH ELECTRO SPARK

Pereteatcu P.V – dr., Ojegov A.V – post-graduate student
(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

Mazanko V.F. – dr. habilitate, Gertsriken D.S. – dr., Mironov D.V. – dr.
(Institute of Metal Physics, NASU, Ukraine)

The results of experimental investigations of the interaction of iron and titanium, zirconium and carbon in the medium of kerosene and pentane during electro-spark processing are presented in this paper. The results showed that formed depositions and diffusion zone contain fine dispersion carbides and residual austenite, which increase the surface microhardness of the sample and, therefore, can increase the durability of the pieces processed in the same conditions. The use of liquid media of different density and different content of alloying elements, along with parameters such as impulse energy and anode material, increases the thickness of depositions, purposefully changes the phase composition, structure and properties of the surface layers.

CZU: 621.0.484

INTERACȚIUNEA FIERULUI CU TITAN, ZIRCONIU ȘI CARBON ÎN MEDUL DE PETROL LAMPANT ȘI PENTAN LA PRELUCRAREA PRIN SCÎNTEI ELECTRICE

Pereeteatcu P.V. – dr., Ojegov A.V. – doctorand

(Universitatea de Stat “Alecu Russo” din Bălți, Republica Moldova)

Mazanko V.F. – dr. hab., Gertsriken D.S. – dr, Mironov D.V. – dr.

(Institutul de Fizică a Metalelor, ANSU, Ucraina)

În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale privind interacțiunea fierului cu titan, zirconiu și carbon în mediul de petrol lampant și pentan la prelucrarea prin scînței electrice. Rezultatele au arătat că în depunerile formate și în zona de difuzie se conțin carburile de dispersie fină și austenita reziduală, ceea ce conduce la sporirea microdurabilității suprafetei probelor și, prin urmare, ar conduce la sporirea durabilității de exploatare a pieselor, prelucrare în aceleași condiții. Utilizarea mediilor lichide cu densitate diferită și conținut diferit al elementului de aliere, la rînd cu așa parametrii ca energia impulsului și materialul anodului, permite sporirea grosimii depunerilor formate, schimbarea intenționată a conținutului fazic, structurii și proprietăților straturilor superficiale.

Prezentat la redacție la 14.06.2011

УДК: 621.9.048

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА И НИКЕЛЯ С УГЛЕРОДОМ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ В УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Перетятку П.В. – к.т.н., Унгуряну Е.И. – асист.

(Бельцкий Государственный Университет им. Алексу Руссо, Республика Молдова)

Мазанко В.Ф. – д.т.н., Герцикен Д.С. – к.т.н.,

Миронов Д.В. – к.т.н., Носовский О.И. – к.т.н.

(Институт Металлофизики, НАНУ, Украина)

В работе представлены результаты взаимодействие титана и никеля с углеродом при электроискровом легировании в углеродосодержащих средах. Применение исходных многокомпонентных покрытий и использование сред с высоким содержанием углерода в процессе электроискрового легирования металлов и сплавов позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики деталям (износостойкость, микротвердость и усталостная прочность).

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что в процессе ЭИЛ происходит введение в катод не только атомов элементов анода, но и компонентов газовой или жидкой среды, в которой производится обработка [1-5]. Данный эффект может быть использован для модификации поверхности изделий.

Рассмотрим фазовый состав покрытий на металлах, подвергнутых ЭИЛ в метане CH_4 , углекислом газе CO_2 при давлении в камере 0,1 МПа и углеродосодержащей жидкой среде глицерине. Согласно формуле глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ [$\text{HOCH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$], он содержит углерода около четверти атомного состава. Его температура кипения равна 563 К, поэтому при действии искрового разряда повышение температуры, доходящее при жестких режимах почти до $T_{\text{кип.}}$, приводит к частичной диссоциации, протекающей при нагреве до предпереходных температур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты проводились на образцах, изготовленных из четырех материалов: никеле; α -титане; титане, на поверхность которого было нанесено гальваническое никелевое покрытие толщиной ~ 10 мкм, и титане с нанесенным

химическим осаждением никель-фосфорным покрытием.

Никелирование осуществлялось 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. Требуемое значение pH = 4,5 создавалось 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. При применении радиоактивного изотопа никеля его вливали в готовый электролит в виде нескольких капель меченного по никелю сульфата NiSO_4 . Для осаждения меченых атомов титана использовался электролит следующего состава: несколько капель радиоактивного $\text{Na}_2^{44}\text{TiO}_3$ титанат натрия - 75 г/л, уксуснокислый натрий CH_3COONa - 30 г/л, едкий натр NaOH - 35 г/л. При температуре электролита 50°C и катодном токе 1÷5 А/дм² слой титана в 1 мкм образуется за 10 минут. В каждом эксперименте применялся только один радиоактивный изотоп.

Для нанесения никель-фосфорного покрытия толщиной от 10 до 40 мкм использовалось 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°C в течение 2-часов в растворе следующего состава: 20 - 30 г/л NiSO₄, 20 - 25 г/л гипофосфита натрия NaHPO₄, 20-25 г/л аминоуксусной кислоты (глицина) NH₂-CH₂-COOH, 14-17 г/л уксуснокислого натрия CH₃-COONa, 0,002-0,003 мг/л этилмочевины 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 (рис. 1). Диффузионная зона между покрытием и подложкой при столь низких температурах и малых временах составляла сотые доли микрона. Интерметаллические фазы не возникали.

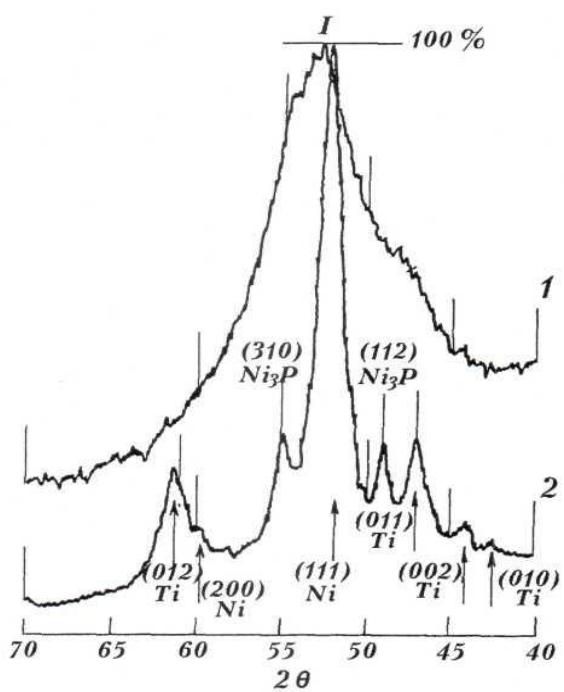


Рис. 1. Рентгенограммы образцов с никель-фосфорным покрытием на титане в исходном состоянии (1) и после часового отжига при 573 K (2).

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовалась промышленная установка

Элитрон-22 [6], состоящая из генератора импульсных токов и блока нагрузений (рис. 2). Энергия искрового разряда W составляла 0,9 и 6,4 Дж. Частота следования разрядных импульсов $v > 60$ Гц. Длительность импульса τ , составляла 200 мкс. В экспериментах применялся бесконтактный метод легирования, при котором величина межэлектродного промежутка МЭП $l_{\text{МЭП}}$ варьировалась от 0,5 до 2 мм. Время обработки единицы площади 1 см составляло 1 минуту ($t_{\text{обработки}} = 1$ см/мин). Эксперименты проводились в специальной камере, куда помещались соответствующие среды [7]. При исследовании проникновения атомов углерода и его локализации среда была меченой по углероду.

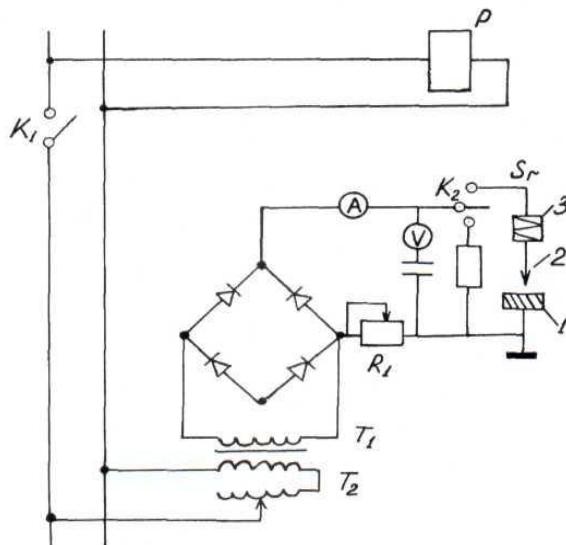


Рис. 2. Схема устройства для обработки металлов электрической искрой [6]: 1 - образец (катод), 2 - анод, 3 – вибратор.

Для всех экспериментов анод был изготовлен из графита, но при определении подвижности атомов углерода использовался анод, содержащий равномерно распределенный изотоп углерода ¹⁴C (β^- , 150 кэВ, 5000 лет). Для металлов меченными атомами служили нанесенные на поверхность слои (до 1 мкм) изотопов титана ⁴⁴Ti (электронный захват ε , 75,3 кэВ, 60 лет) и ⁶³Ni (β^- , 65 кэВ, 125 лет). Информация о периоде полураспада, типе и максимальной энергии распада взята из [8].

Исследования процессов взаимодействия никеля и титана с углеродом анода и сред проводили методами, основанными на применении р/а изотопов (послойный радиометрический анализ и макроавторадиография); послойным рентгеноструктурным анализом с шагом ~ 15 мкм при использовании K -излучения кобальта ($\lambda_a = 0,179026$ нм, $\lambda_{a1} = 0,178897$ нм, $\lambda_{a2} = 0,179285$ нм, $\lambda_{\beta 1} = 0,16207$ нм) с точностью определения межплоскостных расстояний и периодов решеток не ниже 0,00003 нм; Мессбауэровской спектроскопией на конверсионных электронах, металлографией с увеличением от 100 до 500 и микродюрометрическим анализом (с помощью микротвердомера ПМТ-3 с грузом 50 г).

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обработка никеля графитовым анодом в среде углекислого газа CO_2 , меченого по углероду ^{14}C , приводит к образованию в диффузационной зоне на протяжении 50 и 75 мкм при энергии импульса 0,9 и 6,4 Дж концентрационного профиля с переменной концентрацией углерода, в приповерхностном слое до 5 мкм - пересыщенного твердого раствора внедрения с содержанием углерода, доходящего до 2,95 %. Это превышает максимальную концентрацию в равновесных условиях - 2,7 ат.% при 1326°C [9]. Аналогичные результаты (значения максимальной концентрации на поверхности - 3,05 ат.% и глубины проникновения - 78 - 80 мкм) получены при электроискровой обработке никеля в среде метана, меченого по углероду, при энергии 6,4 Дж. Величина параметра решетки доходит до 0,3546 нм (в исходном состоянии - 0,3524 нм), при этом, несмотря на столь значительное увеличение параметра, решетка остается гранецентрированной.

Взаимодействие никеля с глицерином при ЭИЛ никелевым анодом приводит к образованию только пересыщенного

твердого раствора углерода в никеле с ГЦК-решеткой. Концентрация углерода на поверхности при 0,9 Дж составляет 3,07 ат.% C, а на глубине выше 70 мкм углерод не выявляется даже с помощью изотопа ^{14}C . При обработке в средах CH_4 и CO_2 даже при энергии разряда 6,4 Дж максимальная концентрация была ниже. Следовательно, при обработке в глицерине, т.е. в среде с большей плотностью и большим содержанием углерода возникает раствор с большим пресыщением. Однако фазы внедрения Ni_3C при взаимодействии с метаном, углекислым газом и глицерином, как и при изотермическом отжиге, обнаружены не были.

Проведенные эксперименты показали, что при обработке титана титановым анодом в среде углекислого газа на поверхности и по толщине формирующегося покрытия наблюдаются 2 фазы: карбид титана TiC и раствор внедрения углерода в титане $\alpha\text{-Ti}$, то есть одновременно с образованием покрытия происходит растворение углерода в титане ($\alpha\text{-Ti}$) и упорядочение твердого раствора (TiC). Концентрация углерода в тонком приповерхностном слое достигает почти 60 %, а концентрация кислорода еще выше (рис. 3), что является следствием его большего содержания в среде.

При проникновении углерода из глицерина в процессе обработки по режиму 0,9 Дж, 200 мкс, $1 \text{ см}^2/\text{с}$, $l_{\text{мэп}} = 2$ мм непосредственно на поверхности, т.е. в слое до 200 нм, концентрация углерода, преимущественно находящегося в карбидах, составляет почти 90% (в среднем 88,9 %), что, несомненно, связано с большей плотностью среды. Так как эта фаза мелкодисперсна, то различие в содержании углерода в разных точках на поверхности не превышает 5 %. Разброс микротвердости по поверхности составил не более 5 - 7%. Максимальное значение $H_\mu \sim 8,7$ ГПа, что почти в 3 раза выше микротвердости титана в исходном состоянии.

Поскольку в процессе ЭИЛ происходит не только образование фаз, но и одновременно с образованием их распад, высвободившиеся атомы углерода

мигрируют в глубь титана, также образуя твердый раствор и карбид титана, количество которых спадает с глубиной. Описать полученный профиль можно достаточно корректно с помощью экспоненциальной зависимости концентрации от квадрата глубин проникновения.

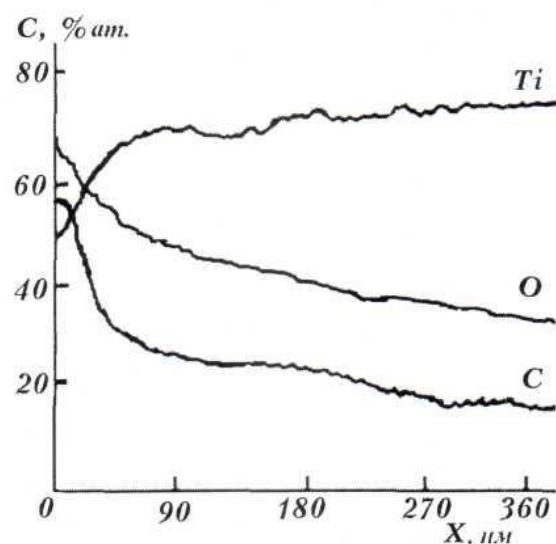


Рис. 3. Распределение кислорода и углерода, поступающих из среды CO_2 , по глубине титана при обработке титановым анодом ($E_i=0,9$ Дж, $t_{\text{и}}=200$ мкс, $\tau = 10$ с, $l_{\text{мн}}=2$ мм).

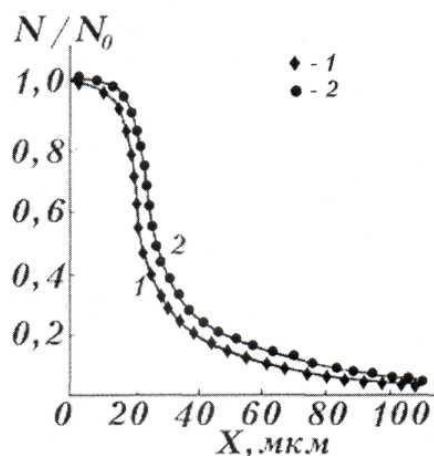


Рис. 4. Распределение атомов никеля (^{63}Ni) (1) и углерода (^{14}C) (2) по глубине титана с исходным никелевым покрытием в процессе ЭИЛ в среде глицерина, 0,9 Дж.

При обработке титана с исходным никелевым покрытием в глицерине с графитным анодом происходит проникновение в глубь образцов никеля и углерода на глубину порядка 100 мкм (рис. 4). Также проникают в основной металл, в

исходное и формирующееся покрытия меченные атомы титана, предварительно нанесенные на поверхность образца. Коэффициенты диффузии углерода, титана и никеля составляют соответственно $1,2 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$, $9,5 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{с}$, $7,4 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{с}$. То есть подвижность различных атомов характеризуется близкими величинами, как это наблюдается при различных импульсных воздействиях [10].

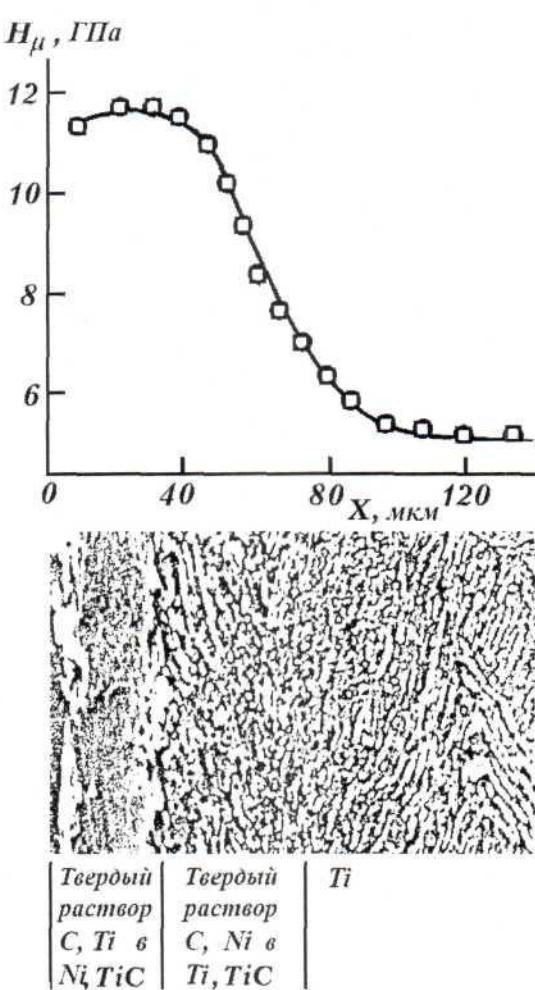


Рис. 5. Распределение микротвердости и образующихся фаз по глубине титана с исходным никелевым покрытием в процессе ЭИЛ в среде глицерина, 6,4 Дж.

При проникновении легирующих элементов образуется многофазная система. В покрытии и диффузационной зоне присутствуют твердые растворы титана и углерода в никеле, углерода и никеля в титане, карбид титана TiC с ГЦК решеткой типа NaCl (K5 [11]) и периодом решетки a , равным 0,4321 нм. Фазовый состав и

распределение микротвердости показано на рис. 5.

Обработка титана с исходным никель-

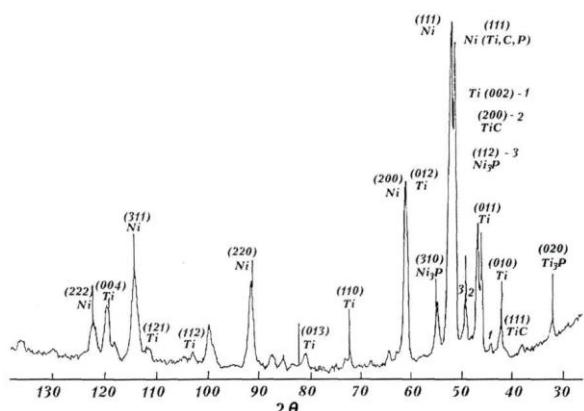


Рис. 6. Рентгенограмма титана с никель-фосфорным покрытием после ЭИЛ никелевым анодом в глицерине, Со-излучение, 6,4 Дж, 2 мм, 200 мкс, 1 см²/мин.

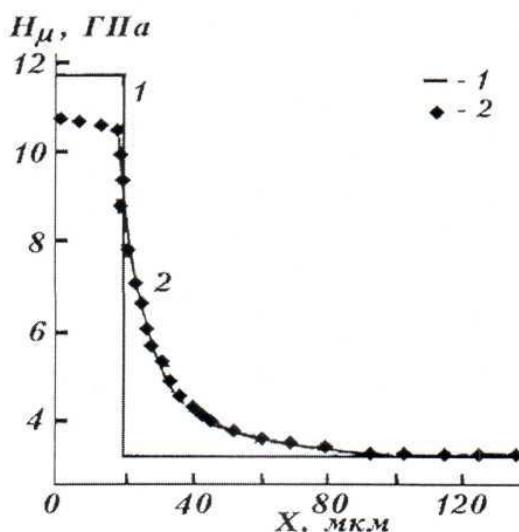


Рис. 7. Распределение микротвердости титана с никель-фосфорным покрытием в исходном состоянии (1) и после легирования в глицерине графитовым анодом (2), 6,4 Дж, 2 мм, 200 мкс, 1 см²/мин.

фосфорным покрытием (твердый раствор и фосфид), никелевым анодом в глицерине способствует появлению дополнительно к вышеуказанным следующих фаз: раствора фосфора в титановой основе и формирующемся никелевом покрытии, небольшого количества фосфита титана Ti_3P с тетрагональной решеткой и недостатком фосфора. В области между формирующимся покрытием и основным металлом, где находится исходное покрытие, также частично сохраняется фосфид Ni_3P . Фазовый состав при

взаимодействии титана с исходным покрытием с никелем и глицерином представлен на рис. 6.

Образование в формирующемся покрытии, исходном покрытии и диффузионной зоне мелкодисперсных упрочняющих фаз TiN и Ti_3P наряду с существовавшим до ЭИЛ фосфидом №3Р приводит к росту износостойкости (от 1,2 раза при $W = 0,9$ Дж до 1,7 раз при 6,4 Дж) и микротвердости за пределами исходного покрытия (рис. 7).

В то же время применение газообразных сред и никелевого покрытия гораздо слабее влияет на микротвердость поверхностных слоев и протяженность легированного слоя (рис. 8). В отсутствие никеля на поверхности титана насыщение углерода увеличивает микротвердость не более, чем до ~7 ГПа. Следовательно, основную роль в формировании покрытия с высокой твердостью (в отсутствие фосфидов) все же играет введение в металл углерода, и, в первую очередь, именно его количество, зависящее от плотности (агрегатного состояния) среды, то есть количество карбидов и пересыщенных растворов углерода в никеле и титане усиливает микротвердость. В то же время, согласно [1], одновременное введение углерода, азота, фосфора и никеля способствует еще большему повышению механических свойств покрытий на титане и его сплавах.

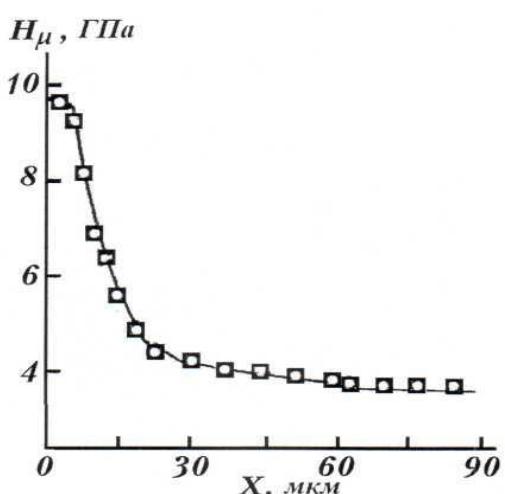


Рис. 8. Распределение микротвердости по глубине титана с исходным никелевым покрытием в процессе ЭИЛ в среде углекислого газа, 6,4 Дж.

ВЫВОДЫ

Таким образом, как следует из представленных выше результатов, применение исходных многокомпонентных покрытий и использование сред с высоким содержанием углерода в процессе электроискрового легирования металлов и сплавов позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. ТЫШКЕВИЧ, В.М.; ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; ФАЛЬЧЕНКО, В.М.; ПЕРЕТЯТКУ, П.В.; ЯНОВИЧ, А.И. Особенности формирования многокомпонентных покрытий на титановом сплаве ВТ-20 при электроискровом легировании // Вістник Черкаського Держуніверситету, 1999, с. 16-23.
2. МАЗАНКО, В.Ф.; ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; ХРАНОВСКАЯ, Е. Н.; НОСОВСКИЙ, В.О.; ЕРЕМЕНКО, О.Н.; МИРОНОВ, В.М.; МИРОНОВ, Д.В.; АЛЕКСЕЕВА, В.В. 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.
3. ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; МАЗАНКО, В.Ф.; ЧАО ШЕНЖУ, ЧЖАН ЦЖЕНЮ, МИРОНОВ, Д.В.; МИРОНОВА, Т.В. Взаимодействие железа с газами воздуха под действием искровых разрядов. - Материалы 8-ой международной конференции «Взаимодействие излучений с

твердым телом», 23-25 сентября 2009 г., Минск, Беларусь. - Минск: «Издательский центр БГУ», 2009, С. 24-26.

4. 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.

5. ХРАНОВСЬКА, К.М.; ІВАЩЕНКО, Є.В.; ЛОБАЧОВА, Г.Г. Формування багатошарових електроюкрових покрівель на залізі у вуглецевмісних середовищах. //Металознавство та обробка матеріалів. 2011. - №1.

6. ВЕРХОТУРОВ, А.Д. Технология ЭИЛ металлических поверхностей. - Киев: Техника, 1982. -181 с.

7. Патент на корисну модель № 23145 Украша, МПК B23H 9/00. Спосіб поверхневої обробки деталей / В. Ф. Мазанко, К. М. Храновська, О. С Погорелов Бюл. "Промислова власність".-2007. -№6.-С. 15.

8. СЕЛИНОВ, И.П. Изотопы, т. 1. М.: Наука, 1970; 624.

9. КОВАЛЬ, Ю.Н.; БАРАБАШ, О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1986. 599 с.

10. ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; МАЗАНКО, В.Ф.; ФАЛЬЧЕНКО, В.М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах. - Киев: Наук. думка, 1991. 205 с.

11. МИРКИН, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Изд. ф-м.л. 1964. 864с.

CZU: 621.9.048

INTERACTION OF TITANIUM AND NICKEL WITH CARBON AT ELECTRO-SPARK ALLOYING IN CARBONACEOUS MEDIA

Pereteatcu P.V. – dr., Ungureanu E.I. – univ. lecturer
(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

Mazanko V.F. – dr. habilitate, Gertsriken D.S. – dr., Mironov D.V. – dr., Nosovskii O.I. – dr.
(Institute of Metal Physics, NASU, Ukraine)

The results of the interaction of titanium and nickel with carbon at electro-spark alloying in carbonaceous media are presented in this paper. The use of multi-component depositions and use of media with a high content of carbon at the electro-spark alloying process of metals and their alloys can give new properties to superficial layers that provide the necessary performance characteristics of pieces (wear resistance, microhardness and fatigue strength).

CZU: 621.9.048

INTERACȚIUNEA TITANULUI ȘI NICHELULUI CU CARBON LA ALIEREA PRIN SCÎNTEI ELECTRICE ÎN MEDIILE DE CARBON

Pereteatcu P.V. – dr., Ungureanu E.I. – univ. lecturer
(Universitatea de Stat “Alecu Russo” din Bălți, Republica Moldova)
Mazanko V.F. – dr. habilitate, Gertsriken D.S. – dr., Mironov D.V. – dr., Nosovskii O.I. – dr.
(Institutul de Fizică a Metalelor, ANSU, Ucraina)

În lucrare sînt prezentate rezultatele interacționii titanului și nichelului cu carbon la alierea prin scînteie electrice în mediile de carbon. Utilizarea depunerilor multicomponent și utilizarea mediilor cu conținutul sporit de carbon în procesul alierii prin sînteie electrice a metalelor și aliajelor lor permite straturilor superficiale a căpăta proprietăți noi, care asigură caracteristicile necesare de exploatare a pieselor (rezistență la uzură, microduritatea și rezistență la oboseală).

Prezentat la redacție la 14.06.2011

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

Куликова О.В. – доктор, Кузнецов А.В. – аспирант, Пышкин С.Л. – доктор хабилитат,
Симинел А.В. – доктор, Раку А.В. – аспирант

(Институт прикладной физики, Академия Наук Республики Молдовы, Кишинев)

Представлены образцы нано-GaP, полученные коллоидальным методом. Результаты рентгенографического анализа, спектров комбинационного рассеяния и SEM подтверждают получение наноразмерного GaP. Приведена интерпретация спектров фотолюминесценции и приведён анализ зависимости интенсивности пиков фотолюминесценции от уровня возбуждения.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к нанокристаллическим полупроводникам связан с привлекательностью относительно простых методов получения пористых материалов и потребностью в них как с чисто научной [1, 2], так и практической точек зрения [3]. Достигнутые в последние годы результаты в изучении свойств пористого Si стимулировали исследования полупроводниковых соединений III-V.

Свойства пористого GaP интересны тем, что исходный материал, как и Si, является не прямозонным и имеет подобное Si строение зонной структуры, что дает возможность использовать общий подход в интерпретации, характерной для пористых полупроводников интенсивной фотолюминесценции.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе представлены результаты исследования образцов нано-GaP, полученных коллоидальным методом. Метод характеризуется низкой температурой ($<100^{\circ}\text{C}$) и сравнительно малым временем получения (до 5 часов). Исследовался как порошкообразный нано-GaP (I тип), так и находящийся в растворе (II тип). Образцы первого типа представляли собой мелкие конгломераты наночастиц, второго типа – отдельные *не слипшиеся* частицы в коллоидном растворе.

Для идентификации полученных нанокристаллов использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской порошковой дифракции (дифрактометр «DRON», излучение Cu-K α). На рис.1 представлены спектры комбинационного рассеяния света образцов нано-GaP и, для сравнения, монокристаллического GaP, полученные при возбуждении 514,5 нм при комнатной температуре.

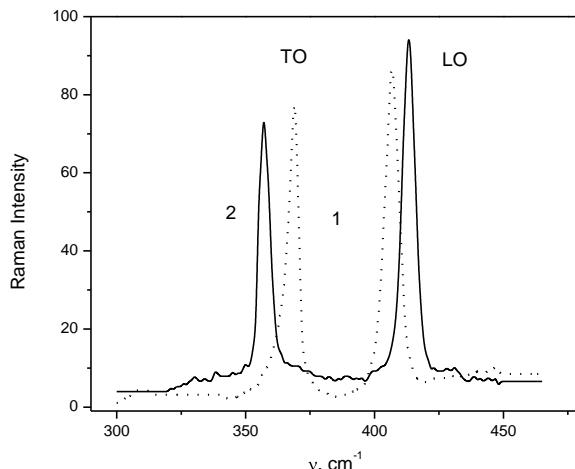


Рис.1 Спектры комбинационного рассеяния GaP: 1 – объемных кристаллов (пунктир); 2 – нано кристаллов, полученных коллоидальным методом (сплошная).

Спектр объемного кристалла (кривая 1) содержит симметричные пики с частотой 405 cm^{-1} (рассеяние с участием продольных LO фононов) и 370 cm^{-1} (рассеяние с участием поперечных ТО фононов). В спектре комбинационного рассеяния от наноразмерного GaP наблюдаются обе линии, но их контур не симметричный и наблюдается частотный сдвиг.

Для определения размеров зерен полученных материалов использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) (рис.2).

Микроскопия нано кристаллов показывает размеры зерна порядка 10 nm.

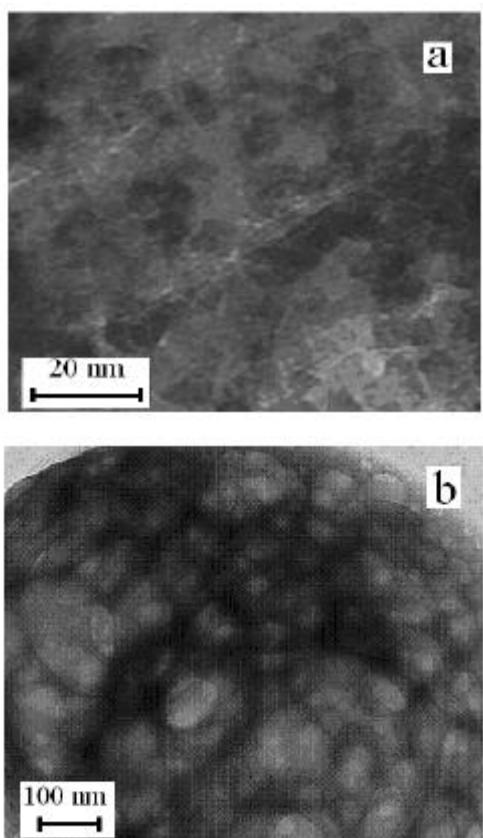


Рис.2. SEM изображение зерен нанокристаллов GaP: а) после фильтрования и разделения по фракциям б) до разделения по фракциям.

Фотолюминесценция фосфида галлия возбуждалась лазерами YAG: Nd³⁺ ($\lambda_{воз1} = 532$ нм $\lambda_{воз2} = 355$ нм) и азотным (N₂) ($\lambda_{воз3} = 337$ нм). Спектры фотолюминесценции исследовалась при комнатной температуре в области длин волн 350-1000 нм.

Спектры фотолюминесценции образцов I и II типов содержат несколько пиков в видимой области (рис. 3).

Для всех исследуемых образцов полосы имеют одинаковую форму, что может свидетельствовать о единой природе излучательных переходов. Интенсивность фотолюминесценции более чем на два порядка выше в образцах II типа (рис. 3а).

Форма кривых фотолюминесценции представляет собой суммарный спектр трех гауссовых функций с максимумами в спектральных областях 2.7эВ, 2.9 эВ и 3.1 эВ (рис. 3б). Фиолетовое и зеленое излучение связано с переходами из зон проводимости в валентную зону ($E_g^{dir}=2.78$ эВ, T=300K). Можно предположить, что широкий спектр фотолюминесценции вызван распределением наночастиц по диаметру. В нанокристаллах, как показывают ранние исследования пористых материалов [6], люминесценция обусловлена взаимодействием экситона-

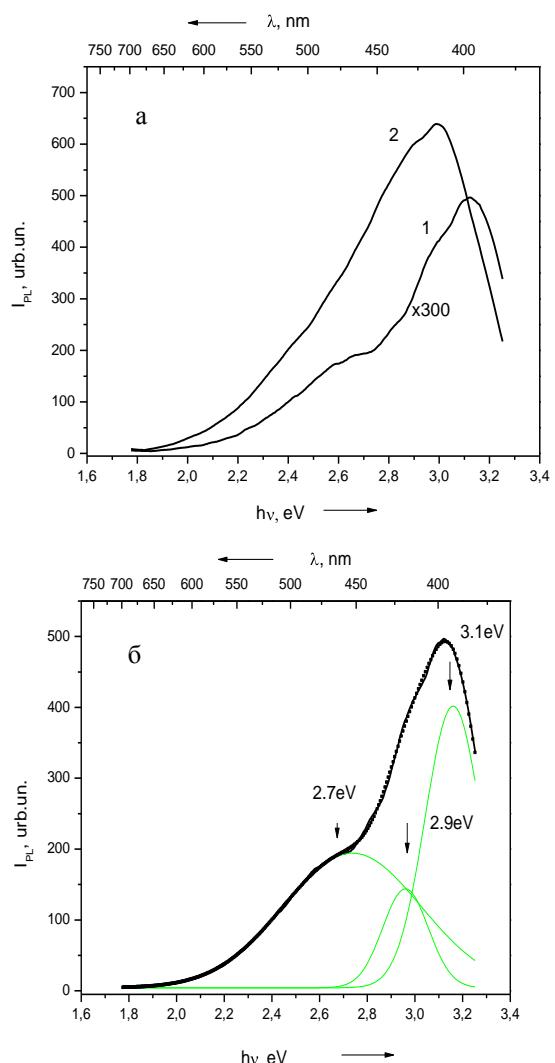


Рис.3 Спектры фотолюминесценции наноразмерных образцов GaP типа I (кривая 1а, 1б) и II (кривая 2а) при возбуждении $\lambda_{воз2} = 355$ нм при T=300K .

связанной пары электрона и возникающей при его возбуждении дырки. Энергия связи такого электрона невелика и при комнатной

температуре, когда средняя энергия тепловых флюктуаций $\sim 0.026\text{эВ}$, обуславливает наличие небольшого числа экситонов.

В нанокристаллическом GaP энергия связи экситона может вырасти на порядок по сравнению с тепловой. Такие сильно связанные экситоны с меньшей вероятностью будут диссоциировать термически, но будут аннигилировать излучательно, что дает возможность наблюдать фотолюминесценции уже при комнатной температуре.

Сравнение пиков фотолюминесценции различных образцов показывает, что с уменьшением размеров наночастиц происходит сдвиг полосы фотолюминесценции в коротковолновую область спектра. Для фиолетового излучения $\lambda_{\max 1}$ сдвигается от 425 до 400 нм и интенсивность фотолюминесценции при этом увеличивается на порядок. Это следствие квантоворазмерного эффекта - из-за ограниченного размера наночастиц энергия электронов и дырок квантуется, что ведет к увеличению ширины запрещенной зоны.

Широкий пик с максимумом при 460 нм (2.7 эВ) определяется эмиссией на дефектах, появление которых может быть связано с замещением фосфора кислородом в структуре фосфида галлия. Интенсивность этого пика существенно возрастает при возбуждении $\lambda_{\text{воз}}=532$ нм (рис. 4).

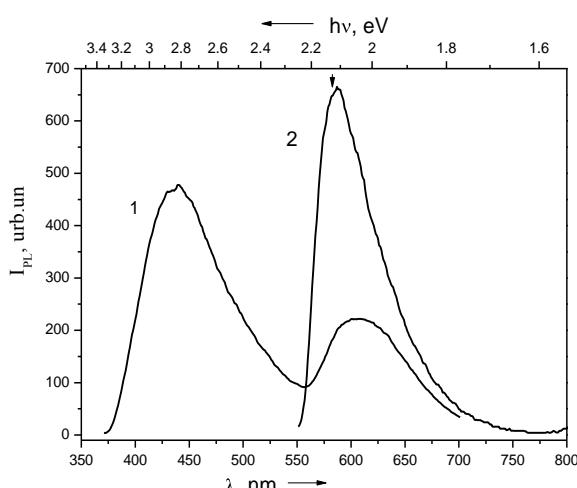


Рис.4 Спектры фотолюминесценции нано-GaP при возбуждении 337 нм (кривая 1) и 532 нм (кривая 2) при комнатной температуре.

Предполагаемую природу этого пика подтверждают и рентгеновские исследования. Дифрактограммы образцов с интенсивным пиком фотолюминесценции при 460 нм показывают большую концентрацию Ga_2O_3 в составе образцов, максимум фотолюминесценции которого приходится на эту длину волн.

Проведенные исследования образцов показывают, что фотолюминесценция наноразмерного фосфида галлия на несколько порядков выше, чем в объемном фосфида галлия.

Следующий этап работы предполагает создание и исследование нанокомпозитов на базе фосфида галлия.

Работа выполнена при поддержке гранта STCU, Проект №4610.

ЛИТЕРАТУРА

1. VAN DRIEL, A.F.; BRET, B.P.J.; VANMAEKELBERGH, D.; KELLY, J.J. Surface Science, 2003, 529, p. 197–203.
2. RIVOIRE, K.; FARAON, A.; VUCKOVIC, JE. J. Applied Physics Letters, 2008, 93, p. 63–103.
3. MANCIU, F. S.; SAHOO, Y.; MACRAE, D.J.; FURIS, M.; McCOMBE, B.D.; PRASAD, P.N. J. Applied Physics Letters, 2003, 82, N. 23.
4. UNG THI DIEU THUY; TRAN THI THUONG HUYEN; NGUYEN QUANG LIEM; PETER REISS. J. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112, p. 1120–1123.
5. PYSHKIN, S.L.; BALLATO, J.; CHUMANOV, G.; DIMAIO, J.; SAHA, A.K. Symp. “Nanoelectronics and Photonics”, 2006 NSTI Nanotech Conference, Boston, May 7-11, Technical Proceedings of the Conference, 2006, Vol. 3, p. 194-197.
6. БЕЛОГОРОХОВ, А.И.; БЕЛОГОРОХОВА, Л.И. Оптические фононы в цилиндрических нитях пористого GaP, ФТТ, 2001, т.43, вып.9, с. 1693-1697.

CZU: 621.311.592

PHOTOLUMINESCENCE at NANO GaP

**Kulikova O.V. – dr., Cuznetsov A.V. – post-graduate student, Pyshkin S.L. – dr. habilitate,
Siminel A.V. – dr., Racu A.V. – post-graduate student**
(Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau)

The results of the X-rayed analysis, the spectra of combined dispersion and SEM confirm that nanodimensional GaP crystals have been obtained. The interpretation of photoluminescence spectra and the analysis of intensity dependence of photoluminescence maximum on the excitation level are presented in the paper.

Prezentat la redacție la 23.06.2011

THE STUDY OF THERMAL PROPERTIES OF LIQUID METALS USING THE METHOD OF TEMPERATURE RADIAL WAVES

Băncilă Simion – doctor

(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The study of thermal properties of liquid metals and namely of fusion, conductivity and thermal capacity is motivated. The article describes the installation for experimental study of thermal characteristics of liquid metals for the temperature interval of 1000-2500k using the method of temperature radial waves. Heating of the investigated samples is carried out in vacuum by electron bombardment of their surfaces. Power modulation in the form of Π is applied. The article describes two variants of application of the method of temperature radial waves: by heating the interior surface of the sample and by heating the exterior surface. The results of the investigation of the molar capacity of liquid metals, such as In, Ga, Tl are presented.

INTRODUCTION

The paper represents one of the stages of experimental research of substance liquid state carried out by the Department of Molecular Physics of the Faculty of Physics of M. V. Lomonosov State University of Moscow and by the Department of Physics and Methods of Teaching Physics of Alecu Russo State University of Bălți [1, 2]. These investigations aim at finding out the nature of heat movement in liquids. The study of substances thermal properties such as heat conductivity, temperature conductivity, and thermal capacity, i.e. of such properties the quantity of which is considerably determined by heat movement, is important for the solution of this problem.

One of the important tasks here is the investigation of the specific character of manifestation of heat movement in liquid metals, elucidation of the influence of a metal electrons on thermo-dynamic properties, the study of their role in transfer processes. The investigation of thermal properties of liquid metals is important for modern technics in connection with more and more widely use of liquid metals in nuclear energetics, rocket-powered technics, MHD energetics, and metallurgy.

The following problems can be singled out in the investigation of thermal properties of liquid metals:

1. Investigation of thermal capacity of liquid metals in a wide range of states, subsequent comparison of this with specific

heat of monoatomic non-metallic substances as well as revealing specific properties of liquid metals. These particularities can serve as an instrument to elucidate the problem of liquid metal electrons participation in thermal movement, but can also be applied to analyze the influence of interparticle interaction specificity in metal baths.

2. The investigation of heat capacity in the area of temperatures and pressures where transition from metallic to dielectric properties takes place is of specific interest. The problem concerning the area and nature of this transition remains for the time being open. Heat capacity behaviour in the area of states where abrupt qualitative changes of metal bath nature take place can probably give us information about the character of this transformation.

3. Investigations into heat and electric conductivity and analysis of the Lorentz number behaviour are important in order to elucidate the problem about the role of conductivity electrons in the process of heat transfer in liquid metals.

Primary role in the investigation of the enumerated problems should belong to experimental study. The theory of liquid state hasn't been created yet, and effective methods of quantitative description of the properties of liquids haven't been elaborated. Little is clear in the problem about the nature of heat movement in liquids. The above said refers to metal liquids as well, where difficulties that are characteristic for liquids as such are added complications inherent in electronic theory.

Considerable progress in the investigation of thermal properties of liquid metals was achieved at the Department of Molecular Physics of the Faculty of Physics of Moscow State University. Here, they elaborated more investigation methods that are distinguished by their complex character, i. e. by the possibility of obtaining in an experiment of a multitude of basic thermal characteristics: thermal capacity, temperature conductivity, thermal conduction. One of these methods, the method of radial temperature waves, was used for systematic investigation of the properties of liquid metals in a wide temperature range. This method was used to investigate thermal properties of some liquid metals such as: praseodymium, dysprosium, lanthanum, gallium, thallium, indium, tin and lead [2, 3, 4]. The choice of rare metals as objects of study is explained by their specific characteristics: relatively active participation of electrons of inner shell in thermal movement, which is reflected in an anomaly of high heat capacity and anomaly of little changes in heat and electricity conduction in the process of melting, which can probably be explained by the role of inner shell electrons. Investigations conducted by the author of the present study add to the knowledge of this important field for a number of rare metals.

The study of thermal properties of fusible metals aimed to investigate the variations of studied characteristics in as large a range of temperatures as possible and to compare thermal and electrical conduction. The results obtained during these investigations for tin and lead disagree with the previous results. In this connexion, a supplementary and deeper study of methodology became necessary. One of the problems, and mainly, complete control of the quality of filling with metal of the work cell of measurement device, was solved by using γ flow detector [2]. In order to study another problem, the possible influence of convective transfer, the author elaborated a new method of measurement, and namely, the method of external heating of the hollow sample with electron bombardment by contrast with the previously used methods of internal heating [2, 5]. This required essential modification of the whole working part of the experimental

installation and elaboration of a new methodology theory.

The conducted investigation allowed to ascertain that the new data received by the author is quite trustworthy and the question of revision of one of the conclusions from previous works should be raised, the conclusion concerning the existence of noticeable negative deviations from Wiedemann-Franz Law .

RESULTS OF EXPERIMENTS

Lately, new methods of determining thermal characteristics (thermal conduction, fusion and heat capacity) based on the use of periodic heating have been elaborated [3]. Advantages of these methods include continuous reproduction of data, possibility of internal control of the results, small correction under the influence of heat transfer, etc. Methods of periodical heating are of several variants, distinct by the configuration of the temperature field and the form of periodic sign. In an overwhelming number of variants, modulation of power in Π form is applied [5]. As a rule this modulation is simpler in execution than harmonic modulation, which requires application of some difficult methods of harmonic analysis for the results processing.

The essence of the method consists in the following. The investigated sample presents a tubular cylinder or a cell filled with liquid metal and is made of two coaxial tubes. The surface of the cavity is periodically warmed up by electron bombardment. Variations of temperature produced on the opposite surface are registered either by photoelectric method or with the help of a thermocouple. Thermal diffusivity of a system with known geometry is determined depending on the character of travel of periodical curbs of warming up power variation and on temperature variation. At calculating specific warmth, information about the same curbs of temperature and power variation is used.

In both variants the investigated sample presents a hollow cylindrical vessel filled with liquid metal. The vessel is made of two thin-walled tantalum tubes, with wall thickness of 0.1 mm, interior diameter of 6 mm, exterior

cell of 14 mm, and length of (70...80) mm. The bottom and the cover of the sample are made of tantalum plates (1...2) mm thick, which are later welded to the sample by means of electron-ray welding. In order to diminish the possibility of convection appearance, 0.1 mm thick tantalum lamellas were mounted as separating walls in the sample at the distance of (5...10) mm. Vacuum rooms in which samples are assembled, represent brass covers with double walls cooled with water. The rooms are assembled on a BA-0,5-A type unit with the help of vacuum sets and props made of stainless steel and which contain orifices for electrons, and one of them (in the case with exterior variant) has an observation window.

During measurement, the vacuum in the working space is maintained at ($10^{-5} \dots 10^{-6}$) Torr. The walls of the rooms have observation windows. One window is placed in the frontal wall (in the case with interior heating) and two windows are placed in the lateral wall (in the case with exterior heating). The window are used to register temperature pulsations and to measure average temperature.

In the case of interior heating, the cathode represents a tungsten (0.4...0.8) mm diameter wire, which is installed on the sample axis. In the case of exterior heating, the cathode represents twelve tungsten 0.15 mm- diameter wires placed uniformly around the sample at a distance of 4 mm from it. Between the cathode and the sample, tension in the Π form is applied from a modulation electronic circuit. Constant fluctuation of the sample temperature is registered by fluctuations of luminousness of the sample surface (close to its centre), which are then oriented towards a photoelectronic (ФЭУ- 29 type) multiplier. At ФЭУ- 29 device output, the constant component, which corresponds to the average temperature of the sample, is compensated by reverse polarity tension introduced through compensation circuit. The variable component is amplified by a direct current amplifier, whose current amplifying factor constitutes $10^3 \dots 10^5$, after which it is registered by an oscillograph on photo-sensible paper. Simultaneously, the tension and the current intensity variation curves are registered on the same paper. Interpretation of experimental results obtained

through the method of periodic heating in Π form is based on the fact that temperature variation curves, which serve as sources of information about the thermic properties of the medium, have, in most cases, a clearly marked linear sector. For example, figure represents measurement curves of the temperature on the exterior surface of a tubular metallic cylinder, whose interior surface is heated by bombardment with electrons directed by the Π form sign.

The presence of a sector with linear heating (cooling) means that, within the limits of one semiperiod of the process, the so-called regular (steady) regime of the second kind manages to settle in the sample [1].

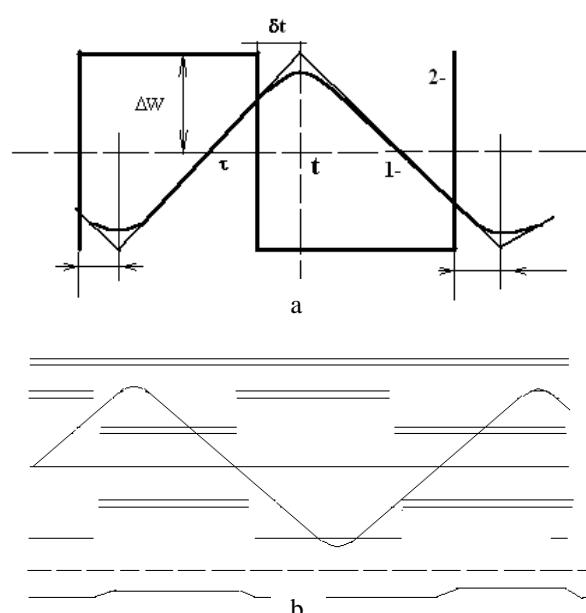


Fig. Temperature oscillations curves:
a) theoretical, b) experimental.

Invariableness of the speed of temperature variation of all the sample points is characteristic for this regime. Examination of this phase of the process can give complex information about thermal characteristics of the investigated materials. The work [2] demonstrates that the inclination angle of linear sector of temperature variation curve, that is, the heating speed, makes it possible to determine specific heat in these experiments. The reciprocal position of heating and cooling lines allows to determine thermal capacity. The value of thermal capacity is determined univocally by the δt segment on the oscillogram, similar to the one in figure.

Thermal diffusivity and capacity are

calculated using the correlations:

$$a = \frac{R_2^2}{8\delta t} \left[1 + \xi^2 + \frac{4\xi^2}{1 - \xi^2} \ln \xi \right],$$

$$C_p = \frac{W}{2M \frac{dT}{d\tau}},$$

where R_1 and R_2 are interior and exterior beams of the sample;

$\xi = \frac{R_1}{R_2}$ is the beams correlation;

δt - quality of relative movement in time of the variation of heating power with regard to temperature oscillation of the sample surface;

W - quantity of heating power variation;

M - the sample mass;

$\frac{dT}{d\tau}$ - heating speed.

The results of measurements of molar thermal capacity of studied metals ($C_p, \frac{cal}{molK}$) are given in table.

The results of measurements of molar thermal capacity

T,K / Metal	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100
In	6.95	6.87	6.79	6.71	6.63	6.55	6.47	6.39	6.31	6.23	6.15
Ga	6.27	6.28	6.30	6.31	6.32	6.33	-	-	-	-	-
Sn	6.56	6.52	6.48	6.44	6.41	6.37	6.33	6.29	6.25	6.22	6.18

The relative error at determining thermal capacity constituted about 3...5 %.

The compositions of studied metals, expressed in weight percentage, are the following: 99.995 Sn; 5 10^{-5} Sb; 10 $^{-5}$ (Fe, Ga, Au, Zn, Ar); 10 $^{-6}$ (Cu, Bi, Al). In- Fe $< 10^{-5}$; Cu 4 10 $^{-6}$; Ni 2 10 $^{-5}$; Pb 10 $^{-5}$; Sn 10 $^{-4}$; Zn 2 10 $^{-5}$; Tl 10 $^{-5}$; Ga 99.997.

Easily fusible metals are characterized by monotonous diminution of thermal capacity at constant pressure with temperature. By such behaviour liquid metals differ from nonmetallic monatomic substances, such as liquid inert gases. With the latter, C_p grows monotonously with temperature. The difference between the behaviour of nonmetallic and metallic substances proves the essential influence of the type of molecular interaction on thermodynamic properties of substances, the specific character of metallic bounds manifestations.

The dependence on temperature of samples electric conductivity was investigated by the author earlier using potentiometer method [2]. On the basis of accumulated experimental results Lorentz number was calculated.

Carried out experiments confirm validity of Wiedermann-Frantz law for all the studied metals in an interval of temperature variation about 1600 K higher than their melting point.

BIBLIOGRAPHY

1. FILIPPOV, L.P. Measurement of Thermal Qualities of Hard and Liquid Metals at High Temperatures, Moscow: MSU, 1967, 325p.
2. BĂNCILĂ, S.N. Investigation of the Properties of Liquid Metals at Temperatures up to 2000. Kandidat Nauk Dissertation, Moscow: MSU, 1973, 189p.
3. BĂNCILĂ, S.N., Thermal Properties of Rare Metals // National Conference on Thermodynamics, Eighth Edition – Vol. I, Pitești, 1998, p. 5-7, 9-12.
4. BĂNCILĂ, S.N., Experimental Study of Thermal Properties Complex of Some Rare Metals at High Temperatures, Engineering and Physics Journal, Vol. 27, No1, Minsk, 1974, p. 68-71.
5. ATALLA, S.R.; BĂNCILĂ, S.N.; DROZDOVA, N.P.; FILIPPOV, L.P., On Metals Thermal Properties Complex Measurement at High Temperatures Using

Periodical Heating Method, Moscow University Bulletin, No6, 1972, p. 638-643.

CZU: 538.9

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMICE ALE METALELOR LICHIDE PRIN METODA UNDELOR RADIALE DE TEMPERATURĂ

Băncilă Simion – dr., conf.

(Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți, Republica Moldova)

În articol se descrie instalația destinată studiului experimental al proprietăților termice ale metalelor lichide (difuzivitatea, conductibilitatea și capacitatea termică) prin metoda undelor radiale de temperatură (1000 ÷ 2500 K). Încălzirea probelor de cercetare are loc în vid în rezultatul bombardării lor cu electroni. S-a practicat modularea puterii în forma de Π . Sînt prezentate două variante de aplicare a metodei sus numite prin încălzirea suprafetei interioare a probei și prin încălzirea suprafetei ei exterioare. Sunt prezentate rezultatele dependenței capacităților molare de temperatură a metalelor lichide *In, Ga, Tl*.

Prezentat la redacție la 26.06.2011

RECEIVING-MEASURING COMPLEX FOR DOPPLER OBLIQUE SOUNDING OF IONOSPHERE

Plohotniuc E.F. – dr., ass. prof., Botnariuc S.B. – researcher, Tîganaș I.P. – researcher
(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

This paper describes the receiving-measuring complex for Doppler oblique sounding of the ionosphere and the results of the first data processing. The complex is located in the city of Balti (47.75° N, 27.92° E) and is designed to study the propagation properties of decameter radio waves in the ionosphere.

INTRODUCTION

One effective method for remote monitoring of the ionospheric communication channel is the method of recording the Doppler frequency shift of HF radio signals propagating in inhomogeneous nonstationary ionosphere. The main advantages of this method are the relative ease of implementation, high sensitivity to small perturbations, and the time resolution, the possibility of selection of different modes, arising from the spatial-temporal heterogeneity of the ionosphere and radio wave propagation characteristics in the decameter range.

Multichannel reception and synchronized registration parameters of HF radio signals propagating on the fixed network radio paths of different orientations and lengths significantly extend the method, especially in terms of the solution of inverse problems of remote diagnostics of the ionosphere.

This paper describes the receiving-measuring complex for Doppler oblique sounding of the ionosphere and the results of the first data processing. The complex is situated in the city of Balti (47.75° N, 27.92° E) and is intended for the study of the propagation of decameter radio waves in the midlatitude ionosphere.

DESCRIPTION OF THE RECEIVING-MEASURING COMPLEX

The system is designed for the detection and recording of magneto-ionospheric disturbances of natural and artificial origin (solar flares, earthquakes, geomagnetic storms, sudden impulses of the geomagnetic field, etc.).

The complex works in the receiving mode of radio waves reflected from the ionosphere HF band and records Doppler frequency shift of the reference radio stations signals on transient inhomogeneities of the ionosphere.

Block diagram of the receiving and measuring complex is shown in fig. 1. As the receiving antenna (A1) is used an antenna of the "diamond" type with the suspension height of 20 m.

Registration of the current radio spectrum is made by the receiver of "KATPAH". The signals of the second intermediate frequency (215 kHz) are mixed in the converter and mixer unit (see fig. 2), with a reference signal from the frequency synthesizer Σ6-31 (215 kHz + Δf), where Δf – the support frequency of about 10 Hz are filtered and fed to a computer audio input, which records the signal.

To stabilize the generators of the receiver, synthesizer and clock, the FS725 Rubidium Frequency Standard with a frequency of 5 MHz and errors $\pm 5 \times 10^{-11}$ is used. To calibrate the receiving-measuring circuit a standard signals generator Г4-158 is used.

For the operational management of the complex, formation, processing and storage of experimental data a software is developed. Visualization of signals passing along the routes of the receiving-measuring system is performed by a virtual oscilloscope and spectrum analyzer.

The recording of the signal fed to the PC audio input is performed by a record program that allows to make the record at the time when the reference radio station emits a continuous signal.

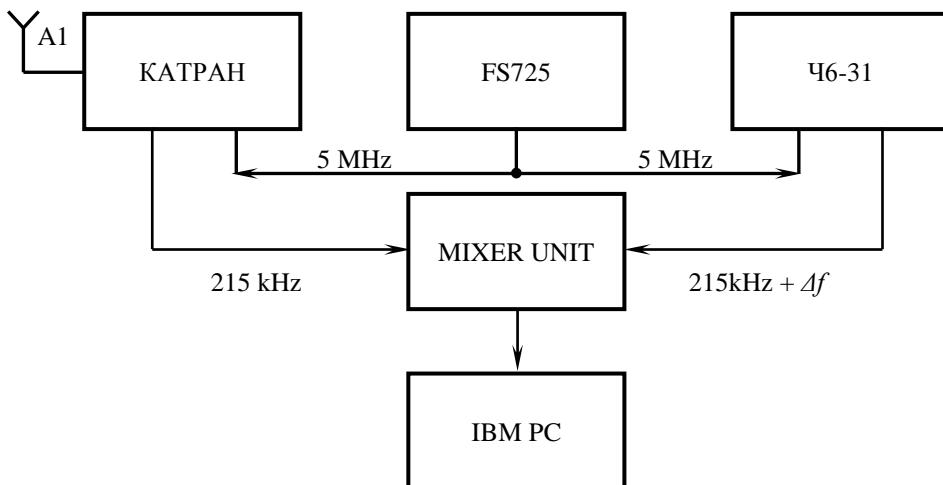


Fig.1. A block diagram of the receiving and measuring Doppler complex.

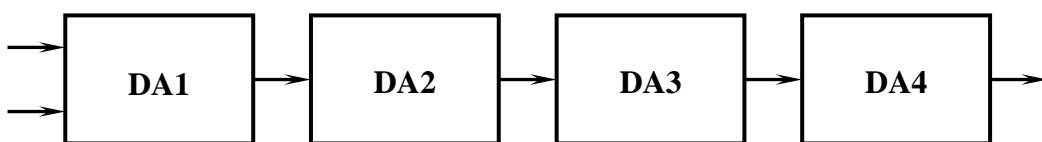


Fig.2. A block diagram of the converter and mixer: DA1 - balanced mixer; DA2 - amplifier with adjustable gain and bandwidth; DA3 - voltage amplifier; DA4 - active low-pass filter.

PROCESSING OF OBLIQUE DOPPLER SOUNDING DATA

We present the major approaches to processing oblique Doppler sounding implemented in the research of nonstationary ionosphere. Primary data processing of Doppler oblique sounding consists in getting the current radio spectrum and sonogram in the frequency-time coordinates. Sonograms can detect variations in the amplitude-frequency characteristics of the HF signal and provide feedback signals oblique of Doppler probe under the effects of non-stationary processes in the ionosphere in the form of the characteristic variations of the Doppler frequency shift. However, processing of the current spectrum is difficult, because each of the Doppler spectrum is a group of partial waves. The spectrum of the signal may contain E and F modes that carry information about the various regions of the ionosphere, the effect of not one, but several non-stationary processes, which have different physical nature. For example, the range of the radio signal can contain both mirror and diffuse components. As a rule, all processes are non-stationary against the regular diurnal variations in the ionosphere. All of these factors greatly

complicate the processing and interpretation of the results obtained by the Doppler oblique sounding. Thus, it is necessary to eliminate ambiguity associated with the inherent property of the ionospheric propagation of short-wave signals - multipath.

Therefore, digital signal processing of oblique Doppler probe was based on the idea of the amplitude of the Doppler spectrum as the distribution of energy of the electromagnetic wave at the receiving frequency. For example, the use of such statistical characteristics of the Doppler spectrum, as the center of gravity P , enabled us to reduce the variation of the spectral components in frequency to the time dependence of one variable - $F(T)$. This approach is justified because, in the first place, it does not lead to loss of the original data and, secondly, the developed computer software for receiving and measuring system allows us to apply this idea of the amplitude of the Doppler spectrum not only to the entire spectrum as a whole but to its individual components (modes) as well.

As with any distribution [1,2], the Doppler signal spectrum can be characterized by its mean value F (center of gravity of the distribution):

$$F = \sum_{i=1}^N x_i p_i, \quad (1)$$

x_i - Doppler frequency, p_i - normalized amplitude of the i -th component, ($\sum_{i=1}^n = 1$), N - the length of the sample, as well as the central moments M_k :

$$M_k = \sum_{i=1}^N (x_i - F)^k p_i \sum_{i=1}^n (x_i - F)^k p_i, \quad (2)$$

of which the first three are commonly used.

We can also define the following parameters of the signal:

- integrated amplitude,

$$A = \sum_{i=1}^N A_i, \quad (3)$$

- sum of the squares of the amplitudes,

$$A^2 = \sum_{i=1}^N A_i^2, \quad (4)$$

- frequency dispersion,

$$\delta_f^2 = M_2, \quad (5)$$

- asymmetry coefficients

$$k = \frac{M_2}{\sqrt{M_2^2}} \quad (6)$$

and excess

$$\gamma = \frac{M_4}{M_2^2}. \quad (7)$$

Time series of moments of the integral amplitude distribution and the coefficients k and γ are used to study the dynamics of the HF signal parameters, to establish quantitative and qualitative connections of response signals of oblique Doppler sounding data carried out simultaneously on different tracks with each. For this purpose were developed algorithms for the selection of the desired signal from the background noise, regression, correlation and spectral analysis [3-8].

Doppler method allows to separate the adjacent HF signal modes, if these modes are separated in frequency by an amount greater than the width of the spectrum of one of the modes. According to [9], the width of the HF signal in the calm conditions in the mid-latitude ionosphere is not more than 0,1 Hz. By our data, this value in similar conditions is in

the range 0,05-0,2 Hz. Application of this approach to data processing of oblique Doppler sounding of an individual selected mode allows to get time series of the center of gravity variations, amplitude, frequency deviation, etc. and to apply to these series regression, correlation and spectral analysis algorithms.

The next important aspect of signal processing of oblique Doppler sounding signals is to separate the useful signal from the background noise. It should be noted that, depending on the test conditions, the noise may be a response signal to other time-dependent processes that contribute to its shape and spatial-temporal dynamics.

To separate the useful signal from the background noise the method proposed by the authors was used [4, 6], and the filtering and detection procedure were implemented on a computer, depending on the purpose of processing, both of the source and processed data of oblique sounding.

To remove high-frequency noise component triangular filter was used [7].

Low-frequency filtering was performed with a filter defining the velocity:

$$z_i = (y_i - y_{i-1}). \quad (9)$$

Detection of rapid variations of the Doppler frequency shift was calculated as follows:

$$f_{gi}^d = ABS(z_i). \quad (10)$$

The above given approach to the recording, processing and storage of the initial information largely determined the ability to carry out research of transient processes in the Earth's ionosphere of different space-time scales by analyzing the parameters of the response of HF radio signal to ionospheric disturbances.

MEASUREMENT METHODOLOGY

Test observations on the complex started in August 2011. To work out methods of observation and carry out data processing, a fiducial radio station based in Moscow - RWM: 55° 48' N 38° 18' E has been selected that broadcasts the exact time signals, presented in the table. The trajectory of radio trace is shown in fig. 3.

The recording of a given radio signal is done when the radiostation RWM emits unmodulated continuous signals in the time period 00 min.00 sec. - 07 min.55 sec. and 30 min.00 sec. - 37 min.55 sec of every hour. Signal frequency of 10 Hz, is taken from the output of the converter and the mixer and fed to

the audio line input of on computer, which records the signal at the set periods of time, in a file format *. wav.

For visual control of the signal fed to the input of the computer, a software batch is used that represents a virtual oscilloscope and spectrum analyzer (see fig. 4).

Hour program of radio RWM Moscow

Time of signal transmission. Start	Time of signal transmission. End	View of the signal
00 min.00 sec.	07 min.55 sec.	Unmodulated wave carrier signals
08 min.00 sec.	09 min.00 sec.	Radio transmitter off
09 min.00 sec.	10 min.00 sec.	Signals of radiostation recognition
10 min.00 sec.	19 min.55 sec.	A1X signals, containing second, minute labels and DUT1 + dUT1 information
20 min.00 sec.	29 min. 55 sec.	A1N signals with a repetition rate of 10 Hz
30 min.00 sec.	37 min.55 sec.	Unmodulated wave carrier signals
38 min.00 sec.	39 min.00 sec.	Radio transmitter off
39 min.00 sec.	40 min.00 sec.	Signals of radiostation recognition
40 min.00 sec.	49 min.55 sec.	A1X signals, containing second, minute labels and DUT1 + dUT1 information
50 min.00 sec.	59 min.55 sec.	A1N signals with a repetition rate of 10 Hz



Fig. 3. The trajectory of radio trace.

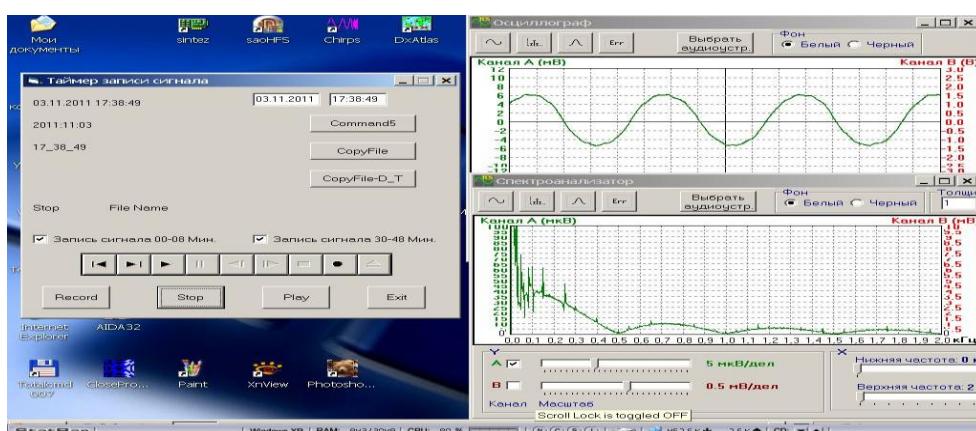


Fig. 4. The program interface, signal recording oscilloscope and spectrum analyzer.

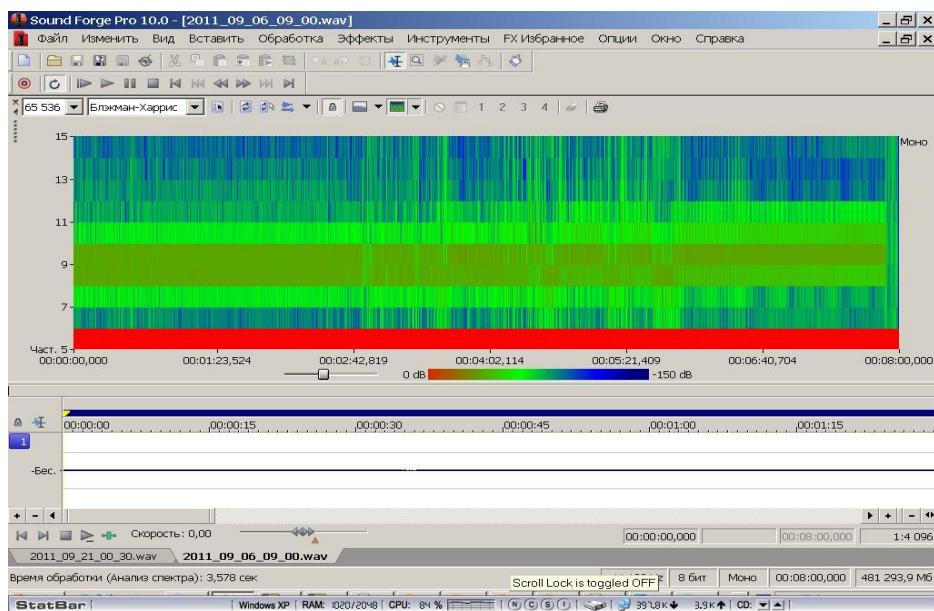


Fig. 5. The program interface "Sony Sound Forge" with sonogram signal.

To observe the diurnal signal changes, hourly eight-minute cuts of the signal are connected into one - the daily file. The processing of the file with the signal is produced by the program - "Sony Sound Forge", which gives the signal spectrum and sonogram in frequency-time coordinates, where one can trace the Doppler frequency shift (see fig. 5).

CONCLUSION

The created complex allows for a continuous monitoring of the dynamics of ionospheric processes in any area of the middle latitudes, depending on the choice of transmitting stations. It should be noted that a significant limitation of the choice of reference stations is the almost complete lack of access to the wave transmitting schedule of both here and abroad.

The results of Doppler measurements can be used to detect and record the magneto-ionospheric perturbations of natural and artificial origin (solar flares, earthquakes, geomagnetic storms, sudden impulses of the geomagnetic field, etc.).

BIBLIOGRAPHY

1. ЛЕВИН, Б.Р. Теоретические основы статистической радиотехники. Книга первая. М.: Сов. Радио, 1974. 552 с.
2. РЫТОВ, С.М.; КРАВЦОВ, Ю.А.; ТАТАРСКИЙ, В.И. Введение в статистическую радиофизику. Часть II. Случайные поля. М.: Наука, 1978. 464 с.
3. БЕНДАТ, Дж.; ПИРСОЛ, Л. Применение корреляционного и спектрального анализа. М.: Мир, 1983. 312 с.
4. ДЖЕНКИНС, Г.; БАТТС, Д. Спектральный анализ и его приложения. М.: Мир, 1972. Вып. 2. 288 с.
5. ДЬЯКОНОВ, В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука, 1989. 240 с.
6. МАКС, Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. М.: Мир, 1983. Т.1. 312 с.
7. МАРПЛ, С.Л. Цифровой спектральный анализ и его приложения. М.: Мир, 1990. 584 с.
8. РАБИНЕР, Л.; ГОУЛД, Б. Теория и применение цифровой обработки сигналов. М.: Мир, 1978. 848 с.
9. АФРАЙМОВИЧ, Э.Л. Интерференционные методы радиозондирования ионосфера. М.: Наука, 1982. 198 с.

COMPLEXUL DOPPLER DE SONDARE OBLICĂ A IONOSFEREI

Plohotniuc E.F. – dr., conf., Botnariuc S.B. – c.ș., Țiganaș I.P. – c.ș.
(Universitatea de Stat “Alecu Russo” din Bălți, Republica Moldova)

În articolul dat este descris complexul Doppler de sondare oblică al ionosferei și sînt prezentate rezultatele primelor măsurări. Complexul Doppler este plasat în mun. Bălți (47.75° N, 27.92° E) și destinat pentru cercetarea propagării undelor radio scurte prin ionosferă.

Prezentat la redacție la 17.03.2011

**EXIGENȚE PRIVIND PREZENTAREA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PENTRU
REVISTA
„FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: PROCESE, MODELE, EXPERIMENTE”**

I. Destinația revistei

Materialele prezentate în revistă vor reflecta realizările obținute în ultimii ani în cadrul catedrelor, laboratoarelor de cercetări științifice ale USB, instituțiilor de învățămînt și de cercetare din Republica Moldova și de peste hotarele ei.

În revistă se publică articole științifice ce țin de următoarele domenii de cercetare:

- propagarea undelor de radio în diverse medii;
- elaborarea dispozitivelor electronice analogico-numerice;
- elaborarea laserilor și aplicarea lor în tehnologiile de prelucrare a materialelor;
- studierea infleunței factorilor exteriori asupra proprietăților fizice ale substanței;
- tehnologii clasice și neconvenționale de prelucrare a materialelor.

II. Cerințe față de articolele prezentate

2.1. Dispoziții generale

Nu se vor admite pentru publicare materiale care au fost publicate în alte ediții. Articolele vor fi însotite de extrasul din procesul verbal al ședinței de catedră, al laboratorului sau seminarului științific la care au fost discutate și propuse pentru publicare. Lucrările primite la redacție vor fi recenzate de specialiști calificați în domeniul respectiv, numiți de colegiul de redacție.

2.2. Structura lucrărilor și regulile de prezentare

O persoană poate fi autor sau/și coautor la maximum două articole. Volumul unui articol nu va depăși, ca regulă, 7 pagini.

Fiecare articol va cuprinde:

- CZU;
- titlul în limbile română /rusă și engleză;
- date despre autor/autori în limbile română/rusă și engleză;
- rezumatul în limbile română/rusă și engleză;
- articolul propriu-zis;
- bibliografie.

2.3. Întrebuițarea suportului electronic

Materialele vor fi redactate în **Microsoft Word**, fontul **Times New Roman** și vor fi prezentate pe foi în formatul A4 (297X210 mm). Parametrii paginii: 25 - stînga (Left), 20 - sus (Top), 20 - jos (Bottom), 15 - dreapta (Right), 17,5 - antet (Header), 0 - subantet (Footer), 2 coloane. Dimensiunile fontului de imprimare - 12 points. Aliniatatele – 1 cm. Spațiul dintre liniile (Line Spacing) același 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 (12points, BOLD, CENTER, ALL CAPS).

Informațiile despre autori se vor da cu aldine, în limba în care este scrisă lucrarea, în următoarea consecutivitate: Prenumele și Numele autorului (complet), afilierea. Dacă coautorii lucrării sănț angajații aceleiași instituții, denumirea ei se va da o singură dată.

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

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, reliefându-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. Aliniările 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) italicice, centrata, prin culegerea fiecăreia din rînd nou. Exigențele corespunzătoare vor urma imediat după formulă și se vor introduce prin „unde”, respectându-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 sfîrșitul articolului într-o listă aparte, în ordinea apariției lor în text. 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 pe dischetă, 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-mailul 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.

**GUIDELINES FOR SUBMISSION OF SCIENTIFIC PAPERS TO THE JOURNAL
„PHYSICS AND TECHNICS: PROCESSES, MODELS, EXPERIMENTS”**

I. The Journal Scope

The submitted materials should reflect recent achievements of Balti State University departments and research laboratories and of educational and research institutions from the Republic of Moldova and abroad.

The journal publishes scientific articles related to the following research areas:

- radio wave propagation in various media;
- development of analogico-numerical electronic devices;
- development of lasers and their application in material processing technologies;
- the study of external factor influence on the physical properties of the substance;
- classical and non-conventional technologies of material processing.

II. Requirements for Article Submission

2.1. General arrangements

Papers that have been published in other editions are not accepted. Articles should be accompanied by an extract from the minutes of the Chair/Laboratory/Scientific Seminar sitting where the papers had been discussed and recommended for publication. The submitted papers should be subjected to the review of qualified specialists in the field, appointed by the editorial board.

2.2. Paper format and rules for submission

A person may be the author and / or coauthor of at most two articles. The volume of an article should not exceed, as a rule, 7 pages.

Each article should include:

- UDC;
- the title in Romanian / Russian and English;
- information about the author / authors in Romanian / Russian and English;
- the abstract in Romanian / Russian and English;
- the article itself;
- the bibliography.

2.3. Use of electronic support

Materials should be edited in **Microsoft Word**, **Times New Roman** font and page size should be A4 (297X210 mm). Page parameters: 25 - Left, 20 - Top, 20 - Bottom, 15 - Right, 17.5 - Header, 0 - Footer, 2 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 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 in conformity with 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. 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 on a diskette 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.