



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”

1
2012

Bălți

Fondatorul: Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți

Anul fondării: 2006

Colegiul de redacție:

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

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

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

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

Eugeniu Plohotniuc, dr., conf., secr. științific, Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți,

Republica Moldova

Tehnoredactare:

Andrei Cerneleanu, șef laborator, Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți

Design și aspectul paginii de titlu:

Mihail Eșanu, Vladimir Gorbatîi, studenți, Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți

Redactori:

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

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

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

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

str. Pușkin 38, 3100, Bălți, Republica Moldova

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

E-mail: fizica.inginerie@usb.md

libruniv.usarb.md/publicatie/fizteh.htm

Tiparul:

Tipografia Universității de Stat „Alecu Russo” din Bălți

© Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți

Presă universitară bălțeană, 2012

ISSN 1857-0437

CUPRINS

Poiata A., Tuchilus C., Creanga D.

Evidențierea modificării activității antimicrobiene a pioverdinei după adăugarea de nanoparticule magnetice 5

Botnariuc V., Gorceac L., Coval A., Chetruș P., Cinic B., Raevschi S., Micli V.

Straturile nanometrice CdS formate pe substraturile de sticlă acoperite cu SnO₂ pentru dispozitivele fotovoltaice 11

Popa M., Rusu Gh.

Cercetarea influenței tratamentului termic asupra spectrelor de transmisie ale straturilor subțiri de ZnSe 16

Stoicev P., Lupașco A., Botez I., Colin T., Balandin A., Topală P., Ojegov A.

Influența densității de curent catodic asupra dimensiunilor nanometrice ale blocurilor de mozaic și distorsiunilor acoperirilor electrolitice de Fe-Ni, depuse în regim de rezonanță ale componentelor variabile ale curentului electric 24

Добрая В. И., Попеску В.С.

Улучшения свойств восстановленных деталей с помощью электрохимико-термической обработки 31

Plohotniuc E., Borisova I., Botnariuc S., Țiganaș I.

Factorii decisivi în crearea neomogenităților ionosferice inițiate de procese seismice 37

Cheptea V., Băncilă S.

Proprietățile termice ale probelor metalice supuse acoperirii prin metoda scânteiei electrice în intervalul de temperaturi 78...700 K 43

Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista

„Fizică și tehnică: procese, modele, experimente” 49

Requirements for presenting scientific papers for the journal

„Physics and engineering: processes, models, experiments” 51

CONTENTS

Poiata A., Tuchilus C., Creanga D.

The evidence of the changes in the antimicrobial properties of pyoverdine after supplying with magnetic nanoparticles 5

Botnariuc V., Gorceac L., Coval A., Chetruș P., Cinic B., Raevschi S., Micli V.

CdS nanometric layers grown on SnO₂ coated glass substrates for photovoltaic devices 11

Popa M., Rusu Gh.

The research on the influence of heat treatment on transmission spectra ZnSe thin films 16

Stoicev P., Lupașco A., Botez I., Colin T., Balandin A., Topală P., Ojegov A.

The influence of cathodic current density on the nanometric dimensions of mosaic blocks and on distortions of Fe-Ni electrolytic coating, deposited in a regime of resonance of electric current variable components 24

Dobrea V. I., Popescu V. S.

Improvement of properties of restored machine parts using electrochemical and thermal treatment 31

Plohotniuc E., Borisova I., Botnariuc S., Tığanaş I.

Decisive factors in the creation of ionospheric nonhomogeneities initiated by seismic processes 37

Cheptea V., Băncilă S.

Thermal properties of metal samples subjected to allowing using the method of electric spark within the temperature interval 78...700 K 43

Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista

„Fizică și tehnică: procese, modele, experimente” 49

Requirements for presenting scientific papers for the journal

„Physics and engineering: processes, models, experiments” 51

THE EVIDENCE OF THE CHANGES IN THE ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF PYOVERDINE AFTER SUPPLYING WITH MAGNETIC NANOPARTICLES

Poiata A., Tuchilus C.

(University Grigore T.Popa, Iasi, Romania)

Creanga D.

(University Alexandru Ioan Cuza, Iasi, Romania)

Pseudomonas aeruginosa is a widely spread microorganism with many ecological niches including human body. Magnetite nanoparticles coated with sodium oleate and dispersed in deionized water were prepared. The magnetite suspension concentrations in the culture medium of Pseudomonas aeruginosa were equal to: 0.0075–0.015–0.03–0.06–0.12–0.25–1.0–2.0 $\mu\text{L/mL}$. Fluorescence measurements, possible due to the fluorescent properties of pyoverdine, the siderophore synthesized by this bacterium, evidenced stimulatory effect of magnetite low concentrations. Further test was based on the response of other two bacteria to the pyoverdine obtained by thermolysis of Pseudomonas cultures. The antimicrobial effect of pyoverdine against several strains of *Sarcina lutea* and *Staphylococcus aureus* (clinical isolates from hospital patients) was amplified following the treatment with magnetic nanoparticles – though no distinct correlation with the magnetic nanoparticle concentration could be emphasized.

INTRODUCTION

The wide spreading of Pseudomonas aeruginosa in various ecological niches with implications on human nutrition has raised the research interest for the multidisciplinary approach of this microorganism behavior. Various infectious diseases generated by *P. aeruginosa* could be related to food bacterial loading as revealed by many hospital patients with health troubles localized at the level of their digestive tube. Due to their sophisticated and diverse iron uptake systems Pseudomonas bacteria have adapted to various environments [1-3]. Most of fluorescent Pseudomonas species produce organic macromolecules with high affinity complexation sites for the ferric iron which acts as very efficient iron scavenger systems mainly in iron limiting situations [4-6] preventing the precipitation of insoluble iron oxyhydroxides. The iron complexes can be found in the form of various siderophore compounds among which those described in [7-11] where some essential properties are presented: structure, binding constants, uptake mechanisms, redox chemistry, interface interaction phenomena. For instance, the ferrichrome siderophores of *E. coli* (Fig. 1) act differently compared to the pseudobactin of *P. aeruginosa* though similar six oxygen atom systems are designed to couple an iron ion. Some biochemical and biophysical studies have shown that the

behavior of the new identified iron-uptake mechanism in *P. aeruginosa* is different in comparison to those identified in other Gram-negative bacteria (well represented by *E. coli*), although it involves all the protein aggregates already known to be related to the uptake of ferric iron [12].

At the same time the environmental issues related to magnetic nanoparticle contamination – from both natural sources and industrial technology became of particular interest for food resources management.

Recently published reports concern the mechanism of iron uptake via pyoverdine (PaA) in *P. aeruginosa* by means of the interactions between PaA and its outer membrane receptor [8, 10-11] which is able to adopt two different conformations [13]. Based on these findings, iron biosensors using Pseudomonas strains have been designed for iron detection purposes; the best-controlled sensitive devices based on the bacteria ability to respond to iron stimuli have been obtained by using adequate mutants specialized in iron oxidization from different substrates [14 – 17].

From the viewpoint of medical bacteriology *P. aeruginosa* colonizing the human beings is known as a resistant germ against many bactericide or bacteriostatic agents. The low permeability of the outer membrane and an active export mechanism

for low molecular weight substances are the main findings related to its antibiotic resistance. More beta-lactamase activity diminishes the efficiency of pharmaceutical agents derived from beta-lactam antibiotics. A possible way of taking advantage on the *P. aeruginosa* resistance lies in the synthesis of antibiotics conjugated with compounds active as siderophores – reference [18] shows that the Trojan Horse strategy against resistant strains of *Pseudomonas aeruginosa* can be successful. The use of a siderophore pathway increases the permeability of the cell wall, and large substituents seem to reduce the beta-lactamase activity.

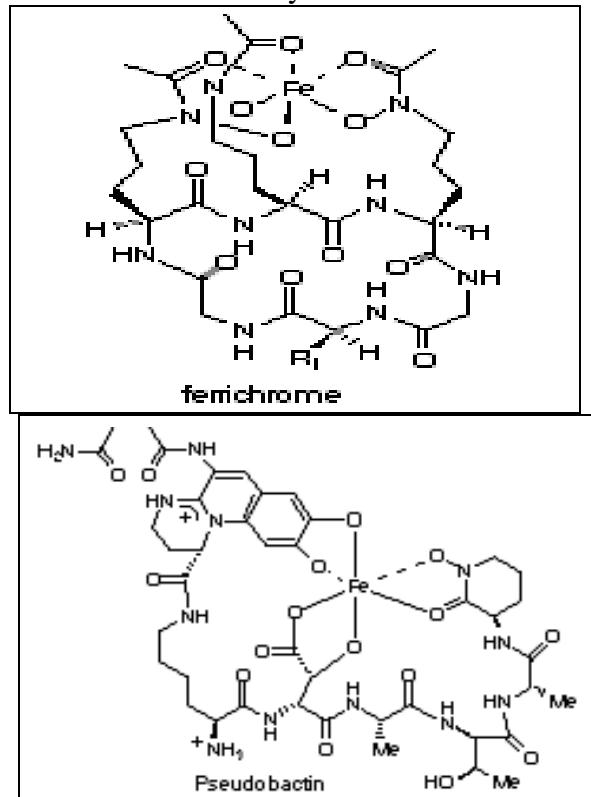


Fig. 1. Structures of *E. coli* ferrichrome and *P. aeruginosa* pseudobactin (or pyoverdine).

Further the interaction of nanoparticulate magnetite from the culture medium with the bacterial siderophore synthesized by *P. aeruginosa* is studied by mean of fluorescence data.

MATERIALS AND METHODS

Biological material. *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 17503 and five clinical isolates of *Pseudomonas* spp. were cultivated in glass tubes with standard liquid culture medium (nutritive broth from Oxoid)

supplemented with aliquots of magnetic nanoparticle suspension. The initial inoculum density was adjusted accordingly to standard protocol [19] to about 10^8 cell/mL. Incubation was carried out at 35.0 ± 0.5 °C in INCUCELL thermostatic room. Pyoverdine samples preparation was accomplished by thermal treatment (100 °C) of the *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 17503 cell cultures followed by centrifugation (15 minutes at 3000 cycles/sec in adequate Mettler device).

Magnetic nanoparticle suspension.

Magnetite particles dispersed in deionized water were prepared according to Cotae, 1981 [20] by coating magnetite ferrophase (co-precipitated from stoichiometric mixture of ferrous and ferric salts solutions) with sodium oleate shell. Ferrophase volume percentage was equal to 1.5 %, the physical diameter was ranging between 6.0 and 20.0 nm with maximum frequency of 10.74 nm. The magnetite suspension concentrations in the culture medium were equal to: 0.0075–0.015–0.03 - 0.06 - 0.12 - 0.25 - 1.0 - 2.0 µL/mL while corresponding magnetite concentrations were: 0.26 - 0.29 - 0.34 - 0.44 - 0.66 - 1.1 - 1.9 - 3.6 - 7.0 µg/mL. For each concentration and each bacterial strain four tubes of 3 mL volume were used.

Fluorescence measurement. Laboratory assembled installation with convenient versatility was adjusted for fluorescence excitation in UV light at the wavelength of 300 nm and fluorescence intensity recording all over the visible range. Fluorescence quenching avoiding in the slight turbid samples was arranged by 1:10 dilution in distilled water.

Antimicrobial test. Five *S. aureus* clinical isolates and five clinical isolates of *S. lutea* were used to test the antimicrobial action of pyoverdine siderophore released by *P. aeruginosa* (ATCC strain); equal aliquots (of 0.1 µL from the tubes containing the cultures of *P. aeruginosa* on nutritive broth supplemented with magnetite nanoparticles were applied on the surface of agarized culture medium of each of the ten clinical isolates. Four repetitions on the same Petri dish were carried out for each bacterial strain and each concentration of magnetic particle

(added in the initial culture medium of *P. aeruginosa*). After incubation at 35.0 ± 0.5 °C for 18 hours the growth inhibition areas were assessed with millimeter precision.

Statistic analysis. Average values and standard deviations were used to draw graphical plots. Student t test was applied to assess the statistical significance of the differences between the control samples and the experimental variants.

RESULTS AND DISCUSSION

Following the fluorescence spectra recording a large band with the maximum intensity at 410 nm was revealed – no significant shift or band width change being visible for different magnetite concentrations neither for different bacterial strains. The influence of magnetite nanoparticles on the fluorescence of the studied bacterial samples was presented in Fig. 2.

It is visible that the highest fluorescent emissions were recorded for *P. aeruginosa* ATCC strain – compared to the strains consistent with clinical isolates. In most cases the fluorescence intensity was increased ($p < 0.05$) by the nanoparticle concentrations ranging from 0.26 µg/mL to about 1.1 µg/mL while for higher concentrations the fluorescence intensity was diminished back; for two of the clinical isolates (P.a.2 and P.a.3) the nanoparticle supply induced non-significant variations of fluorescence emission for the concentrations smaller than 1.1 µg/mL but the diminutions recorded for higher nanoparticle concentrations were statistically significant ($p < 0.05$).

The standard deviation ranged from 5.1 to 8.3 %. It seems that the biosynthesis of pyoverdine was generally stimulated by iron oxides (composing the magnetite) supplied in the culture medium in small concentrations. In case of human body feeding with food affected by magnetic environmental contamination the medical issue of magnetic particles interference with potential non-critical microbial loading could be of general concern. In Figs. 3-4 the antimicrobial effect of pyoverdine on several strains of *Sarcina lutea* and *Staphylococcus aureus* is presented. In the case of *S. aureus* clinical isolates (Fig.

3) the growth inhibition areas have diameter values ranging from 14.5 to 20.0 mm; in some strains (*S. aureus*1, *S. aureus*2, *S. aureus*5) the response shape suggests the same variation as the fluorescence intensity – meaning that the antimicrobial effect of *P. aeruginosa* pyoverdine is correlated to the nanoparticle concentration that have induced the pyoverdine synthesis stimulation.

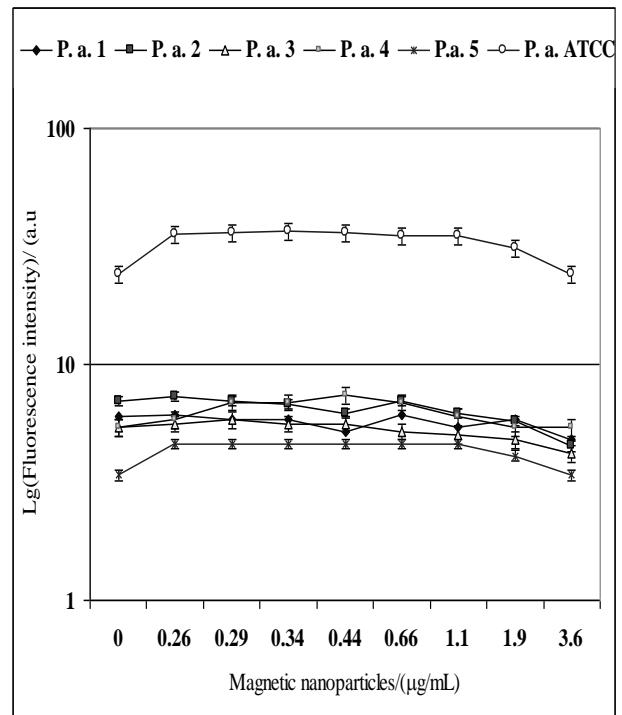


Fig. 2. The logarithmic representation of bacterial sample fluorescence for different concentrations of magnetic nanoparticles.

For *S. lutea* strains (Fig. 4) less amplified fluorescent emission was recorded – with growth inhibition diameters from 6.5 to 16.5 mm. No distinct correlation with the nanoparticle concentration was shaped. The study of *P. aeruginosa* behavior in magnetite supplied culture medium could be useful since it offers the possibility to extract new data regarding the mission of the pyoverdine molecules to sequester traces of Fe^{3+} and to transport them through the cell membrane into the periplasmatic space Bose et al, 2009 [27] and Bosh et al, 2010, [28] also found that iron oxide colloidal nanoparticles could be processed by iron reducing bacteria. Mainly the chemical component of iron oxides interference with bacteria cell was discussed. We believe that beside the role of the chemical agent one might consider also that the colloidal iron oxide supplied in the culture

medium could interfere with the microorganisms by other mechanisms able to influence the cell proliferation. Intrinsic magnetism of mono-domain ferrophase particles could also represent a cause of ion transport perturbation at the level of the bacterial cell membrane.

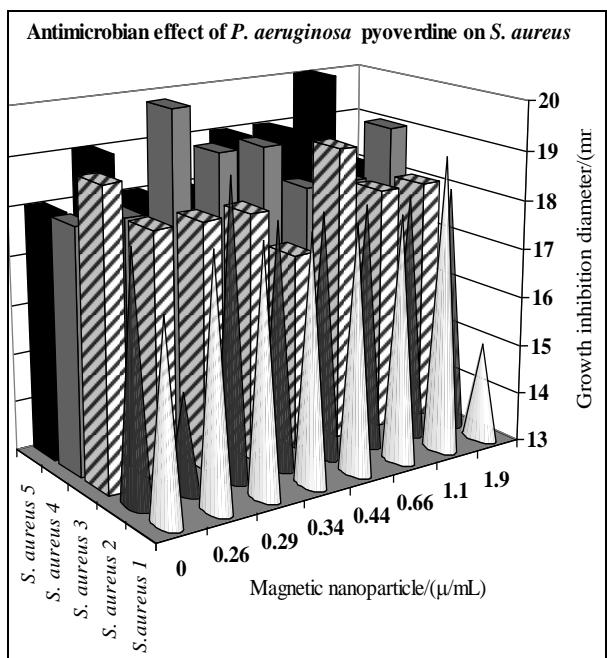


Fig. 3. The antimicrobial effect of *P. aeruginosa* pyoverdine on *S. aureus* clinical isolates.

The main structural and functional features of *Pseudomonas* siderophore evidenced in the last years concern the binding constant for the chelation of ferric iron - which is very high - and the nature of the chromophore -which makes the siderophore colored and fluorescent [21-25]. In [26] the effect of non-magnetic iron oxide (haematite) on bacteria growth and siderophore synthesis was studied; the authors showed that particles with less than 10 nm diameter appear to be capable of penetrating in to the outer cell wall, offering at least one possible pathway for Fe acquisition.

Small ferrophase particles could remain attached to the bacterial cell wall masking some membrane receptors so important in microorganism cell inter-communication; or they could remain embedded in the biomembrane altering ion channels - molecular basis of the microtransport, or interfering with macrotransport vesicles.

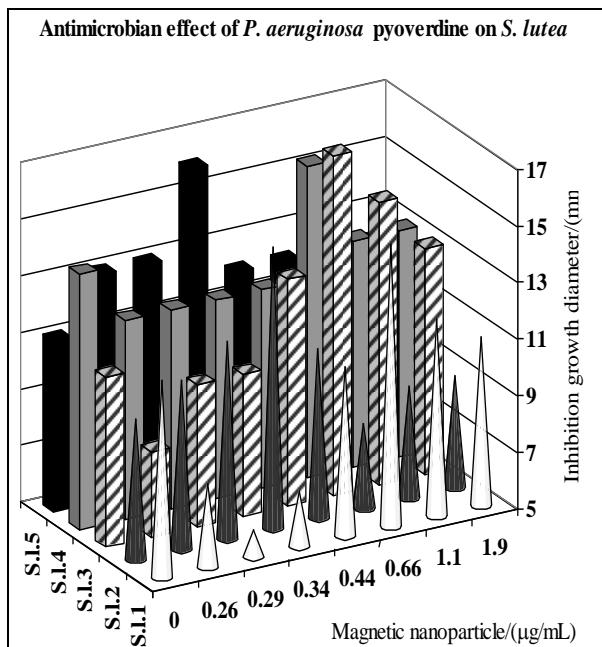


Fig. 4. The antimicrobial effect of *P. aeruginosa* pyoverdine on *S. lutea* clinical isolates.

It will be of high interest to arrange experimental investigations focused on the magnetic effects of magnetic nanoparticle impact on the bacterial cells, especially in those hosted by the human body (also considering medical applications) – an actual challenge generated by the remarkable environmental pollution with nanoparticulate matter of nowadays world.

CONCLUSION

Fluorescence measurements revealed the sensitivity of collection bacterial strain to the colloidal ferric and ferrous iron delivered in the form of magnetite colloidal nanoparticles. The iron metabolism within the *P. aeruginosa* cells seems to result in the stimulation of pyoverdine synthesis for relatively low magnetite nanoparticle concentration (0. 26 $\mu\text{g} / \text{mL}$) both in ATCC *P. aeruginosa* and clinical isolates of *Pseudomonas* spp. The growth of *S. aureus* clinical isolates could be inhibited by pyoverdine synthesized in *P. aeruginosa* supplied with magnetic nanoparticles.

BIBLIOGRAPHY

- Holden, P. A.; LaMontagne, M. G.; Bruce, A. K.; W. Miller, G. S.; Lindow, E.

- Assessing the role of *Pseudomonas aeruginosa* surface-active gene expression in hexadecane biodegradation in sand. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68. 2002, p. 2509 – 2518.
2. Ratledge, C.; Dover, L. G. Iron metabolism in pathogenic bacteria, *Annu. Rev. Microbiol.*, 54. 2001, p. 881-941.
 3. Koch, B.; Worm, J.; Jensen, L. E.; Hojberg, O.; Nybroe, O. Carbon limitation induces {sigma}S-dependent gene expression in *Pseudomonas fluorescens* in soil, *Appl. Environ. Microbiol.*, 67. 2001, p. 3363 – 3370.
 4. Meyer, J. M.; Stintzi, A.; Vos, D.; de Cornelis, P. Tappe, R.; Taraz, K. Budzikiewicz, H. Use of siderophores to type pseudomonads: the three *Pseudomonas aeruginosa* pyoverdine systems, *Microbiology*, 143. 1997, p. 35-43.
 5. Gessard, M. C. Sur la fonction fluorescinogène des microbes, *Ann. Inst. Pasteur*, 12. 1892, p. 801-823.
 6. Budzikiewicz, H. Siderophores of fluorescent pseudomonads, *Z. Naturforsch.*, 52c. 1997, p. 713-720.
 7. Brink, C. P.; Crumbliss, A. L. Kinetics, mechanism, and thermodynamics of aqueous Iron (III) chelation and dissociation: influence of carbon and nitrogen substituents in hydroxamic acid ligands, *Inorganic Chem.* 23. 1984, p. 4708-4718.
 8. Matzanke, B. F.; Muller-Matzanke, G.; Raymond, K. N. Siderophore mediated iron transport. In *Iron carriers and iron proteins* (Loehr, T.M., ed.). VCH: New York (1989), p. 124.
 9. Neilands, J. B. Siderophores: structure and function of /microbial iron transport compounds, *J. Biol. Chem.* 270 (1995) 26723-26726.
 10. Farkas, Enyedy, E.; Csoka, E. A. H. A comparison between the chelating properties of some dihydroxamic acid, desferrioxamine B and acetohydroxamic acid, *Polyhedron*, 18. 1999, p. 2391-2398.
 11. Holmen, B. A.; Casey, W. H. Hydroxamate ligands, surface chemistry, and the mechanism of ligand promoted dissolution of goethite (α -FeOOH(s)), *Geochim. Cosmochim. Ac.* 60. 1996, p. 4403-4416.
 12. Meyer, J. M.; Abdallah, M. A. The fluorescent pigment of *Pseudomonas fluorescens*: biosynthesis, purification and physiochemical properties, *J. Gen. Microbiol.* 107. 1978, p. 319-328.
 13. Schalk, I. J.; Abdallah, M. A.; Pattus, F. A new mechanism for membrane iron transport in *Pseudomonas aeruginosa*, *Biochem. Soc. Trans.* 30. 2001, p. 702–705.
 14. Duffy, B. K.; Défago, G. Controlling instability in gacS-gacA regulatory genes during inoculant production of *Pseudomonas fluorescens* biocontrol strains, *Appl. Environ. Microbiol.* 66. 2000, p. 3142-3150.
 15. Stiner, L.; Halverson, L. J. Development and characterization of a green fluorescent protein-based bacterial biosensor for bioavailable toluene and related compounds, *Appl. Environ. Microbiol.* 68. 2002, p. 1962 – 1971.
 16. Temple, T. N.; Stockwell, V. O.; Loper, J. E.; Johnson, K. B. Bioavailability of iron to *Pseudomonas fluorescens* strain a506 on flowers of pear and apple, *Phytopathology*, 94. 2004, p. 1286-1294.
 17. Meyer, J. M.; Geoffroy, V.A.; Baysse, C.; Cornelis, P.; Barelmann, I.; Taraz, K.; Budzikiewicz, H. Siderophore-mediated iron uptake in fluorescent *Pseudomonas*: characterization of the pyoverdine-receptor binding site of three cross-reacting pyoverdines, *Arch. Biochem. Biophys.* 397. 2002, p.179-183.
 18. Kinzel, O.; Budzikiewicz, H. Synthesis and biological evaluation of a pyoverdin-b-lactam conjugate: a new type of arginine-specific cross linking in aqueous solution, *J. Peptide Res.* 53. 1999, p. 618-625.
 19. Zarnea, C. *Microbiologia*, Ed. did. st. Bucuresti (Romania), 1985
 20. Cotae, C. Romanian Patent 77199/1981
 21. Buchanan, S. K. Bacterial metal detectors, *Mol. Microbiol.* 58. 2005, p. 1205-1209.
 22. Lacava, P. T.; Silva-Stenico, M. E.; Araújo, W. L.; Colnaghi Simionato, A. V.; Carrilho, E.; Tsai, S. M.; Azevedo, J. L. Detection of siderophores in endophytic bacteria *Methylobacterium* spp. associated with *Xylella fastidiosa* subsp. *Pauca*, *Pesq. agropec. Bras.* 43. 2008.
 23. Rajkumar, M.; Ae, N.; Prasad, M. N.; Freitas, H. Potential of siderophore-producing

bacteria for improving heavy metal phytoextraction, Trends Biotechnol. 28. 2010, p. 142-149

24. Devireddy, L. R.; Hart, D. O.; Goetz, D. H.; Green, M. R. A mammalian siderophore synthesized by an enzyme with a bacterial homolog involved in enterobactin production, Cell, 141. 2010, p. 1006-1017.

25. D'Onofrio, A.; Crawford, J. M.; Stewart, E. J.; Witt, K.; Gavrish, E.; Epstein, S.; Clardy, J.; Lewis, K. Siderophores from neighboring organisms promote the growth of uncultured bacteria, Cell, 17. 2010, p. 254–264.

26. Dehner, C. A.; Barton, L.; P.; Maurice, A.; Dubois, J. L. Size-dependent

bioavailability of hematite ($r\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles to a common aerobic bacterium, Environ. Sci. Technol. 45. 2011, p. 977–983.

27. Bose, S.; Hochella, M. F.; Gorby, Y. A.; Kennedy, D. W.; McCready, D. E.; Madden, A. S.; Lower, B. H. Bioreduction of hematite nanoparticles by the dissimilatory iron reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-1., Geochim. Cosmochim. Ac. 73. 2009, p. 962–976.

28. Bosch, J.; Heister, K.; Hofmann, T.; Meckenstock, R. U. Nanosized iron oxide colloids strongly enhance microbial iron reduction, Appl. Environ. Microbiol. 76. 2010, p. 184–189.

CZU: 619.9

EVIDENȚIEREA MODIFICĂRII ACTIVITĂȚII ANTIMICROBIENE A PIOVERDINEI DUPĂ ADĂUGAREA DE NANOPARTICULE MAGNETICE

Poiata A., Tuchilus C.

(Universitatea Grigore T. Popa, Iasi, Romania)

Creanga D.

(Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Romania)

Pseudomonas aeruginosa este un microorganism larg răspândit, cu multe nișe ecologice, inclusiv organismul uman. Nanoparticule de magnetită învelite cu oleat de sodium și dispersate în apă deionizată au fost preparate în laborator. Concentrațiile de suspensie de magnetită din mediul de cultură al bacteriei *Pseudomonas aeruginosa* au fost de 0.0075–0.015–0.03–0.06–0.12–0.25–1.0–2.0 $\mu\text{L}/\text{mL}$. Măsurările de fluorescență, posibile datorită proprietăților fluorescente ale pioverdinei, sideroforul sintetizat de aceasta bacterie, au evidențiat efectul stimulator al magnetitei în mici concentrații. Următorul test s-a bazat pe raspunsul altor două bacterii la administrarea de pioverdină obținută prin termoliza culturilor de *Pseudomonas*. Efectul antimicrobian al pioverdinei față de câteva surse de *Sarcina lutea* și *Staphylococcus aureus* (izolate de la pacienți din spital) a fost amplificat după tratarea cu nanoparticule magnetice – dar nu s-a putut evidenția vreo corelație matematică cu concentrația de nanoparticule magnetice.

Prezentat la redacție la 18 ianuarie 2012

CdS NANOMETRIC LAYERS GROWN ON SnO₂ COATED GLASS SUBSTRATES FOR PHOTOVOLTAIC DEVICES

Botnariuc V., Gorceac L., Coval A., Chetruș P., Cinic B.,

(State University of Moldova)

Raevschi S., Micli V.

(Tallin University of Technology, Estonia)

CdS layer thickness decreases at high substrate temperatures due to the fact that a part of CdCl₂/(NH₂)₂ CS aqueous solution evaporates without reaching the substrate surface. CdS layers deposited at the substrate temperature from 250°C to 450°C are growing with a deficit of sulfur. CdS layers with better stoichiometry were grown in the conditions when in the solutions, used for CdS layers growing, there is an excess of thiourea (CdCl₂/ TU =1:2). The high charge carrier concentration of 10²⁰cm⁻³ in CdS layers grown on glass substrates coated with SnO₂ layer is related to Sn doping of the layers from SnO₂ layer.

INTRODUCTION

The chemical pulverization method was initially used for the fabrication of transparent oxide layers. This method was intensively used by R.R.Chamberlain for the fabrication of sulphide and selenide thin films [1] and it has gained a wide development due to R. Bube [2] and other works [3-6].

The most complete analysis on the chemical pulverization method was carried out by K.Chopra [6].

The main advantages of the chemical pulverization method are:

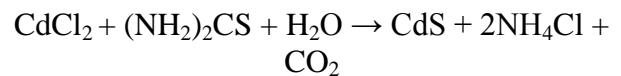
- The possibility of fabrication of a large variety of A^{II}B^{VI} compound thin layers;
- The deposition is carried out at atmospheric pressure, which simplifies the technological process;
- The process of high quality layers fabrication is of lower cost and less toxic comparable with other methods;
- The use of lower temperatures for pyrolysis (including the pyrolysis of chlorides is within a temperature interval between 300°C to 500°C;
- The possibility of layer deposition on a large area surfaces.

These advantages make the chemical pulverization be a perspective method in nanotechnologies for the growth of a new generation of thin films suitable for use in optoelectronics, photonics and creation of anticorrosive layers. Indeed, the thin film growth represents a process of layer by layer

deposition of atoms, ions and molecules. Therefore, depending on the obtained film thickness, the chemical pulverization can be used not only in thin films deposition but also in the formation of nanostructures and nanostructural layers.

TECHNOLOGY OF CDS LAYERS FABRICATION

The paper contains the results of the studies of the influence of deposition technological conditions on CdS layer parameters made by CdS pulverization on glass substrates coated by SnO₂. The use of such substrates is determined by the fact that SnO₂ layer can be used as an ohmic front contact to the “window” CdS layer of a solar cell. At the deposition of CdS layers are used the aqueous CdCl₂ and (NH₂)₂CS solutions with a molarity of 0,1M. The used CdCl₂ and (NH₂)₂CS give the possibility to obtain CdS layers according to the reaction:



The analogous reactions take place when using a series of other salts such as Cd:CdNO₃, CdSO₄ etc.

At the fabrication of CdS layers a unit for ITO thin film deposition described in [7] was used. The main components of this unit are: pulverization system, electric furnace, substrates holder, a system for substrate

introducing into the furnace and the control system. The unit allows to obtain CdS layers of large area up to 80 cm^2 . The furnace temperature is maintained constant with an accuracy of $\pm 0,5^\circ\text{C}$. CdS layers were grown in an argon ambiance at the pressure through pulverizing device of 40 kPa. The glass plackets coated with a SnO_2 layer were used as the substrates. The plackets were degreased in the toluene, isopropyl alcohol, etched in a solution of methanol +5%Br during 10 min., then dried in isopropyl alcohol and placed in the deposition chamber (electric furnace). Further the furnace temperature was raised to the needed level, the pulverizing device was connected to the transport gas system, the CdCl_2 and $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ solution was poured into the pulverizing device and the deposition process followed. For a solution volume of 15 ml., regardless of the $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ratio, the deposition time was 5 min.

THE LAYER COMPOSITION AND SURFACE MORPHOLOGY

The surface morphology of different CdS layer thickness deposited on SnO_2 coated glass substrates was studied using a scanning electron microscope (SEM). The surface morphology of CdS layer deposited at the temperature of 350°C is given in Fig.1. These CdS layers consist of chaotically distributed oval granules.

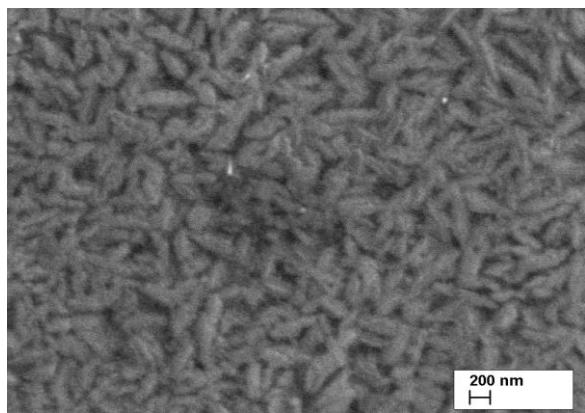


Fig. 1. Surface morphology of CdS layer deposited at 350°C .

The surface morphology pattern of a CdS layer deposited at 450°C is given in Fig.2.

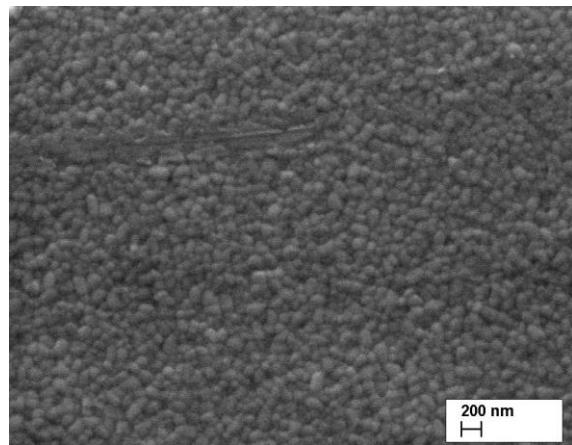


Fig. 2. Surface morphology of CdS layer deposited at 450°C .

As one can see from Fig. 2, the growth figure dimensions are decreasing as the deposition temperature increases from 350°C to 450°C and their form is changing. The cross sections of these CdS layers, studied also using SEM, are of column form (Fig.3).

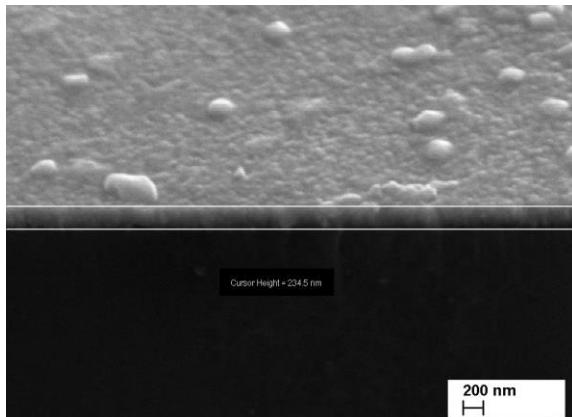


Fig. 3. Cross section image of a CdS layer grown at the temperature of 450°C .

CdS layer thickness decreases when the deposition temperature increases regardless of the $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ aqueous solution ratio (Fig.4). This can be explained by the fact that for the given argon flow value, at the temperature increase, a part of the solution is evaporating before reaching the substrate surface.

The sulfur and cadmium contribution on weight and atomic concentration was determined by EDX (energy dispersion of X-rays) measurements on the base of stoichiometry of 1:1, which is equal to the ratio between Cd and S for single crystal CdS used as etalon.

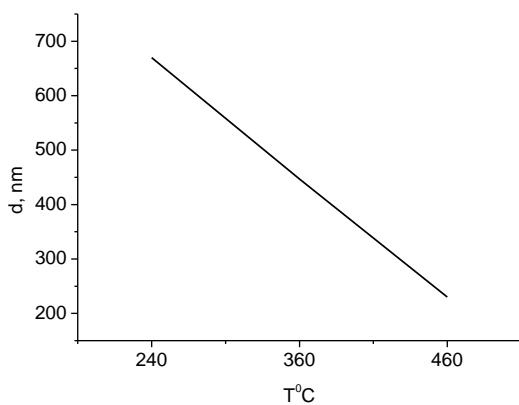


Fig.4. CdS layer thickness dependence on deposition temperature.

The atomic concentration of sulfur and cadmium in the CdS layers grown at different substrate temperatures is given in Table 1.

The layers are characterized by a sulfur deficit comparable to cadmium. Sulfur and cadmium percentage in the studied layers decreases when the deposition temperature increase. Such elements as Cl, Sn and Si were found to exist in the studied layers.

Table 1. Elements concentration in CdS layers, at.%

Deposition temperature, °C	S	Cl	Cd	Sn	Si	Total
250	45,1	3,01	31,05	0,84	-	100
350	44,93	4	50,69	0,33	0,05	100
400	41,4	6,18	48,5	3,63	0,29	100
450	41,2	1,38	48,43	8,34	0,64	100

The tin and silicon atoms concentration in CdS layers increases when the deposition temperature increases and, practically, the layers grown at temperatures higher than 400°C, depending on Sn and Si

quantity represent the solid solutions of cadmium sulfide with these elements.

In the Table 2 we can see the distribution of elements which are contained in CdS layers grown at the substrate temperatures from 250°C to 450°C depending on their specific weight.

Table 2. Elements contribution in CdS layers, weight %

Deposition temperature, °C	S	Cl	Cd	Sn	Si	Total
250	19,57	1,44	77,65	1,34	-	100
350	19,68	1,94	77,84	0,53	0,02	100
400	17,9	2,96	73,51	5,52	0,11	100
450	16,91	0,63	69,68	12,55	0,23	100

The sulfur and cadmium weight contribution as well as their atomic concentration decrease when the deposition temperature increase. The weight difference between sulfur and cadmium in the layers is rather high and is due to the atomic weight of cadmium and sulfur which have the values of 127g/mol., and 32g/mol., accordingly.

The atomic composition of CdS layers grown at the temperature of 450°C for different $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ aqueous solution ratio was studied. As one can see from the Table 3, thiourea percentage increase in the solution leads to the increase of sulfur and cadmium atomic percentage in the layer, while the silicon and tin percentage is decreasing.

Table 3. Elements concentration in CdS layers, at.%

CdCl ₂ / TU ratio	Si	S	Cd	Sn
2 : 1	2,22	25,96	31,4	39,77
1 : 1	0,93	35,59	43,01	20,47
1 : 2	0,65	41,2	48,43	8,34

The weight contribution of the elements found in the studied CdS layers depending on CdCl₂/(NH₂)₂ CS aqueous solution ratio depends on the deposition temperature analogically with the atomic composition of these elements.

ELECTRO-PHYSICAL PARAMETERS OF CDS LAYERS

The electro-physical parameters of CdS layers were measured using an unit for electrical and thermo-electrical parameter testing in the magnetic field with the magnetic induction of 0,5T and a steady electric current. The charge carrier concentration in CdS layer dependencing on the deposition temperature is given in Fig.5. As one can see from Fig. 5, the substrate temperature increase from 250°C to 450°C during the layer growth leads to the increase of charge carrier concentration by two times, which could be related to Sn doping of the layers from SnO₂ previously deposited onto the glass substrates.

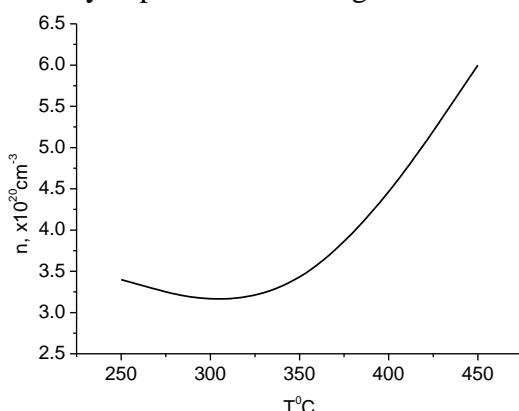


Fig.5. Charge carrier concentration in CdS layers deposited at different substrate temperatures T_s

The charge carrier concentration in CdS layers deposited on glass substrates coated with SnO₂ layer is of the order of magnitude of 10²⁰cm⁻³, which considerably differs from

the charge carrier concentration of CdS layers deposited directly on glass substrates without SnO₂ layer, which is of 10¹⁷cm⁻³.

The charge carrier mobility in CdS layers deposited at different substrate temperatures is given in Fig.6.

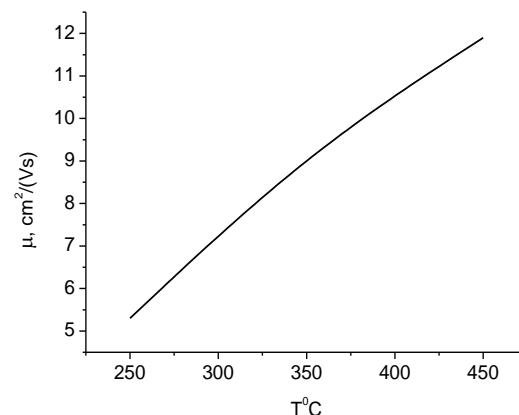


Fig.6. Charge carrier mobility in CdS layers grown at different substrate temperatures T_s.

One can see a slight charge carrier mobility increase in the layers obtained at higher substrate temperature, which is due , probably, to the decrease of potential barrier value between the layer granules at higher temperatures.

CONCLUSIONS

The thickness of CdS layers decreases at high substrate temperatures due to the fact that a part of CdCl₂/(NH₂)₂ CS aqueous solution evaporate, without reaching the substrate surface. CdS layers deposited at the substrate temperature from 250°C to 450°C grow with a deficit of sulfur. CdS layers with better stoichiometry were grown in the conditions when in the solutions used for CdS layers there is an excess of thiourea (CdCl₂/TU=1:2). The high charge carrier concentration of 10²⁰cm⁻³ in CdS layers grown

on glass substrates coated with SnO_2 layer is related to Sn doping of the layers from SnO_2 layer.

REFERENCES

1. Chemberlin, R. R.; Skarman, J.S. Chemical Spray Deposition proces for Inorganic Films. *J.Electrochem. Soc.* 1966, V.113, 86, p. 86-89.
2. Wu Ch.; Bube, R.H. Thermo-electrical proprieres of $(\text{ZnSe})_x(\text{CdS})_{1-x}$ films. *J.Appl.Phys.* 1974, 45, p.648.
3. Scaro, W.M.; Gee, M.A. Mechanism of film formation during the spray pyrolysis of thin oxid. // *Thin Solid Films.* 1988, V.165, p. 265-277.
4. Кузнецов, П. И., Шемет, В. В., Новоселова А. В. Получение пленок CdS из электроорганических соединений.
- Доклад АН СССР. 1979, Т.248, №4, с.67-71.
5. Китаев, Г.А., Урицкая, А.А. Кинетика процесса химического осаждения пленок CdS. Неорганические материалы. 1966. Т.II, №6, с.1554-1564.
6. Chopra, K.L.; Kainthla, R.C.; Pandya, D.K.; Tha Koor, A.P. *Physics of thin films.* V.12, Academic pres. New York, 1982.
7. Simashkevich, A.; Sherban, D.; Bruc, L.; Coval. A.; Fedorov, V.; Bobeico, E.; Usatii, Iu. Spray-deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area. *Intern. Scient. Journ. for Alternative Energy and Ecology,* Sarov, 2006, nr.2 (34). p. 51-54.

CZU: 538.956

STRATURILE NANOMETRICE CdS FORMATE PE SUBSTRATURILE DE STICLĂ ACOPERITE CU SnO_2 PENTRU DISPOZITIVELE FOTOVOLTAICE

Botnariuc V., Gorceac L., Coval A., Chetruș P., Cinic B.,
(Universitatea de Stat din Moldova)
Raevschi S., Micli V.
(Universitatea Tehnică din Tallin, Estonia)

Grosimea stratului de CdS se diminuiază la temperaturi ridicate ale substratului, datorită faptului că o parte din soluția apoasă $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ se evaporă fără a atinge suprafața substratului. Straturile CdS depuse la temperatură substratului de la 250°C la 450°C sunt în creștere cu un deficit de sulf. Straturi CdS cu o stoichiometrie mai bună au fost obținute în condițiile în care în soluțiile, utilizate pentru depunerea straturilor CdS, există exces de tiouree ($\text{CdCl}_2/\text{TU} = 1:2$). Concentrația înaltă de transport de 10^{20} cm^{-3} în straturile CdS depuse pe substraturi de sticlă, acoperite cu un strat de SnO_2 , este legată de dopajul straturilor cu Sn din stratul SnO_2 .

Prezentat la redacție la 21 februarie 2012

THE RESEARCH ON THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON TRANSMISSION SPECTRA ZnSe THIN FILMS

Popa M. – conf. univ., dr.

(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

Rusu Gh. I. – prof.univ., dr.

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

The optical transmission spectrums for ZnSe thin films have been obtained in the spectral domain of 330 – 1400 nm. With the growth of the film thickness we observe a growth in the number of interference maxims and minims, and for the thickness of $d > 0.77 \mu\text{m}$, the difference between maximal and minimal transmission decreases.

The presence of interference maxims and minims in transmission spectrums is determined by the multiple reflections from the film surface and represents an index that the samples are uniform and that film surfaces are plane.

For thin layers with thickness $d < 0.60 \mu\text{m}$ heat treatment leads to an increase in maximum and minimum interference, while for phase with the thickness $d > 0.60 \mu\text{m}$ thermal treatment practically does not change the shape of the transmission spectrum.

INTRODUCTION

The study of optical properties of semiconductor thin films, such as transmission spectra, reflection and absorption, refractive index dispersion in certain spectral areas and the influence of heat treatment on them, allows to obtain important information on the energy band structure of semiconductors and the mechanism of interaction of electromagnetic radiation with the thin film. Correlating these results with those obtained in the study of their transport phenomena, one can obtain accurate information of the general characteristics of these films [1-9].

The purpose of this paper is to analyze the evolution of transmission spectra of ZnSe thin films depending on their thickness and heat treatment.

EXPERIMENTAL DETAILS

For the preparation of ZnSe thin films on glass substrates the method of thermal evaporation in a limited volume vacuum was used [10].

The structure of samples was studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Research has shown that the films are polycrystalline and crystallize in the form of a blend of zinc [11].

Thickness d , of thin films ranged between $0.10 \mu\text{m}$ and $1.30 \mu\text{m}$ and was measured by an interferential microscope MII-4 (Linnik type) [12].

The deposit rate r_d means the ratio of the total thickness of the deposited film and the deposition time. For thin films prepared by us the deposition rate ranged 1.20 - 1.95 nm/s.

We used the UV-VIS spectrophotometer type Q-II (Carl Zeiss) to obtain the transmission spectra of thin films of ZnSe in spectral range 330 – 1400 nm. Q-II spectrometer contains a light source, which may be a special measuring ultraviolet lamp or an incandescent lamp for measurement in the visible domain and near infrared. Electromagnetic radiation is decomposed by a monochromator that uses a prism as dispersive element. A photomultiplier to ultraviolet range of the spectrum or the visible photocell is used as a radiation detector. Between the slot output of the monochromator and the detector device is fixed the sample that must be studied.

A sample consists of two main components: a glass transparent support and a ZnSe thin film (Fig. 1). In this case, the transmission coefficient of the sample will be

$$T_{\text{sample}} = \frac{J_{T_2}}{J_0} = \frac{J_{T_2}}{J_{T_1}} \cdot \frac{J_{T_1}}{J_0} = T_{\text{sub}} \cdot T_{\text{film}}. \quad (1)$$

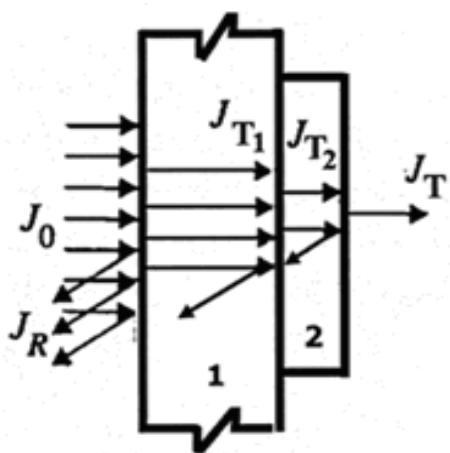


Fig. 1. Optical transmission in a sample.

Therefore, the experimental determination of transmission coefficient went through the following steps:

- measuring the sample transmission coefficient (film + support) (T_{sample});
- measuring the substrate transmission coefficient (T_{sub});
- calculating the transmission coefficient of thin films according to the relationship

$$T = T_{film} = \frac{T_{sample}}{T_{sub}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

The thermal treatment of ZnSe thin films consisted of their slow heating up to 500K, keeping them for 5-10 minutes at maximum temperature and then their slow cooling at room temperature. The transmission spectra were analyzed according to the film thickness and the influence of thermal treatment.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS

Fig. 2 represents the transmission spectra of nine ZnSe thin films before and after their thermal treatment. Analysis of experimental results show two modes of transmission. For thin layers with a thickness less than 0.60 μm the thermal treatment leads to an increase of the number of maximum and minimum of interference transmission spectrum, and for thin layers with a thicknesses greater than 0.60 μm the thermal treatment practically does not change the shape of spectrum transmission.

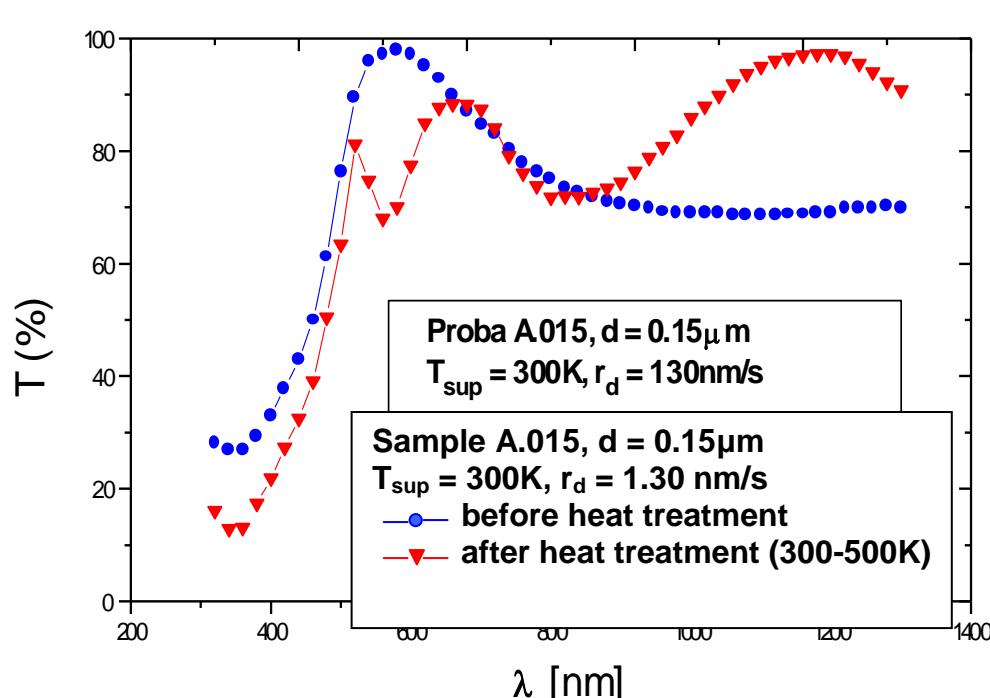


Fig. 2. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.015 sample.

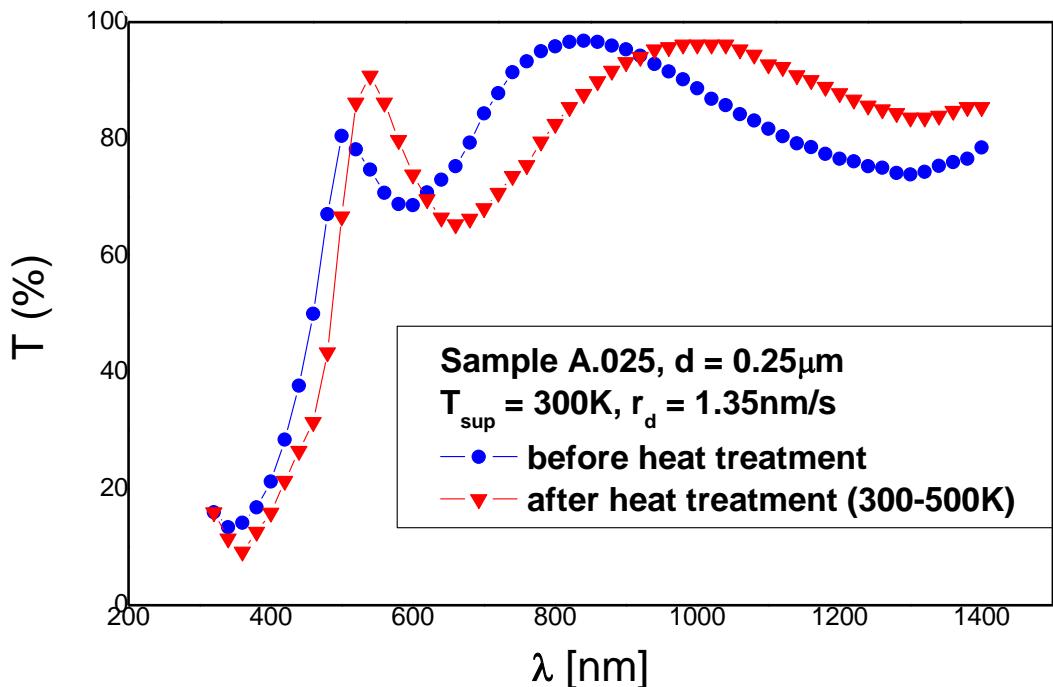


Fig. 3. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.025 sample.

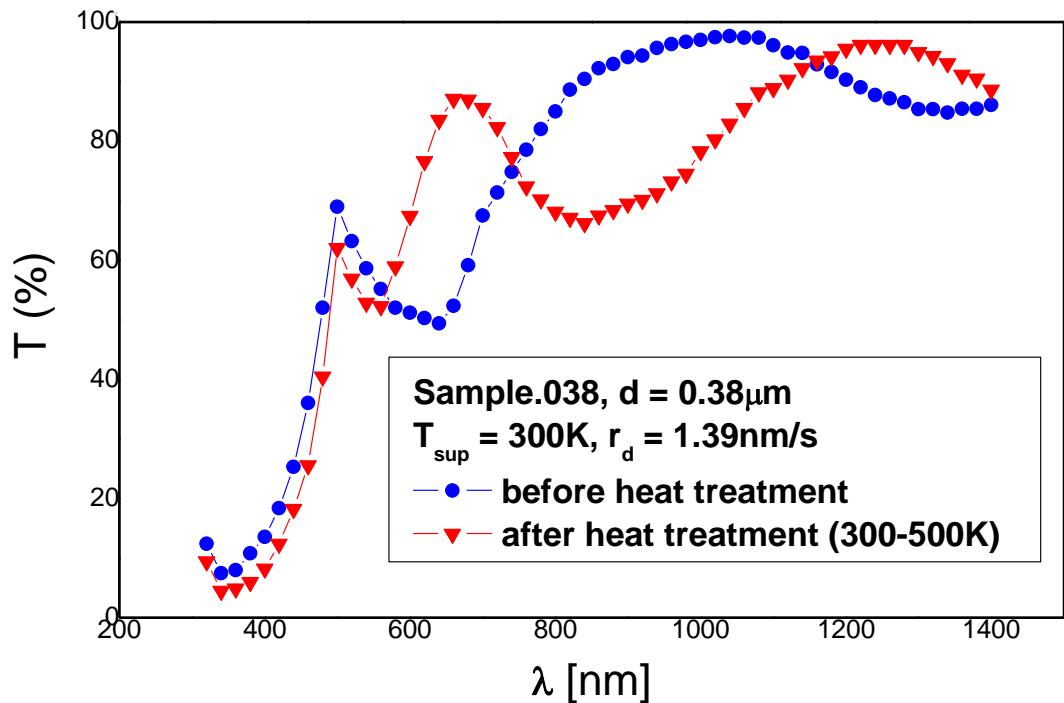


Fig. 4. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.038 sample.

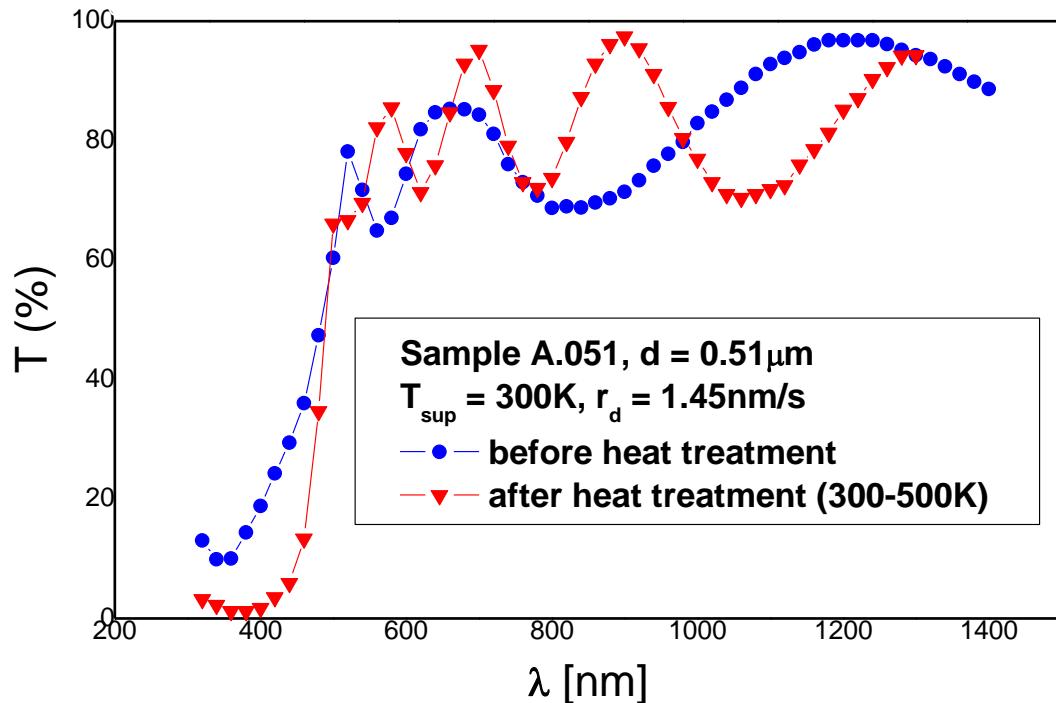


Fig. 5. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.051 sample.

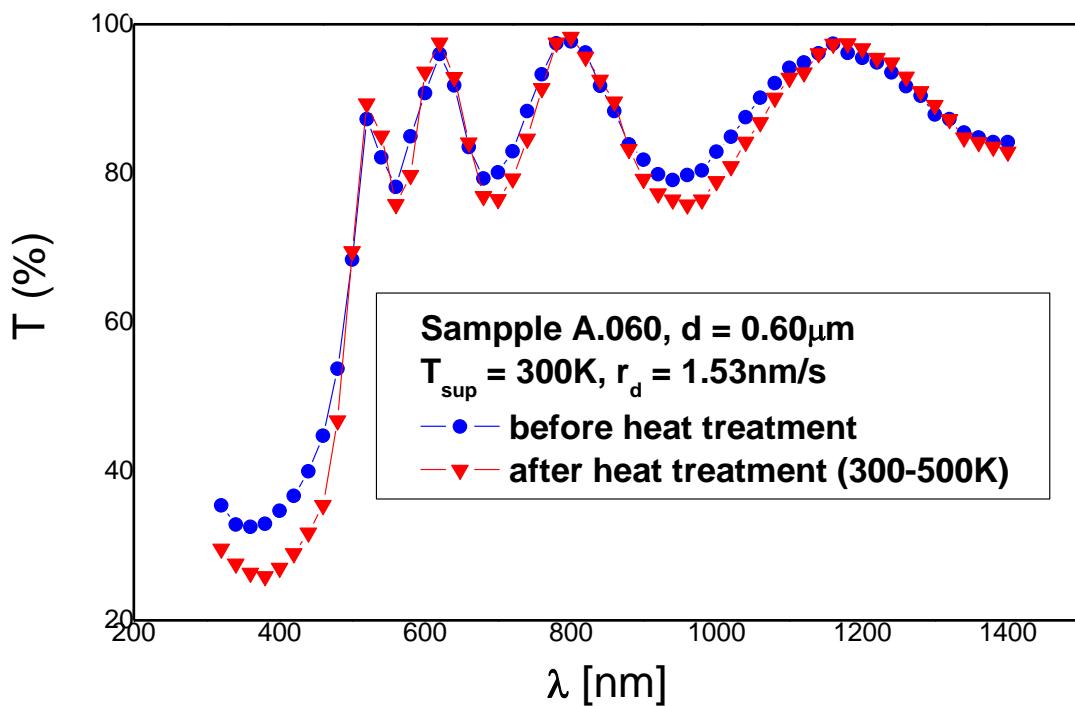


Fig. 6. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.060 sample.

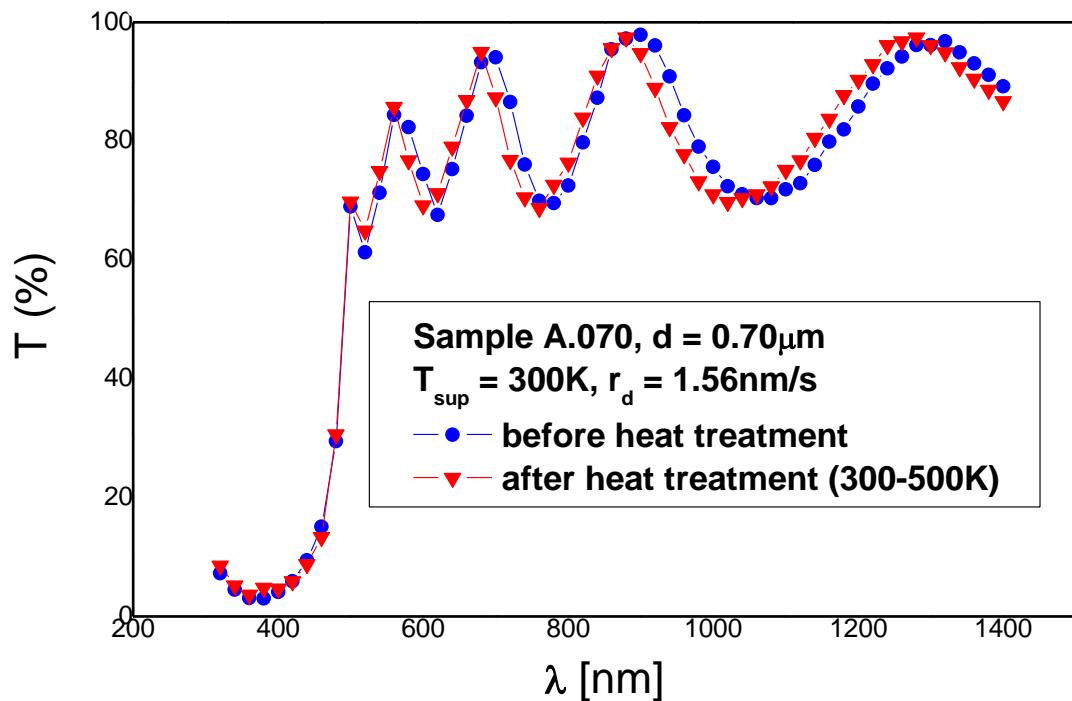


Fig. 7. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.070 sample.

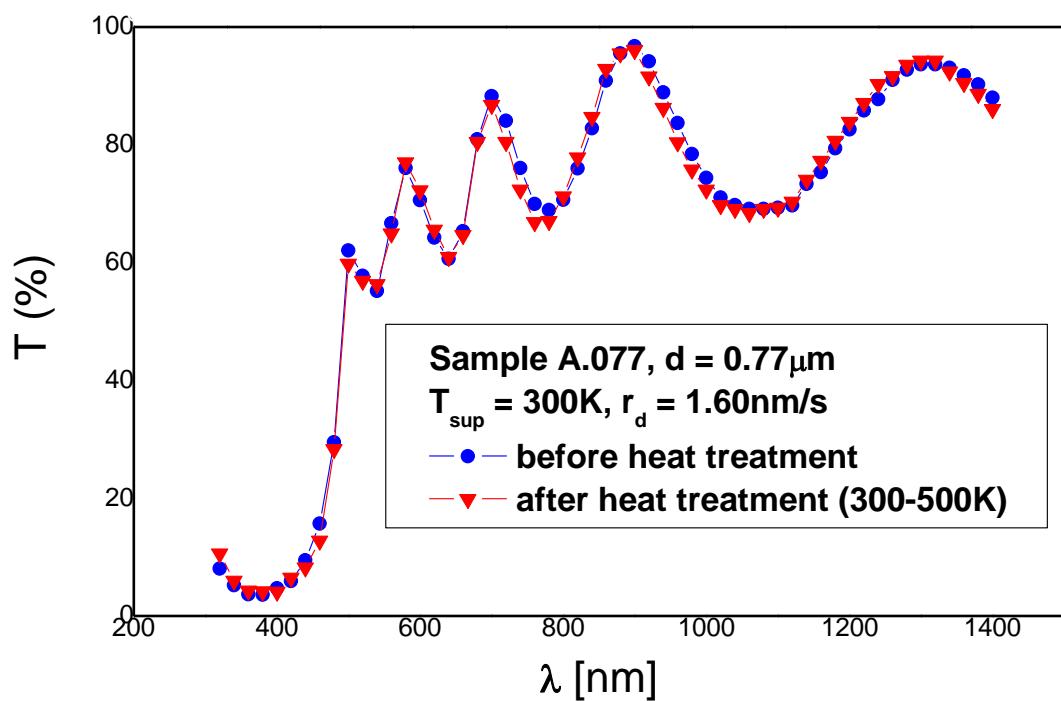


Fig. 8. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.077 sample.

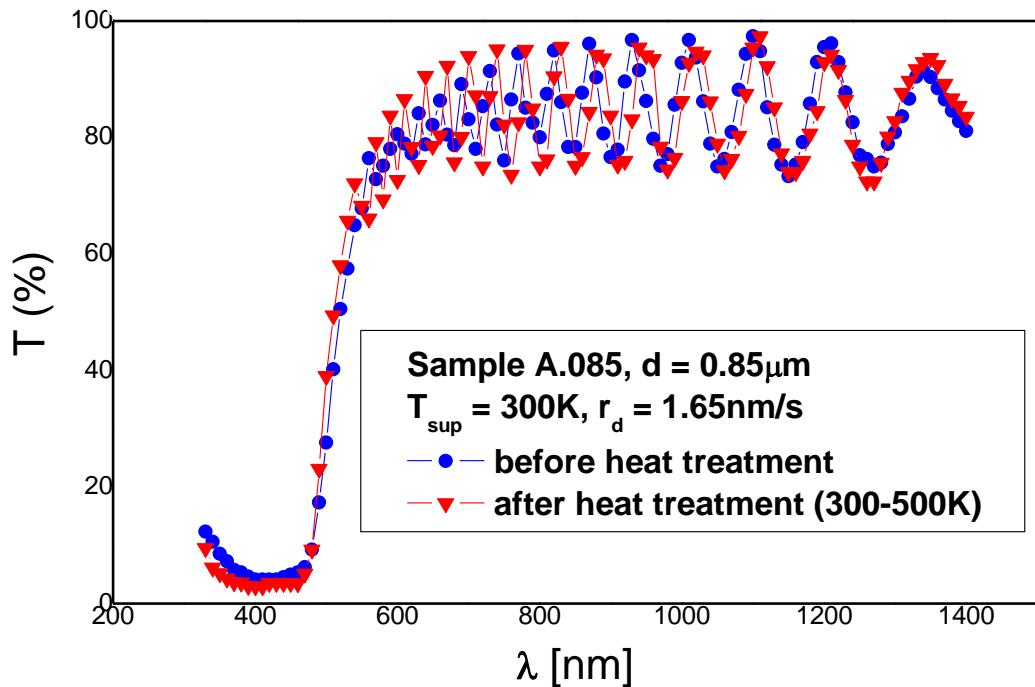


Fig. 9. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.085 sample.

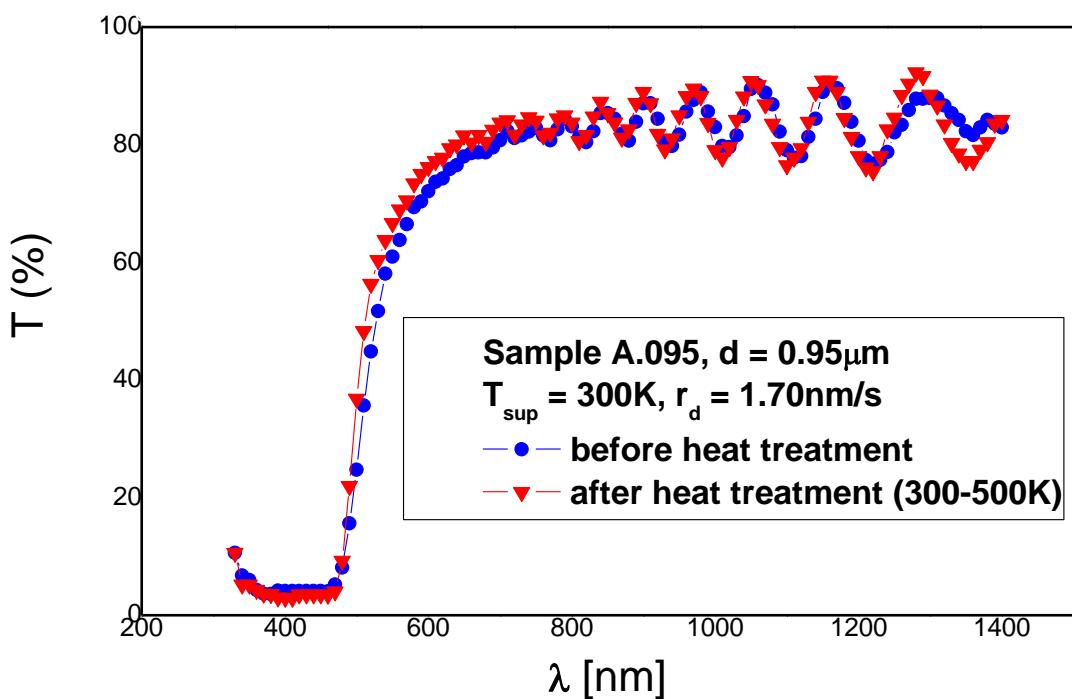


Fig. 10. Influence of thermal treatment on the transmission spectrum of the A.095 sample.

We will initially analyze the transmission spectra for samples that were not treated thermally. Transmission of sample A.015 (Fig. 2) increases abruptly up to a maximum and then decreases slowly in the interval between 600 and 900nm, after which it depends little on the wavelength. In sample A.025 (Fig. 3) two maximum transmissions appear, in sample A.051 (Fig. 5) – three, in sample A.060 (Fig. 6) - four, and in sample A.077 (Fig. 8) - five. The transmission spectra for samples with a thickness higher than $0.80\mu\text{m}$ include of a set of maximum and minimum, and the difference between maximum and minimum transmission decreases when the thickness of ZnSe thin films increases.

The first maximum from all transmission spectra corresponds to the wavelength of about 460nm. The energy of this maximum is about 2.7 eV and coincides with the ZnSe band gap width. Thus, we assign this energy to the transition valence band - conduction band at the Brillouin zone center.

The presence of other maximums in the transmission spectra is probably determined by deep energy levels, located within the band gap. In ZnSe crystals, the native defects are interstitial zinc atoms (Zn_i) and selenium vacancy (V_{SE}). Zn_i donor levels are located lower than the conduction band minimum ($\Delta E_d = 0.90$ eV) and the acceptor levels V_{SE} , are located above the top of the valence band ($\Delta E_a = 0.01$ eV) [13]. Thus, we believe that the other maximums in the transmission spectra can be associated with the transitions acceptor level - donor level, donor level - conduction band, valence band - acceptor level.

In films with a thicknesses higher than $0.80 \mu\text{m}$ the decrease of transmission can be explained by the increase of absorption coefficient in these films [12].

The presence in the spectra of transmission of maximum and minimum due to the interference of beams resulting through in multiple reflections on the surface film is an indication that the samples are uniform in terms of thickness and surface films are flat. In fact, this was revealed through atomic

force microscopic studies [12], indicating that the free film surface roughness is small. A high rough or uneven thickness would have led to the disappearance of interference, i.e. the disappearance of minimums and maximums of the interference transmission spectra [14, 15].

If a untreated thermally - sample spectrum A.015 (Fig. 2) consists of a single maximum, after the treatment, three maximum of interference occurs. The increase from two to three of the number of maximums for sample A.038 (Fig. 4), from three to five – for sample A.051 (Fig. 5) shows that the thermal treatment of these films leads to improving the crystallization level of the layers.

An analogous behavior was also observed for other semiconductor thin films [7].

CONCLUSIONS

The obtained transmission spectra can be used to determine the absorption coefficient, of the refractive index and other characteristic sizes of thin films. They can obtain important information on the basis of which one can manufacture various optical and optoelectronic devices.

BIBLIOGRAPHY

1. Chopra, C.L. Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969.
2. Heavens, O.S. Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications, New York, 1965.
3. Moss, T.S. Optical Properties of Semiconductors, Butterworth Scientific Publications, London, 1959.
4. Smith, R.A. Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, 1959.
5. Rozenberg, G.V. Optica tonkikh plenok, Izd. Inost. Lit., Moskva, 1969.
6. Kireev, P.S., Fizica semiconducitorilor, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
7. Kazmerski, L.L. Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic Press, New York, 1980.

8. Bennett, H.E.; Bennett, J.M. Physics of Thin Films (G.Hass and R.E.Thun, eds), Academic Press, New York, 1967, vol. 4, p. 1-96.
9. Pankove, J.I. Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York, 1971.
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 – p. 30-37.
11. Popa, M.; Rusu, G.I. Influența tratamentului termic asupra morfologiei suprafeței straturilor subțiri policristaline. Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente, Bălți, 2006, p. 26-30.
12. Popa, M. E. Contribuții la studiul proprietăților electrice și optice ale unor compuși semiconductori binari în straturi subțiri/ Rezumatul tezei de doctorat. – Universitatea “Al. I. Cuza”, Iași, 2003, 56 p.
13. Недеогло, Д.Д., Симашкевич, А.В., Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка. Chișinău: Ed. “Ştiința”, 1984.
14. Swanepoel, R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983. V. 16. p. 1214-1222.
15. Swanepoel, R., Determination of the surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1984. V. 17. p. 896-903.

CZU: 538.956

CERCETAREA INFLUENȚEI TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA SPECTRELOR DE TRANSMISIE ALE STRATURIOR SUBȚIRI DE ZnSe

Popa M. – conf. univ., dr.,
(Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți, Republica Moldova)
Rusu Gh. I. – prof.univ., dr.
(Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, România)

Spectrele de transmisie optică pentru straturile subțiri de ZnSe au fost obținute în domeniul spectral 330-1400nm. Odată cu creșterea grosimii straturilor, crește și numărul maximelor și minimelor de interferență, iar pentru grosimi $d > 0.77\mu\text{m}$ diferența dintre transmisia maximă și minimă se micșorează.

Prezența maximelor și minimelor de interferență în spectrele de transmisie sunt datorate reflexiilor multiple de pe suprafața stratului și reprezintă un indiciu că probele sunt uniforme și că suprafețele straturilor sunt plane.

Pentru straturile subțiri cu grosimi $d < 0.60\mu\text{m}$ tratamentul termic conduce la creșterea numărului de maxime și minime de interferență, iar pentru cele cu grosimi $d > 0.60\mu\text{m}$ tratamentul termic, practic, nu modifică forma spectrului de transmisie.

Prezentat la redacție la 9 februarie 2012

INFLUENȚA DENSITĂȚII DE CURENT CATODIC ASUPRA DIMENSIUNILOR NANOMETRICE ALE BLOCURILOR DE MOZAIC ȘI DISTORSIUNILOR ACOPERIRILOR ELECTROLITICE DE Fe-Ni, DEPUSE ÎN REGIM DE REZONANȚĂ ALE COMPONEȚELElor VARIABILE ALE CURENTULUI ELECTRIC

Stoicev P., Lupașco A., Botez I., Colin T., Balandin A.

(Universitatea Tehnică a Moldovei)

Topală P., Ojegov A.,

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

În lucrare sunt prezentate cercetările experimentale privind influența densității de curent catodic și a parametrilor electrici ai conturului oscilant asupra mărimilor nanodimensionale ale blocurilor de mozaic și ale microdistorsiunilor acoperirilor electrolitice de Fe-Ni, depuse la curent continuu și în regim de rezonanță a componentelor variabile a curentului electric.

GENERALITĂȚI

Se știe că proprietățile de exploatare ale acoperirilor galvanice sunt determinate într-o mare măsură de structura lor. Prin varierea parametrilor electrolizei se reușește să se schimbe condițiile de electrocristalizare a acoperirilor într-un interval larg și, ca urmare, să se dirijeze formarea componențială și structurală a lor.

De exemplu, prin numeroase cercetări [1-10] s-a constatat că duritatea acoperirilor depinde într-o mare măsură de structura lor, care este determinată în întregime de condițiile electrolizei: densitatea de curent, temperatura, aciditatea electrolitului și componența lui, precum și forma curentului de polarizare și a.

Conform informațiilor din literatură [9, 11-13], microduriitatea tuturor acoperirilor electrolitice depășește, de regulă, după această caracteristică metalele de aceleași nume, obținute prin procedeu metalurgic. Această caracteristică a acoperirilor galvanice se determină prin schimbarea polarizării catodice [2], includerea în ele a hidrogenului și a altor particule străine, distorsiunea rețelei cristaline, valoarea mărimii tensiunilor remanente etc.

În legătură cu acest fapt prezintă un deosebit interes cercetările privind influența parametrilor electrici ai CVCE asupra microstructurii și durății acoperirilor în cercetare.

INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRICI AI CIRCUITULUI ÎN REZONANȚĂ ASUPRA DIMENSIUNILOR NANOMETRICE ALE BLOCURILOR DE MOZAIC (D) ȘI MICRODISTORSIUNILOR (ε) ACOPERIRILOR DE Fe-Ni

Se știe [2, 9, 14] că defectele rețelei cristaline a depunerilor electrolitice sunt produsele procesului de electrocristalizare. Numărul și amplasarea lor reciprocă e determinată în întregime de condițiile electrolizei. Prin varierea lor, se pot dirija proprietățile fizico-mecanice ale acoperirilor. Din această cauză cercetarea structurii fine, mai ales a aliajelor electrolitice, permite să se releveze cauzele îmbunătățirii proprietăților mecanice ale depunerilor. Pe de altă parte, studierea defectelor structurii cristaline a aliajelor permite deducerea anumitor informații referitoare la mecanismul de decurgere pe catod a fazei finale a reacțiilor electrochimice - electrocristalizării, ceea ce va permite de a face legătură între mecanismul de depunere a aliajelor pe catod și proprietățile lor și de a se apropia de soluționarea problemei privind obținerea aliajelor cu proprietăți fizico-mecanice prescrise.

În calitate de obiect de cercetare au fost acceptate acoperirile din aliajul fier-nichel, obținute din electrolitul cel mai bine studiat și care prezintă cel mai mare interes la ora actuală (g/l) [15]: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} — 450;$

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 40; $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2; Hidroxilamină — 0,3...0,5.

În calitate de sursă de alimentare a băii electrolitice a fost utilizată schema de

principiu a sursei de alimentare în circuit de rezonansă (SACR) cu compensarea componentelor reactive de curent în circuitul electrolizei (Fig. 1) [25].

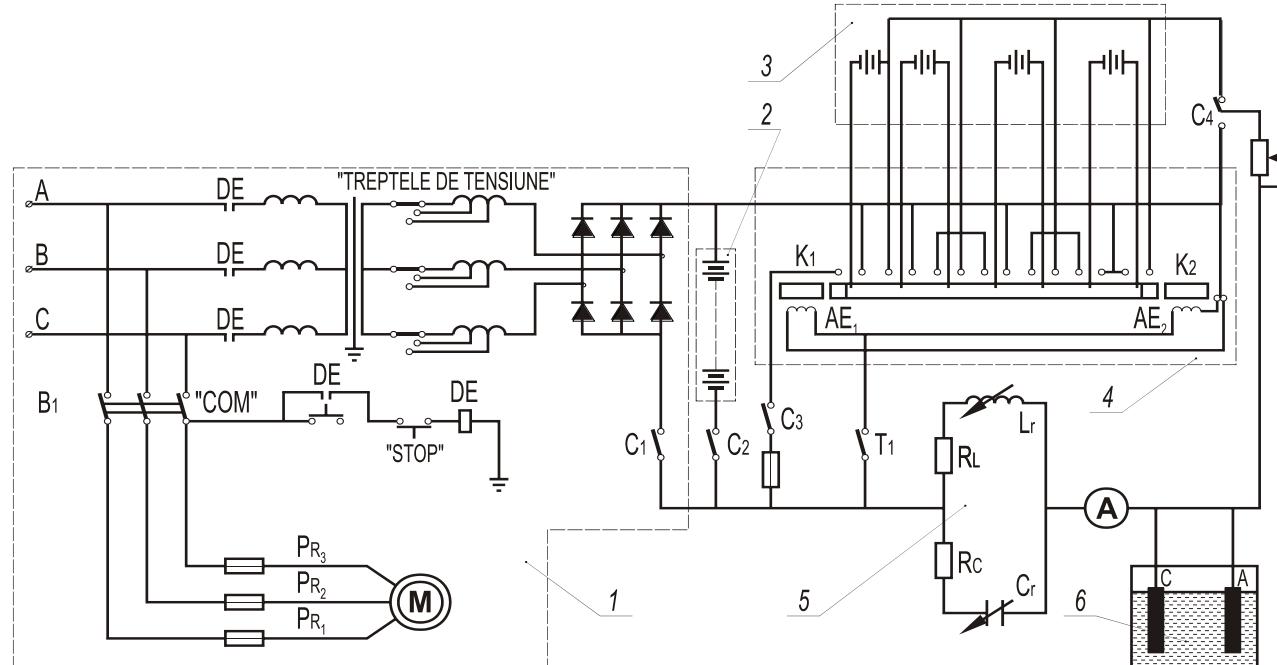


Fig. 1. Schema (electrică) de principiu a sursei de alimentare în circuit de rezonanță (SACR) cu compensarea componentelor reactive de curent în circuitul electrolizei [25].

Informațiile referitoare la influența parametrilor CVCE asupra structurii acoperirilor de fier și fier-nichel sunt foarte modeste [3, 16]. În legătură cu acest fapt prezintă interes studierea influenței parametrilor CVCE asupra parametrilor submicrostructurii acoperirilor de fier-nichel, care sunt cele mai perspective pentru utilizarea lor în întreprinderi de reparații, în virtutea unui sir de avantaje ale acestora [15, 17].

În urma cercetărilor efectuate s-a constatat că schimbarea numai a parametrilor CVCE, celelalte condiții fiind identice, permite să se obțină acoperiri de fier-nichel cu diferite structuri [17], care, în cele din urmă, determină proprietățile fizico-mecanice și de antifricțiune ale depunerilor [18-21].

Cercetarea roentgenografică a aliajului electrolitic de fier-nichel a demonstrat că pe măsura creșterii densității de curent catodic dimensiunile zonelor de dispersare coerentă (z.d.c.) a aliajului, atât la depunere cu alimentare de la SAT, cât și cu alimentare de la SACR, se micșorează, iar microdistorsiunile rețelei cristaline se măresc (Fig. 2). Totuși e necesar de menționat că, în

intervalul densităților de curent cercetate ($20\ldots60 \text{ A/dm}^2$) acoperirile de fier-nichel, depuse în regim de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = r_L^2 = r_C^2$), prezintă blocuri de mozaic de dimensiuni mai mici și valori ale microdistorsiunilor mai mari. Astfel, de exemplu, la $j_c = 20 \text{ A/dm}^2$ acoperirile de Fe-Ni depuse cu alimentarea de la SACR ating mărimea blocurilor de mozaic $D = 46 \text{ nm}$ (fig. 2, curba 1'), pe cînd aceleași acoperiri depuse cu alimentarea de la SAT ating valoarea $D = 62 \text{ nm}$ (Fig. 2, curba 1). Pe măsura creșterii densității de curent această diferență se micșorează întrucîtva și la $j_c = 60 \text{ A/dm}^2$ ea constituie 3,5 nm. Aceeași legitate se observă și la cercetarea mărimilor microdistorsiunilor în aliajul electrolitic. De exemplu, la $j_c = 20 \text{ A/dm}^2$ diferența între mărimile microdistorsiunilor la depunere cu alimentare de la SAT și de la SACR a constituit $35 \cdot 10^{-5}$ unități, iar la $j_c = 60 \text{ A/dm}^2$ - numai $10 \cdot 10^{-5}$ unități (Fig. 2, curbele 2 și 2'). În felul acesta, aplicarea fenomenelor de rezonanță CVCE la depunerea acoperirilor cu fier-nichel nu a provocat schimbarea legității stabilite anterior

privind dependența parametrilor submicrostructurii de densitatea de curent.

Totodată, s-a observat că valoarea absolută a mărimilor blocurilor și microdistorsiunilor depinde de faptul dacă procesul de depunere decurge sau nu în regim de rezonanță a CVCE. Conform rezultatelor cercetărilor, reflectate în Fig. 2, rezultă că abaterea de la condițiile de rezonanță a CVCE ($\rho^2 \neq r_L^2 \neq r_C^2$) pentru orice densitate de curent trebuie să provoace obținerea depunerilor cu parametrii submicrostructurii (D, ε) apropiati de cei relevați prin depunerea la curent continuu (Fig. 2, trecerea de la curbele 1,2 la 1', 2'). Din această cauză prezintă interes studierea influenței parametrilor electrici ai circuitului oscilant (raportul L/C) asupra parametrilor nanodimensionali a submicrostructurii aliajului fier-nichel.

În rezultatul analizei roentgenostructurale s-a constatat o influență extremală a parametrului $\rho^2 = f(L/C)$ asupra mărimii blocurilor de mozaic (D) și

microdistorsiunilor (ε) a depunerilor în limitele fiecărei densități de curent (Fig. 3 și Fig. 4). Totodată, s-a depistat că pe măsura creșterii impedanței caracteristice (ρ^2) a circuitului pînă la punctul de rezonanță mărimea blocurilor de mozaic se micșorează și atinge valori minime în punctul de rezonanță (PR) a CVCE (Fig. 3). Creșterea în continuare a impedanței caracteristice a circuitului (îndepărarea de la PR) provoacă mărirea blocurilor. Totuși e de menționat că mărurile minime ale blocurilor de mozaic pentru toate densitățile de curent (20...60 A/dm²) se observă numai în apropierea punctului de rezonanță (PR) a CVCE, ceea ce denotă schimbarea mecanismului de formare a acoperirilor fier-nichel în aceste condiții de depunere. Se remarcă faptul că pe măsura creșterii densității de curent, valorile experimentale ale mărimii $D = f(\rho^2)$ se micșorează și pentru fiecare densitate de curent ele ating valoarea lor minimă (Fig. 3).

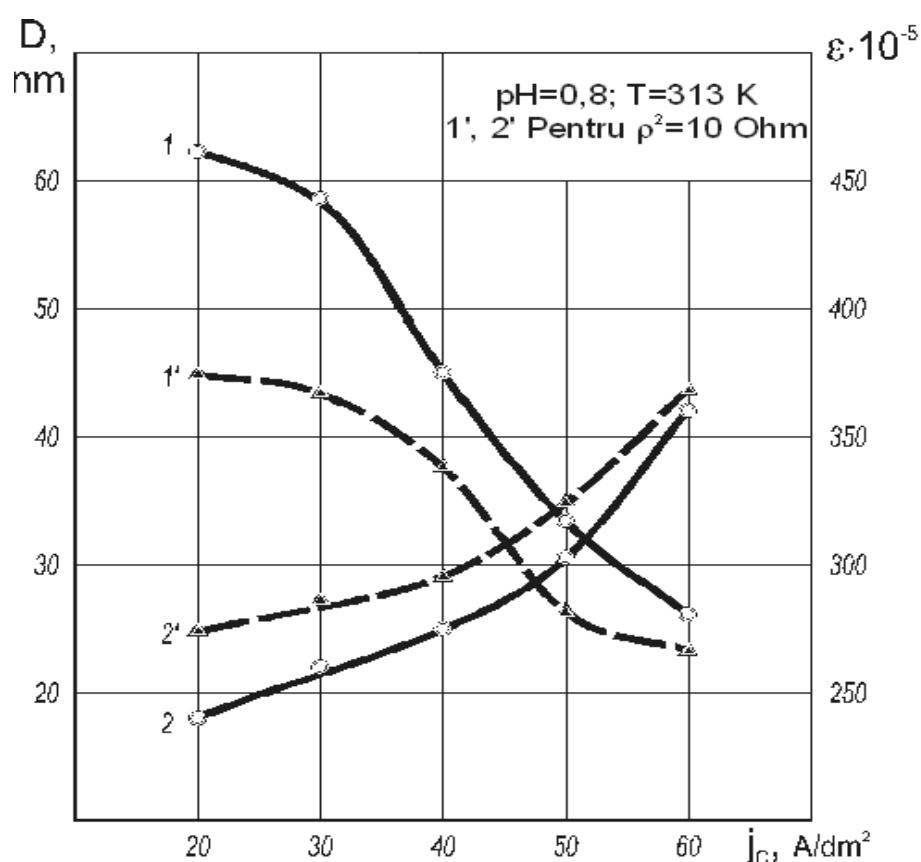


Fig. 2. Influența densității de curent catodic asupra mărimii blocurilor de mozaic (1, 1') și microdistorsiunilor (2, 2') în acoperiri cu fier-nichel la depunere cu alimentare de la SAT (1,2) și de la SACR (1', 2').

O imagine contrară se observă la cercetarea influenței valorilor parametrilor ρ^2 și j_c asupra mărimilor microdistorsiunilor aliajului fier-nichel (Fig. 4). S-a constatat că valoarea maximă a microdistorsiunilor

(pentru toate densitățile de curent) se obține la apropierea de PR ($\rho^2 = 10$). Îndepărtarea de PR provoacă micșorarea acestui parametru al submicrostructurii.

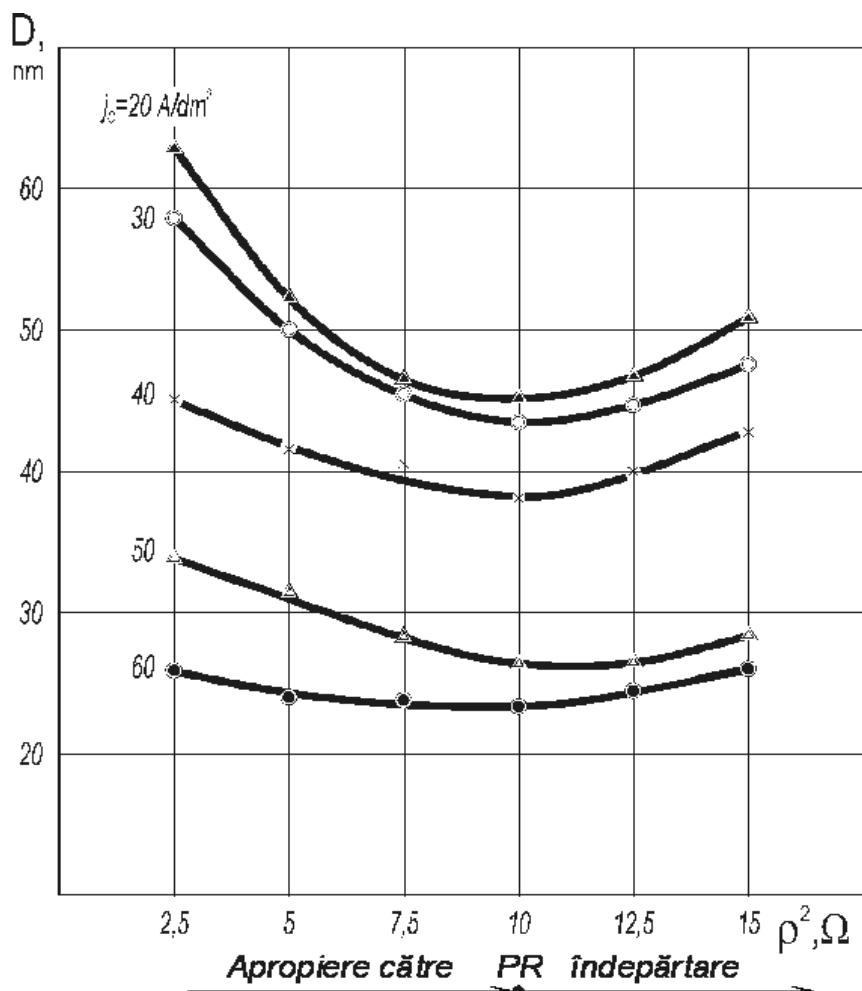


Fig. 3. Influența impedanței caracteristice a circuitului de rezonanță (ρ^2) și a densității curentului catodic (j_c) asupra mărimii blocurilor de mozaic în acoperirile Fe-Ni ($pH = 0,8$; $T = 313$ K)

În regim de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = 10$) valorile maxime ale mărimilor microdistorsiunilor pentru densități de curent de $20, 30, 40, 50$ și $60 A/dm^2$ ating, respectiv, $(275, 280, 295, 323, 373) \cdot 10^{-5}$. În felul acesta, aplicarea fenomenelor de rezonanță a CVCE nu încalcă corelația bine cunoscută dintre densitatea de curent și parametrii submicrostructurii depunerilor: pe măsura creșterii densității de curent mărimile blocurilor de mozaic se micșorează, iar mărimile microdistorsiunilor cresc (Fig. 2). În

același timp, e de menționat că pentru prima oară a fost relevată influența distinctivă a corelației parametrilor circuitului oscilant (L/C) asupra parametrilor submicrostructurii acoperirilor de fier-nichel în limitele fiecărei densități de curent: schimbarea corelației L/C (la $r_L = r_C$) într-o direcție sau alta de la PR provoacă obținerea depunerilor cu parametri distinctivi ai submicrostructurii acoperirilor (Fig. 3 și Fig. 4), ceea ce prezintă interes din punctele de vedere științific și practic.

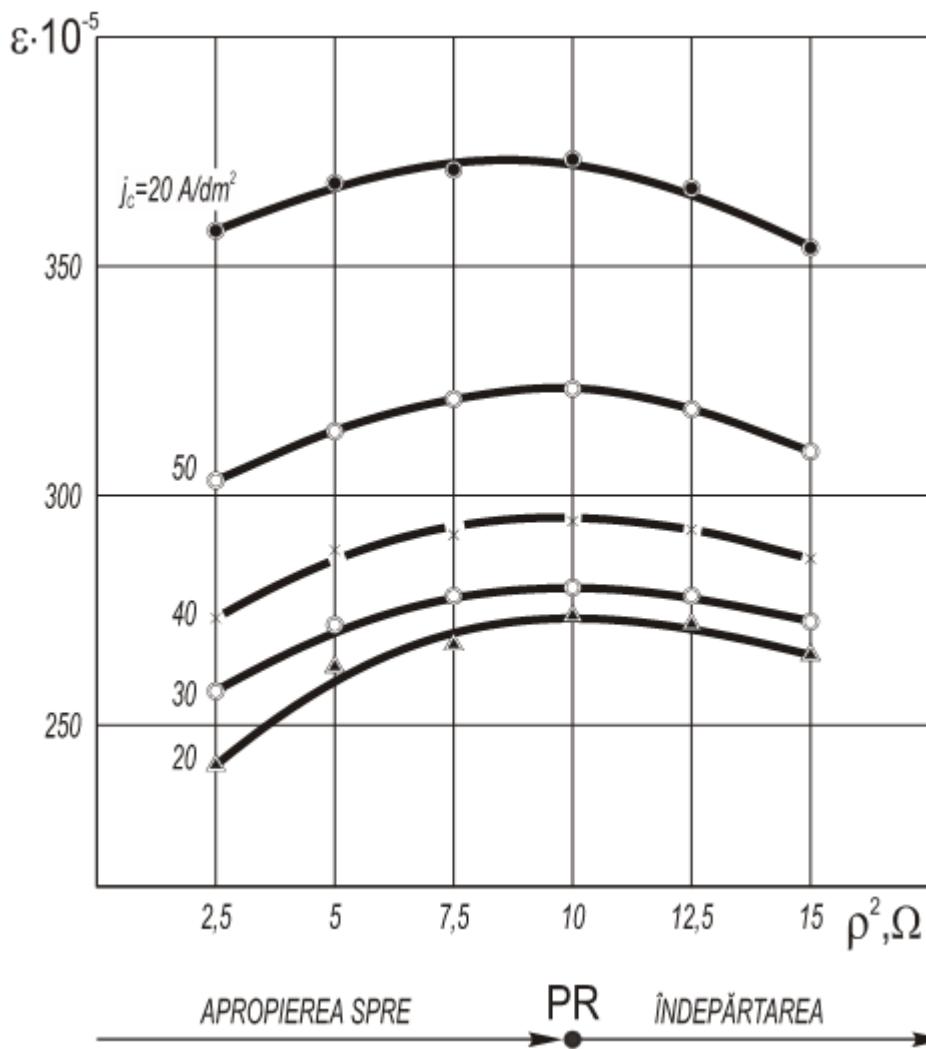


Fig. 4. Influența impedantei caracterisrice a circuitului oscilant (ρ^2) și a densității de curent (j_c) asupra mărimii microdistorsiunilor (ϵ) în acoperiri Fe-Ni ($pH = 0,8$; $T = 313$ K)

Probabil, acest fenomen este condiționat de schimbarea polarizării catodului în regim de rezonanță a CVCE și de schimbarea amplitudinii CVCE în cursul unei perioade de trecere a acesteia. La atingerea regimului de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = r_L^2 = r_C^2$) mărimea curentului în impuls atinge valoarea maximă (I_{CVCE}^{\max}) și, însușindu-se cu mărimea componentei constante (I_{CCCE}) provoacă creșterea densității reale de curent pe catod. Și viceversa, la atingerea mărimii I_{CVCE}^{\min} - densitatea reală de curent scade. În continuare la fiecare perioadă de trecere a CVCE prin regim de rezonanță acest ciclu se repetă. În cadrul teoriei generale de formare și de creștere a cristalelor la electrocristalizare [22-24] stă mecanismul de pătrundere a atomului de metal în rețeaua cristalină (formarea fazei cristaline a metalului pe catod) iar aceasta,

într-o mare măsură, depinde de mărimea supratensiunii. Din această cauză, anume existența unor supratensiuni mari de emanare a metalelor din grupul „fier” exercită influență sa specifică asupra proceselor de formare a centrelor și de creștere a depunerii cristaline pe catod. Prin urmare, variind parametrii CVCE și, ca urmare, polarizarea electrodului, se pot schimba nanodimensiunile blocurilor de mozaic a acoperirilor fier-nichel în sensul dorit, iar acestea, la rândul lor, trebuie să provoace obținerea depunerilor cu diferite结构uri.

CONCLUZII

- Prin cercetările roentgenografice efectuate s-a constatat că pe, măsura creșterii densității de curent la catod mărimea blocurilor de mozaic (D) ale aliajului fier-

nichel, atât la depunerea la curent continuu (alimentarea de la SAT), cât și în cazul folosirii rezonanței CVCE (alimentarea de la SACR), se reduce, iar microdistorsiunile rețelei cristaline (ε) se măresc. Însă în intervalul densităților de curent studiat (20...60 A/dm²), acoperirile de fier-nichel, depuse în regim de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = r_L^2 = r_C^2$), prezintă o mărime mai mică a blocurilor de mozaic și valori mai mari ale microdistorsiunilor în raport cu acoperirile depuse la curent continuu.

2. S-a remarcat corespondența calitativă în schimbarea dimensiunilor medii ale granulelor și blocurilor de mozaic, determinate cu ajutorul microscopului electronic. Cel mai mare efect al rezonanței CVCE asupra constituției structurii fine a depunerilor de fier-nichel se atinge la următorii parametri electrici ai circuitului oscilant: $\rho^2 = r_L^2 = r_C^2 = 10 \Omega$ (ceea ce corespunde parametrilor electrici ai conturului oscilant: $L_r = 2 \text{ H}$, $C_r = 0,2 \text{ F}$). Variind raportul parametrilor de acordare (L_r/C_r) ai circuitului rezonant, se pot schimba în sensul necesar dimensiunile nanometrice ale granulelor aliajului fier-nichel (0,1...3 μm).

BIBLIOGRAFIE

1. Белонучкин, П.П. Исследование влияния форм поляризующего тока применительно к ремонту деталей машин.: Автoref. Дис. канд. техн. наук.- Кишинев, 1969. 15 с.
2. Ваграмян, А.Т.; Петрова, Ю.С. Физико-механические свойства электролитических осадков.-М.: Изд. АН СССР, 1960, 206 с.
3. Гологан, В.Ф. Технологическое обеспечение оптимальных эксплуатационных характеристик восстановленных автотракторных деталей электролитическим железом. Дис. докт. техн. наук. Кишинев, 1990. 267 с.
4. Гологан, В.Ф.; Аждер, В.В.; Жавгуряну, В.Н. Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: «Штиинца», 1979. 110 с.
5. Косов, В. П. Теоретические основы и разработка технологии восстановления изношенных деталей железнением на периодическом токе. Автореф. дисс. докт. техн. наук.-Кишинев, 1979. 33 с.
6. Мелков, М.П. Твердое остиливание автотракторных деталей. М.: Изд. "Транспорт", 1971. 221 с.
7. Молчанов, В.Ф.; Романовский, Н.Л. Повышение качества хромовых покрытий- В сб.: Теория и практика применения износостойких покрытий в машиностроении, приборостроении и ремонтном деле. Киев, КДНТП, 1966. с. 28-46.
8. Петров, Ю.Н.; Косов, В.П.; Стратулат, М.П. Ремонт автотракторных деталей гальваническими покрытиями. Изд. "Картая молдовеняска", Кишинев, 1976, 146 с.
9. Петров, Ю.Н. Влияние условий электролиза на свойства электролитических железных покрытий. Таджикиздат, Сталинабад, 1957, 156 с.
10. Рапопорт, Л.С. Исследование влияния параметров периодического тока на работоспособность автотракторных деталей, восстановленных железнением. Автореф. дисс. канд. техн. наук.-Кишинев, 1977. 19 с.
11. Андреева, Л.Н. Выбор условий электролиза для ремонта изношенных деталей тракторов, автомобилей и сельскохозяйственных машин железнением. Автореф. Дис. канд. техн. наук, Кишинев, 1971. 15 с.
12. Ваграмян, А.Т. Гальванические покрытия в ремонтном производстве. Киев: Техника, 1975.-175 с.
13. Пиявский, Р.С. Гальванические покрытия в ремонтном производстве. Киев: Техника, 1975. 175 с.
14. Ревякин, В.П. Металлопокрытия электролитическими сплавами, как метод восстановления автотракторных деталей. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Л., 1958, 17 с.
15. А.с. № 863724 (СССР). Электролит для осаждения сплава железо-никель / Гологан В.Ф., Жавгуряну В.Н.,

Стойчев П.Н., Буланый С.Н./ Опубл. в БИ № 34, 1981.

16. Стойчев, П.Н. Восстановление автотракторных деталей гальваническими покрытиями с использованием резонансных явлений. Дис. канд. техн. наук. Кишинев, 1983. 156 с.

17. Стойчев, П.Н.; Гологан, В.Ф.; Жавгуяну, В.Н.; Гораш, И.К. Особенности процесса нанесения и физико-механические свойства железо-никелевых покрытий. Тез. докл. к обл. семинару "Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов". ПДНТП, г.Пенза, 1984, с.32-33.

18. Антосяк, В.Г.; Стойчев, П.Н.; Жавгуяну, В.Н.; Рошкован, Г.В. Использование резонансных явлений для повышения эффективности процесса электроосаждения. В сб. "Расчет и конструирование деталей и узлов машин и методы их испытаний", Изд. "Штиинца". Кишинев, 1988. с. 32-40.

19. Гологан, В.Ф.; Аждер, В.В.; Жавгуяну, В.Н.; Стойчев, П.Н. Антифрикционные и противозадирные свойства железо-никелевых покрытий. ВНТК "Трибоника и антифрикционное материаловедение", Новочеркасск, 1980. с. 235-236.

20. Жавгуяну, В.Н.; Стойчев, П.Н.; Рошкован, Г.В.; Фрунзе, В.Д. Повышение усталостной прочности композиции "основа-покрытие". РНТК, посвященная 25-летию образования КПИ им. С. Лазо, Кишинев. 1989, с. 64.

21. Стойчев, П.Н.; Жавгуяну, В.Н.; Рошкован, Г.В.; Кулев, М.К. Сравнительные испытания усталостной прочности композиции «основа-покрытие» при нанесении осадков с использованием резонансных явлений токов. РНТК, посвященная 25-летию образования КПИ им. С. Лазо, Кишинев, 1989, с. 61.

22. Мамонтов, Е.А. Исследование механизма электроосаждения и физико-механические свойства электролитического железа. Автореф. дисс. докт. хим. наук.- М.: ИФХ АН СССР. 1969. 29 с.

23. Феттер, К. Электрохимическая кинетика.-М.: Химия, 1971, 434 с.

24. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. М.: Металлургия, 1972, 536 с.

25. Авторское свид. № 819232 (СССР). Устройство для питания гальванических ванн. Антосяк, В.Г.; Гологан, В.Ф.; Маковейчук, Г.Е.; Свищевский, А.М.; Стойчев, П.Н. публ. в БИ № 13, 1981.

CZU: 621.357:620.178.162

THE INFLUENCE OF CATHODIC CURRENT DENSITY ON THE NANOMETRIC DIMENSIONS OF MOSAIC BLOCKS AND ON DISTORTIONS OF Fe-Ni ELECTROLYTIC COATING, DEPOSITED IN A REGIME OF RESONANCE OF ELECTRIC CURRENT VARIABLES COMPONENTS

Stoicev P., Lupașco A., Botez I., Colin T., Balandin A.

(Technical University of Moldova)

Topală P., Ojegov A.

(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The paper is devoted to experimental investigations concerning the influence of cathodic current density and the electric parameters of the oscillating contour on nanodimensional sizes of mosaic blocks and of microdistortions of Fe-Ni electrolytic coating deposited during a continuous current in a regime of resonance of electric current variable components.

Prezentat la redacție la 14 martie 2012

УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Добря В. И, Попеску В.С.

(Государственный Аграрный Университет Молдовы)

В данной работе приводится анализ процесса упрочнения гальванического железа при диффузии специальных паст из углерода и азота (нитроцементирование), нанесенных на восстановленную поверхность, которую затем нагревают токами высокой частоты до температуры 950...1100 С. Также сделан анализ процесса упрочнения гальванической композиции металлов - карбид бора при нагревании их токами высокой частоты. В результате разложения частиц карбида бора и диффузии её компонентов в гальваническом железе получаются высокие механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Ряд тяжелонагруженных деталей, подвергающиеся в процессе эксплуатации интенсивному изнашиванию и значительным циклическим или контактным нагрузкам при изготовлении упрочняются термической или химико-термической обработкой. Эти детали снимаются с эксплуатации при износе не более 0,3 мм, поэтому при их восстановлении предпочтение следует отдавать гальваническому способу наращивания изношенной поверхности. Однако гальванические покрытия, так же как и другие виды покрытия не всегда восстанавливают полный комплекс физико-механических свойств детали, приобретенными ими в процессе изготовления. Для придания таким деталям требуемого ресурса необходимо наносимые гальванические слои подвергать дополнительному упрочнению: термической или химико - термической обработке [1, 6].

Больше всего исследований проведено по науглероживанию (цементации) электролитического железа. В данных работах отмечено значительное улучшение эксплуатационных показателей восстановленных деталей. Однако классические способы химико-термической обработки не нашли широкого применения при восстановлении изношенных деталей, прежде всего из-за большой продолжительности процесса, что может

привести к заметным нарушениям размеров и формы детали, к изменению структуры и свойства ее сердцевины. Вместе с тем многие детали имеют обычно локальные износы, поэтому для них требуется местное упрочнение.

Электронагрев (индукционный, контактный и др.), применяемый при химико-термической обработке, устраниет отмеченные недостатки и позволяет существенно увеличить производительность процесса диффузионного насыщения (в 10 и более раз) и снизить энергозатраты [3, 4].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Наибольшее распространение в машиностроении получил метод обработки с нагревом ТВЧ. Okolo 70% (по весу) деталей автомобилей при изготовлении проходят термообработку токами высокой частоты [2, 5]. Этим способом удается относительно быстро и равномерно концентрировать тепловую энергию непосредственно в поверхностных слоях и проводить местное упрочнение. В ремонтном производстве наиболее эффективным является метод насыщения из паст (обмазок). Сущность его заключается в том, что пасты специального изготовления наносят на упрочняемую поверхность толщиной 2...5мм (толщина обмазки выбирается в зависимости от необходимой толщины диффузионного слоя). После предварительной сушки нанесенной пасты

при температуре 70...80⁰C детали помещают в индуктор, нагревают до 950...1150⁰C поверхности, покрытой пастой, выдерживают при этой температуре несколько минут, после чего проводят закалку с последующим низким отпуском (если это необходимо по условиям технологического процесса). При нагреве из пасты выделяются насыщенные элементы, которые адсорбируются поверхностью и, диффундируя вглубь, упрочняют покрытие.

Для совместного насыщения железных или железо-никелевых (2...4% Ni) гальванических покрытий углеродом и азотом рекомендуется паста следующего состава [4]: железисто-синеродистый калий (желтая кровяная соль) - 40...50%; древесный уголь - 34...44%; углекислый барий - 8%; маршалит (песок кварцевый искусственный) - 8%.

Эти компоненты предварительно измельчаются до дисперсности частиц 0,25мм, тщательно перемешивают, затем в полученный порошок добавляется связка – гидролизованный этилсиликатный клей.

Осаждение железных покрытий осуществлялось из хлористых или сульфатных электролитов. Для образования исходной структуры электролитического железа пригодного для упрочнения использовали периодический ток, средняя плотность которого составляла 25...50А/м² [3]. При осаждении композиционных покрытий железо-карбид бора в хлористый электролит добавляли частицы карбида бора дисперсностью 1,3,7,14,21,28 мкм, которые поддерживались в электролите во взвешенном состоянии.

Следует отметить, что для осаждения железных покрытий, пригодных для последующего упрочнения, необходимо применять высококонцентрированные составы электролитов [1, 3, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

При электрохимико-термическом углеродоазотировании наибольшая толщина диффузионного слоя образуется

(при идентичных условиях упрочнения) при насыщении мягких (мокротвердость после электролиза не более 2,58 ГПа.), ненапряженных, крупнокристаллических покрытий с размером блоков мозаики более 38 нм. Такие покрытия содержат минимальное количество инородных включений (шлак, оксиды железа и др.) и дефектов кристаллического строения.

Установлено, что углеродоазотирование покрытий из этой пасты с нагревом ТВЧ до 950...1150⁰C способствует получению в течение 3,5 мин. диффузионных слоев толщиной 0,30...0,54 мм. Выдержка на изотерме выше 3,5 мин является нецелесообразной, так как за этот период паста истощается и после этого начинается процесс обезуглероживания и деазотирования поверхности.

После процесса насыщения в поверхностных слоях деталей содержатся 1,0...1,2% углерода и 0,2...0,3% азота. Структура углеродоазотированных и закаленных железных или железоникелевых покрытий состоит из карбонитридов железа, мартенсита и небольшого количества остаточного аустенита (Рис.1). Микротвердость упрочненных покрытий достигает 6,2...10,1 ГПа (HRC 60...68). После упрочнения резко возрастают эксплуатационные свойства наносимых покрытий. Так, износ углеродоазотированных железных и железоникелевых покрытий в 2,5...5,0 раз ниже, чем у стали 45, закаленной с нагревом ТВЧ и приближается к износостойкости цементированной стали 18ХГТ. Появляющееся в покрытиях в результате насыщения и закалки сжимающее внутреннее напряжение способствует повышению циклической и контактной прочности восстановленной детали. Контактная прочность углеродоазотированных железных и железоникелевых покрытий достигает 3,20...3,48 ГПа, что превышает на 50...65% контактную прочность цементированной стали 20Х. А циклическая прочность стали 45 с упрочненными покрытиями равна 480...510 МПа.



a)



b)

Рис.1. Исходная (а) и упрочненная (в) микроструктура электролитического железа.

При упрочнении более твердых железных покрытий скорость диффузии уменьшается на 30...35%, а после закалки в структуре появляется тростит, снижающий твердость и прочность насыщенных слоев (Рис.2). Причиной снижения диффузионной активности насыщающих элементов в покрытиях с высокой исходной твердостью является наличие в них трещин, повышенного содержания инородных включений и дефектов кристаллического строения, влияющих на диффузионные процессы. Содержание в железоникелевых покрытиях никеля, влияющего на

критические точки превращения аустенита, способствует увеличению прокаливаемости насыщенного осадка. Поэтому практически все железоникелевые осадки с содержанием 2-4% Ni пригодны для последующего электрохимико-термического упрочнения.

В результате нагрева покрытий и пограничной зоны основы происходит перекристаллизация пограничных зерен и диффузия легирующих элементов основы в покрытии, вследствие чего происходит сращивание покрытия с основой и существенное увеличение прочности сцепления (Рис.1 и Рис.2).



a)



b)

Рис.2. Исходная (а) и упрочненная(в) структура железных трещиноватых покрытий.

Был изучен способ борирования гальванического железа с нагревом ТВЧ из пасты состава: карбид бора – 87%; древесный уголь – 10%; фтористый натрий – 3%. В качестве связки использовался также гидролизованный этилсиликатный клей. Термообработка при $900\ldots950^{\circ}\text{C}$ способствует формированию за $5,0\ldots5,5$ мин. диффузионного слоя толщиной $0,020\ldots0,025$ мм, состоящего только из бориров FeB и Fe_2B с микротвердостью $(13,2\ldots15,6)$ ГПа. Повышение температуры обработки до $1100\ldots1150^{\circ}\text{C}$ увеличивает толщину диффузионного слоя и способствуют образованию в течении 5 минут диффузионных слоёв толщиной $0,23\ldots0,28$ мм.

Фазовый состав упрочненных слоев представлен борирами FeB и Fe_2B , бороцементитом, карбидом железа и эвтектикой $\text{Fe}-\text{B}-\text{C}$. Под бороцементитированным слоем находится зона ($0,05\ldots0,07$ мм), состоящая только из углерода. Микротвердость таких покрытий равна $8,2\ldots11,8$ ГПа.



a)

Весьма перспективным является метод упрочнения термообработкой композиционных гальванических покрытий, заключающийся в том, что при нагреве композиции в пределах $900\ldots1200^{\circ}\text{C}$ вторичная фаза покрытия разлагается и диффундирует в матрицу, формируя с ней высокотвердые и высокоизносостойкие структурные соединения. В качестве вторичной фазы могут применяться микропорошки дисперсностью $1\ldots40$ мкм как отдельных элементов (графит, аморфный бор и др.), так и более сложных соединений (карбид или нитрид бора, карбид кремния, карбид железа и др.). Содержание этих частиц может составлять до 20% (по весу) от всей композиции (рис.3). Так как расстояние между частицами составляет единицы или десятки микрон, то продолжительность термообработки до полного их разложения и выравнивания концентрации в матрице составляет не более $2,0\ldots2,5$ мин. При этом толщина полученного упрочненного слоя равна толщине нанесенного покрытия [4].



b)

Рис.3. Исходная структура композиции железо-карбид бора с различными размерами вторичной фазы.

Для ускорения разложения вторичной фазы и сокращения общей продолжительности нагрева рекомендуется применять быстрый электронагрев со скоростью при выходе на режим не менее $20^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Композиции железо-карбид бора

после термообработки при температуре 1150°C и охлаждения на воздухе представлен боридами FeB и Fe_2B , карбидом железа, карбоборидом $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ и эвтектикой $\text{Fe}-\text{B}-\text{C}$ (Рис.4).

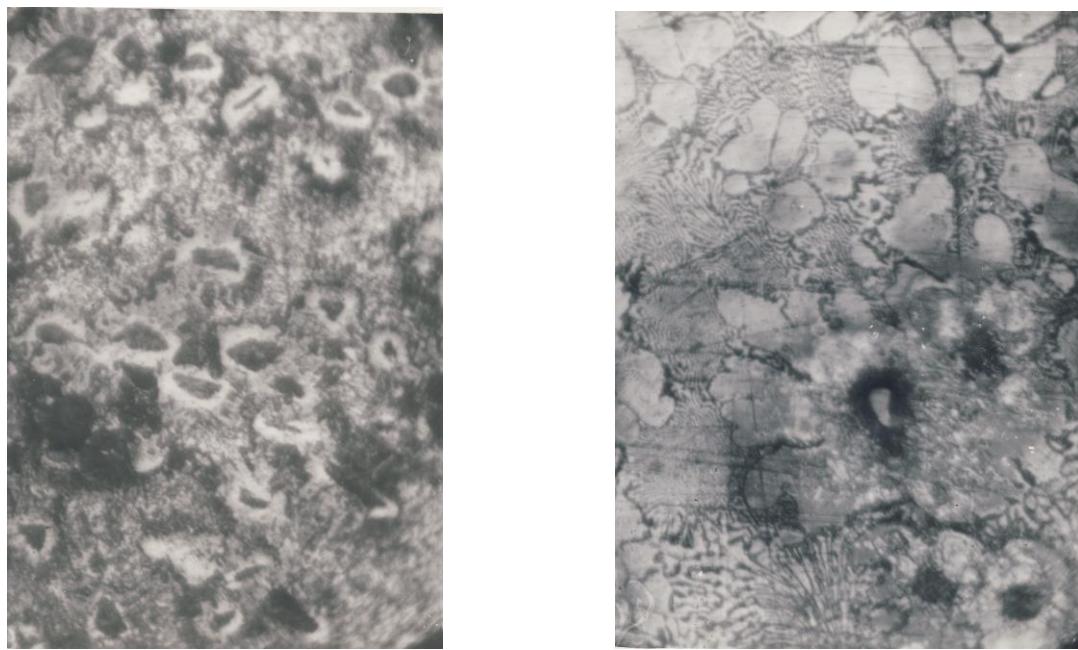


Рис.4. Структура термообработанной композиции железо-карбид бора.

Соотношение между указанными структурными составляющими, определяющими микротвердость покрытия, находится в зависимости от содержания в матрице вторичной фазы. Так, при наличии в покрытиях 6...7% B_4C в структуре больше находится FeB и $Fe_{23}(C,B)_6$. Микротвердость покрытий равна 8,5...11,0 ГПа.

Такие покрытия обладают большей вязкостью, чем другие упрочненные композиции. С увеличением содержания вторичной фазы до 15...20% количество вышеуказанных структурных составляющих повышается, а из боридных фаз увеличивается формирование борида типа Fe_2B . Микротвердость покрытия повышается до 11,5...16,0 ГПа. Образование структурных составляющих придает термообработанной композиции высокую стойкость против износа и коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Для углеродазотирования гальванических железных покрытий наиболее пригодна паста следующего состава: желтая кровяная соль – 50%, древесный уголь – 34%, углекислый барий и марша лит – по 8%, компоненты которые связаны

этилсиликатным клеем. Выявлено, что лучше всего упрочняются покрытия с исходным размером блоков мозаики более 38 нм.

2. Термическая обработка с нагревом ТВЧ композиции железо-карбидбора способствует растворению вторичной фазы композиционных гальванических покрытий с образованием химических соединений, имеющих высокую твердость, контактную прочность и износостойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрая, В.И. Разработка технологии восстановления деталей машин железнением с последующим электрохимико-термическим упрочнением. Диссертация на соиск. уч. ст.канд. наук, Кишинев,1984.
2. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов /И. Н. Кидин и др.-М.: Металлургия. 1978. 320 с.
3. Петров, Ю.Н.; Косов, В.П.; Стратулат, М.П. Ремонт автотракторных деталей гальваническими покрытиями: Карта молдовеняскэ, 1976. 151 с.
4. Sclifos, S.; Dobrea V. Influența prelucrării termice a componitelor galvanice de fier asupra rezistenței la oboseală și la

temperaturi ridicate ale pieselor recondiționate. Lucrări științifice Vol. 28. Realizări și perspective în menenanța tehnicii agricole. Chișinău. 2011. P. 228-234.

5. Popescu, V.; Voinescu D. Încălzirea plasmo-electrolitică și utilizarea ei în

agricultură. Tezele celei de-a 57-a conferință științifică, UASMB. Chișinău. 2004. P. 179.

6. Шадричев, В.А. Основы выбора рационального способа восстановления автомобильных деталей металлопокрытиями. М-Л.: Машгиз. 1962. 296 с.

CZU: 621.357:620.178.162

IMPROVEMENT OF PROPERTIES OF RESTORED MACHINE PARTS USING ELECTROCHEMICAL AND THERMAL TREATMENT

Dobrea V., Popescu V.
(State Agrarian University of Moldova)

The present paper contains an analysis of the process of galvanic iron hardening during the diffusion of carbon and nitrogen special pasta (nitrocimentation), deposited on the restored surface which is latter heated by high frequency currents to a temperature of 950...1100 °C with. We have also analysed the process of galvanic metal composition - boron calcium carbide when heated by high frequency currents. High mechanical properties are obtained in galvanic iron as a result of boron calcium carbide particle resolution and diffusion of its components.

Prezentat la redacție la 17 ianuarie 2012

FACTORII DECISIVI ÎN CREAREA NEOMOGENITĂȚILOR IONOSFERICE INITIATE DE PROCESE SEISMICE

Plohotniuc E., Borisova I., Botnariuc S., Tîganaș I.
 (Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți, Republica Moldova)

În această lucrare sînt descrise mecanismele decisive care inițiază formarea neomogenităților ionosferice înainte și după declanșarea cutremurului și sînt prezentate date experimentale, obținute prin sondare verticală a ionosferei modificate de procesul seismic din Mexic (5 mai 2011).

INTRODUCERE

Procesele seismice sau procesele de deformare ale litosferei generează un set de anomalii ale cîmpurilor geofizice. Raza de acțiune a proceselor de deformare se estimează ca $R \sim \exp(M)$, unde M – magnitudinea cutremurului ($R \sim 500\text{km}$ pentru seisme cu $M \sim 5$) [1, 2].

Structura anomaliei în litosferă, generată de procese seismice, este neuniformă, ocupă un volum $\sim 10^6 \text{ km}^3$ și, practic, nu poate fi înregistrată. Din această cauză majoritatea cercetărilor sînt dedicate fenomenelor inițiate de procese seismice care au loc în atmosferă, inclusiv în ionosferă în stratul E (altitudinea 100-130 km) și stratul F (altitudinea 200-350 km). În prezent, apariția neomogenităților ionosferice în procesul pregătirii și după declanșarea cutremurului este demonstrată în multe lucrări [1 - 4]. Conform datelor statistice din lucrarea [3], probabilitatea apariției neomogenităților ionosferice cu 5 zile înainte de cutremur poate atinge valoarea de 73,8% pentru cutremure cu $M \sim 5$, valoarea de 95% pentru cutremure cu $M \sim 5,5$ și valoarea de 100% pentru cutremure cu $M \sim 6$.

După declanșarea cutremurului au fost înregistrate neomogenități ionosferice și pentru cutremure cu magnitudinea $M \sim 3$ [1]. Evident că mecanismele formării neomogenităților ionosferice pînă și după declanșarea cutremurului sînt diferite.

În continuare sînt prezentate mecanismele decisive care inițiază formarea neomogenităților ionosferice înainte și după declanșarea cutremurului.

PERIOADA PREGĂTIRII CUTREMURULUI

În prezent sînt cunoscute mai multe mecanisme fizice ale interacțiunii litosferă-troposferă-ionosferă în perioada pregătirii cutremurului. Cel mai adevarat model, care poate explica majoritatea datelor experimentale despre starea ionosferei în perioada pregătirii cutremurilor, obținute cu ajutorul instalațiilor plasate pe suprafața Pămîntului sau pe sateliți, poate fi considerat modelul electrodinamic [5, 6]. Conform acestui model, schimbarea parametrilor troposferei este cauzată de transportul vertical turbulent al gazelor litosferice (CO_2 , CH_4 și omologii săi) și a substanțelor radioactive (în special radonul) care se emană în perioada pregătirii cutremurului în zonele rupturilor plăcilor tectonice.

Particulele alfa, cu o energie de 5,49 MeV emise de radon, ionizează moleculele de aer. Ionii nou formați intră în reacții plasmochimice și formează compuși noi. Ultimii compuși devin centre finite pentru condensarea vaporilor de apă din troposferă. Condensarea (sau mai precis, atașarea moleculelor de apă la ioni) face ca ionii să devină stabili și reduce semnificativ rata de recombinare.

Moleculele de apă, atașate la ioni, trec din stare liberă în stare legată. Acest proces este însoțit de eliberarea în mediul înconjurător al căldurii latente de vaporizare, care este o constantă fizică ($Q = 40,683 \text{ kJ/mol}$). Eliberarea de energie în atmosferă conduce la creșterea temperaturii ($\Delta T \approx 3...5^\circ\text{C}$ [1]).

Această creștere a temperaturii stratului de aer deasupra rupturilor tectonice active poate servi drept semnal al inițierii procesului seismic.

În Fig. 1 sînt prezentate schema rupturilor plăcilor tectonice și un exemplu de înregistrare a anomaliei termice înainte de cutremurul devastator cu $M=7,9$ care a avut loc pe data de 26 ianuarie 2001 în India, regiunea Gujarat [7]. După cum se poate vedea din Fig. 1, anomalialele termice reproduc cu mare precizie configurația rupturilor plăcilor tectonice.

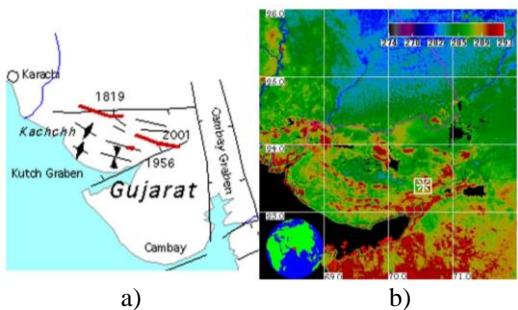


Fig. 1. Schema rupturilor plăcilor tectonice din regiunea Gujarat, India (a) și harta anomaliei termice înregistrate cu ajutorul dispozitivului MODIS, instalat pe satelitul AQUA (b).

Cresterea concentrației de radon din aer este foarte mică (vezi Fig. 2) însă eficiența energetică a procesului de ionizare este $> 10^8$.

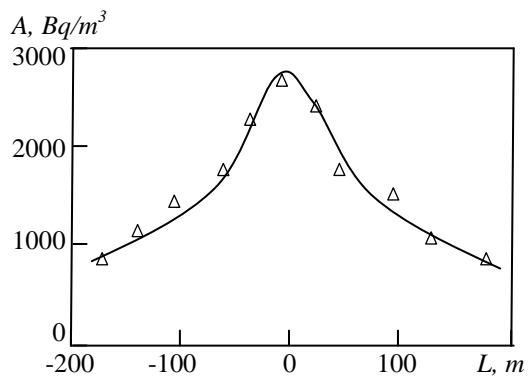


Fig. 2. Activitatea radioactivă a radonului în direcție perpendiculară la ruptura dintre plăcile tectonice.

În apropiere de suprafața pămîntului ($H \approx 100...200m$) anomaliiile termice au o structură liniară, determinată de structura rupturilor plăcilor tectonice. În rezultatul apariției gradienților orizontali ai temperaturii și presiunii se inițiază un proces turbulent care formează un torrent vertical al aerului. Acest efect duce la formarea unei anomalii termice

la altitudinea $H \approx 10...12km$ cu surplus de ioni. Grosimea acestei anomalii poate varia în timpul zilei în intervalul $\Delta H \approx 100...3000m$ și poate acoperi o suprafață de sute de km^2 . Cîmpul electric al acestei anomalii inițiază apariția neomogenităților ionosferice în procesul pregătirii cutremurului.

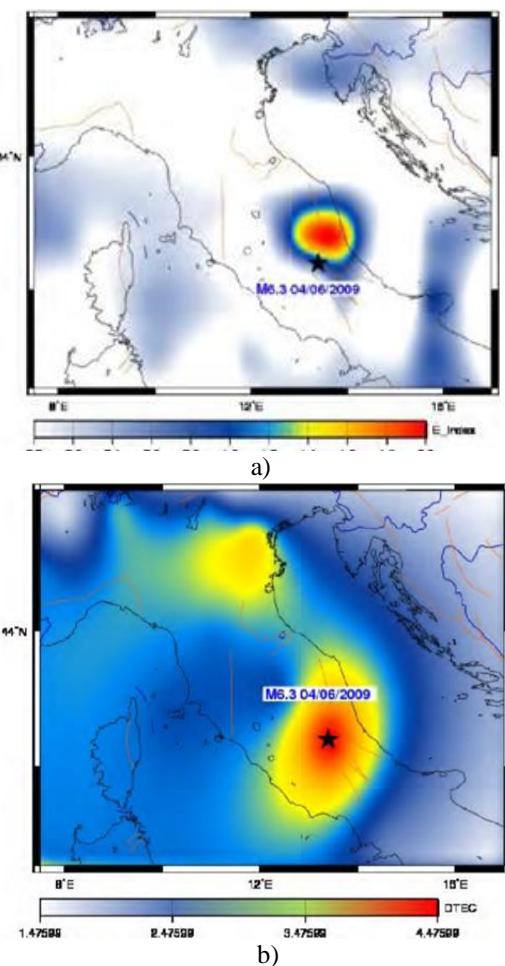


Fig. 3. Anomalie termică (a) și neomogenitățile ionosferice ale concentrației electronilor (b) în perioada pregătirii cutremurului din 6 aprilie 2009 în L'Aquila (Italia).

Legătura dintre anomalia termică și apariția neomogenităților termice (vezi Fig. 3) a fost depistată pentru prima dată cu ajutorul sateliților pentru cutremurul care a avut loc pe data de 6 aprilie 2009 lîngă orașul L'Aquila (Italia). Cutremurul a avut loc la ora locală 3:32 (1:32 GMT) la adâncimea 10 km cu epicentrul 42.423°N , 13.395°E . Intensitatea cutremurului a fost de 6,3.

În perioada de pregătire a cutremurului, în stratul D al ionosferei au fost depistate următoarele efecte: mișcarea sarcinilor electrice care inițiază generarea oscilațiilor magnetohidrodinamice, ce se propagă la

distanțe mai mari ca dimensiunile sursei cu o viteză ≥ 500 km/s; schimbarea concentrației electronilor; mărirea spectrului de deplasare doppler a frecvenței.

În stratul *E* a fost depistată mărirea densității și a temperaturii plasmei. Acest efect duce la apariția stratului *E* – sporadic și creșterea frecvenței critice.

În stratul *F* deasupra epicentrelor cutremurelor, a fost înregistrată micșorarea concentrației electronilor, apariția instabilității Rayleigh – Taylor și mărirea gradientului concentrației sarcinilor.

PERIOADA DECLANȘĂRII CUTREMURULUI

Învelișul extern rigid al Pământului este format din cincisprezece plăci tectonice mobile, de 60-100 km grosime, pe unele dintre care se află și continentele. Aceste plăci litosferice “plutesc” pe astenosferă, stratul de suprafață semitopit al mantalei Pământului, și sub acțiunea curenților de convecție din mantie se deplasează extrem de lent, cu o viteză de până la 12 cm pe an. Unele plăci se împing reciproc, iar în anumite locuri o placă alunecă și coboară sub o altă placă, penetrând la adâncimi cu temperaturi și presiuni înalte unde se topește consumându-se. Altele se îndepărtează una de alta, spațiul dintre ele fiind completat cu magmă solidificată, care ulterior formează crusta nouă. Unele blocuri imense de crustă terestră alunecă unul față de altul.

La marginile dintre plăci mișcarea este frânată de forța de frecare dintre ele, astfel că în aceste locuri se acumulează tensiuni enorme. Atunci când rocile care intră în contact se rup sau alunecă brusc, se produce o degajare sub formă de unde seismice, electromagnetice și acustico-gravitaționale a energiei acumulate, adică se produce cutremurul propriu-zis. Intensitatea acestuia depinde de suprafața de rupere, de adâncimea la care se produce și de natura rocilor. Concomitent are loc intensificarea emisiei gazelor litosferice (CO_2 , CH_4 și omologii săi) și a substanțelor radioactive.

Efectele ionosferice ce apar în perioada după producerea cutremurului pot fi împărțite în efecte de trei tipuri:

1. Primul tip de efecte se bazează pe mecanismul transformării undelor seismice în unde acustice cu o perioadă mare la frontieră dintre scoarța terestră și atmosferă. Aceste unde se propagă de jos în sus și se manifestă odată cu deplasarea în timp pe dopplerograme. Astfel de efecte se manifestă în ionosferă peste o perioadă de timp de $T=9\ldots 12$ minute după producerea cutremurului. În acest interval de timp unda acustică are posibilitatea să parcurgă $160\ldots 220$ km.

2. Al doilea tip de excitații ionosferice sunt observate în ionosferă peste un timp de aproximativ $35\ldots 37$ minute după momentul producerii cutremurului. Perioada de timp în care se produc aceste excitații este egală $10\div 15$ minute. Mecanismul fizic al acestor tipuri de excitații este: transformarea undei acustice, apărută în urma cutremurului, la înălțimea de ~ 200 km deasupra epicentrului cutremurului, într-o undă plasmo-acustică, care apoi se propagă orizontal în stratul *F2*. Conform datelor experimentale primite în [8], componenta orizontală a vitezei de propagare în stratul *F2*, a undei plasmo-acustice este de $V_o = 1,6\div 1,8$ km/s.

3. Al treilea tip de efecte ce apar în ionosferă în urma cutremurelor sunt legate de micșorarea sincronică a frecvenței critice a stratului *F2* și a înălțimii reale a acestui strat (h'_{F2}). Acest efect se observă peste o perioadă de $55\ldots 120$ minute după producerea cutremurului. Viteza de fază a excitațiilor în stratul *F2* este orientată în jos și este egală cu aproximativ $0,4\ldots 0,8$ km/s [8-10].

În stratul *D* are loc generarea undei ionosonore și magnetosonore de către undele acustice. Între ioni și componentelete neutre ale ionosferei există un contact „mecanic” strîns din cauza egalității maselor. Pînă la înălțimea $120\ldots 130$ km ionii nu sunt încă magnetizați, dar în același timp electronii sunt total magnetizați. La acest nivel apar condiții a mișcării în diferite direcții a ionilor și electronilor în interiorul undei, ceea ce duce la apariția forțelor elastice de natură electrică, adică se creează condiții pentru apariția undei ionosonore.

La înălțimea de aproximativ 130 km presiunea magnetică este de ordinul presiunii gazului kinetic și în această regiune este

posibil trecerea din unda sonoră în magneto-sonoră. Unda magneto-sonoră poate fără atenuare să se propage la înălțimile stratului *F* și chiar să ajungă în magnetosferă. Refracția undei magneto-sonore poate fi canalizată în regiunea *F* și să parcurgă distanțe mari cu viteza 20...40 km/s [11, 12].

În stratul *E*, după producerea cutremurului, are loc formarea structurilor de dimensiuni mici ce provoacă radio-imprăștierea. La începutul anilor '60, Birfeld și Tarantev au observat efecte acustice în radio-reflecție. De exemplu după cutremurul din Cili (22 mai 1960), au fost înregistrate radio-reflecții aurorale. Astfel de efecte, mai tîrziu, au fost înregistrate și în urma altor cutremure. Mecanismul apariției lor constă în următoarele: undă acustică în regiunea *E* se transformă într-o undă de forma dinților de ferestrău cuasiliniari; pentru frontul abrupt a acestei unde apare instabilitatea gradient-derivă a sunetului ionic; aceasta este o undă lungă (zeci de metri) ce se propagă de-a lungul frontului sonor; perpendicular acestei unde există un cîmp electric slab ce duce la apariția unei *m*-unde scurte care poate fi ușor înregistrată de receptoarele ce funcționează în intervalul de pe frecvențe 70...150 MHz [11, 13].

În afară de aceasta, în stratul *E*, are loc excitarea oscilațiilor de perioade scurte ale cîmpului electromagnetic al pămîntului de către undele acustice. Mișcarea în diferite direcții a electronilor și ionilor în interiorul undei acustice la nivelul regiunii *E* duce la excitarea oscilațiilor de perioade scurte ale cîmpului electromagnetic al pămîntului. Pentru prima dată acest efect a fost înregistrat în 1976 în Tixi, unde se făceau experimente la înregistrarea infrasunetului și a oscilațiilor de perioade scurte [11, 14].

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI CONCLUZII

Pentru înregistrarea și cercetarea efectelor ionosferice se utilizează întregul arsenal de metode contemporane radiofizice: sondarea prin impuls și sondarea cu semnale modulate liniar în frecvență în diapazonul 1...60 MHz; metoda undelor de probă, utilizată pentru măsurarea amplitudei, fazei și

spectrelor semnalelor reflectate; metoda radiopulsării semnalelor sateliților artificiali ai pămîntului și a radiosurselor discrete în diapazonul 100...300 MHz.

În această lucrare sînt prezentate dependențele frecvențelor critice ale stratului ionosferic *E* de timp, obținute din ionogramale sondării verticale a ionosferei.

În Fig. 4 sînt prezentate variațiile frecvențelor critice ale stratului ionosferic *E_s* pentru 8 zile (01.05.2011-08.05.2011), înregistrate de stațiile ionosferice de sondare verticală din SUA: Eglint (EG931, 30.50N 273.59E, 1950 km de la epicentru), Boulder (BC840, 40.00N 254.70E, 2653 km de la epicentru), Wallops (WP937, 37.90N 284.50E, 3248 km de la epicentru) și Millstone Hill (MHJ45, 42.60N 288.50E, 3843 km de la epicentru). Pentru a obține graficele din Fig. 4 au fost prelucrate peste 9200 de ionograme.

Excitațiile ionosferei au fost inițiate de cutremurul din Mexic (5 mai 2011).

Epicentrul cutremurului – (16.86N 98.59W); magnitudinea cutremurului – *M*=5,7; adîncimea – *h*=30 km; ora – 13:24:09 UT este indicată în Fig. 4 prin săgeată. Indicii geomagnetici A și K la latitudini medii pentru perioada 01.05.2011-08.05.2011 nu au depășit mărimile *A* ≤ 14, iar *K* ≤ 4 (vezi http://www.swpc.noaa.gov/ftpdir/indices/old_indices/2011_DGD.txt).

În baza rezultatelor prezentate în Fig. 4 se pot formula următoarele concluzii:

- cu 56-48 de ore înainte de cutremur apare stratul *E_s* care se menține un timp mai îndelungat;

- în stratul *E_s* al ionosferei apar variații cuasiperiodice intensive ale neomogenităților de plasmă;

- neomogenitățile ionosferice de plasmă duc la majorarea frecvențelor critice de 2-3 ori;

- fenomenul generării variaților cuasiperiodice ale neomogenităților de plasmă inițiat de procesul seismic se observă mai bine pentru stațiile ionosferice plasate mai aproape de epicentrul seismului;

- în cazul dat fenomenul apariției neomogenităților ionosferice a fost depistat la o distanță de 3843 km de epicentru.

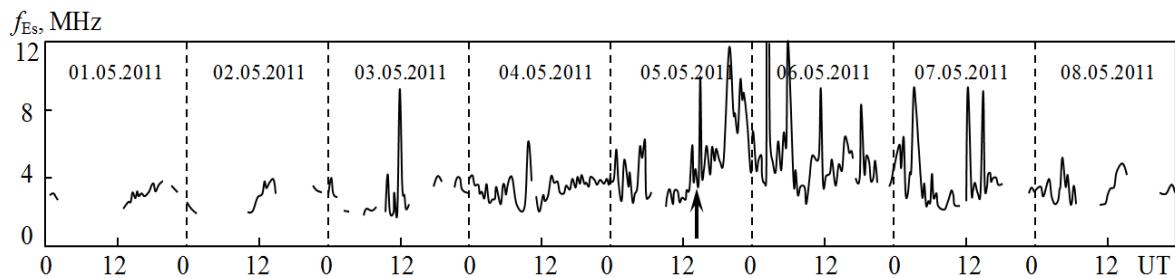


Fig. 4a. Variațiile frecvențelor critice ale stratului ionosferic E_s , înregistrate de stația ionosferică de sondare verticală din Eglin (EG931, 30.50N 273.59E, 1950 km de la epicentru).

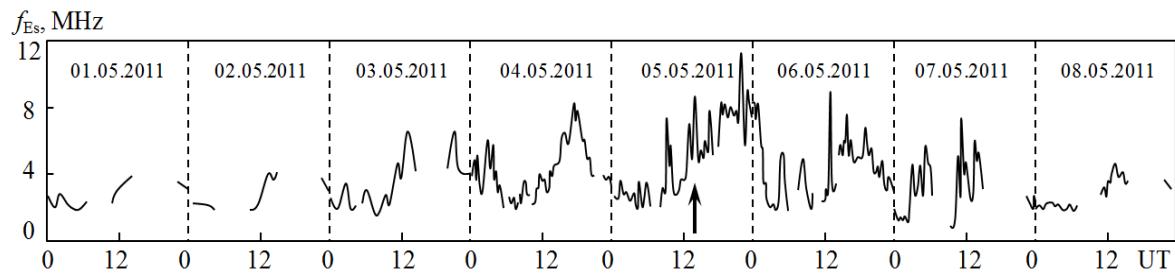


Fig. 4b. Variațiile frecvențelor critice ale stratului ionosferic E_s , înregistrate de stația ionosferică de sondare verticală din Boulder (BC840, 40.00N 254.70E, 2653 km de la epicentru).

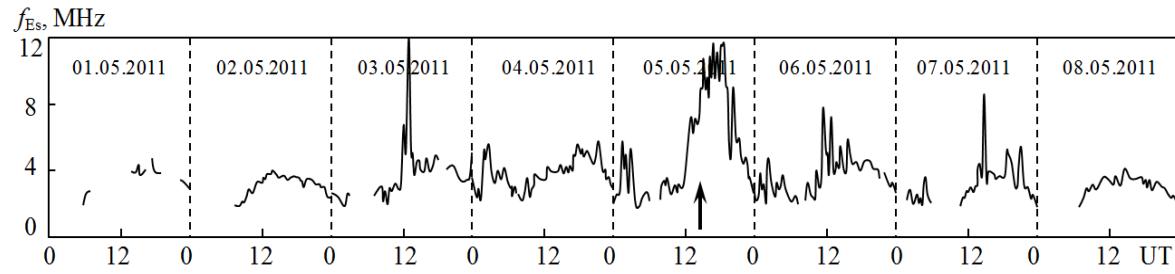


Fig. 4c. Variațiile frecvențelor critice ale stratului ionosferic E_s , înregistrate de stația ionosferică de sondare verticală din Wallops (WP937, 37.90N 284.50E, 3248 km de la epicentru).

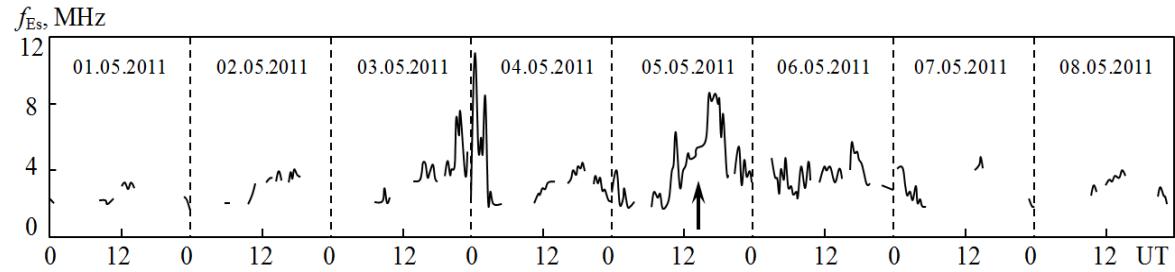


Fig. 4d. Variațiile frecvențelor critice ale stratului ionosferic E_s , înregistrate de stația ionosferică de sondare verticală din Millstone Hill (MHJ45, 42.60N 288.50E, 3843 km de la epicentru).

BIBLIOGRAFIE

1. Гохберг, М.Б.; Шалимов, С.Л. Воздействие землетрясений и взрывов на ионосферу. – М.: Наука. 2008. 296 с.
2. Добровольский, И.П. Теория подготовки сильного тектонического землетрясения. Изв. РАН. Физика Земли. 1992. № 6. С. 31.
3. Chen Y. I., Chu J. Y., Liu Y. J., Pulinets S. A., Statistical study of ionospheric precursors of strong earthquakes at Taiwan area, Proceedings of XXVIth General Assembly URSI. University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada. August 13-21, 1999. GH1.7. 1999. P. 745.
4. Пулинец, С.А.; Боярчук, К.А.; Ломоносов, А.М.; Хегай, В.В.; Лью, Й.Е. Ионосферные предвестники земле-

трясений: предварительный анализ критических частот foF2 на наземной станции вертикального зондирования ионосферы Чунг-Ли (остров Тайвань), Геомагнетизм и аэрономия. 2002, 42, № 4, С. 508-513.

5. Pulinets, S.A.; Alekseev, V.A.; Legen'ka, A.D.; Khegai, V.V. Radon and metallic aerosols emanation before strong earthquakes and their role in atmosphere and ionosphere modification, Adv. Space Res., 20, N11, 1997, P. 2173-2176.

6. Сорокин, В.М.; Чмырев, В.М. Электродинамическая модель ионосферных предвестников землетрясений и некоторых видов катастроф. Геомагнетизм и аэрономия. 2002. Т. 42. № 6. С.821-830.

7. Ouzounov, D.; Freund, F. Mid-infrared emission prior to strong earthquakes analyzed by remote sensing data. Advances in space research. 2004. 33. P. 268-273.

8. Егоров, Д. А. Эффекты сильных землетрясений в ионосфере земли. Геомагнетизм и аэрономия. 1990. №4. С. 680-682.

9. Никитин, М. А.; Кащенко, Н. М. Нестационарное ионообразование в нижней ионосфере при действии

гравитационных волн. Геомагнетизм и аэрономия. 1977. Т. XVII. №4. С. 649-654.

10. Горбачев, Л. П.; Лазарев, В. М. О влиянии силы тяжести на генерацию геомагнитных возмущений акустических импульсами. Геомагнетизм и аэрономия. 1979. Т. XIX. № 1. С. 114-119.

11. Пономарёв, Е. А.; Ерущенко, А. И. Инфразвуковые волны в атмосфере земли (Обзор). Известия высших учебных заведений. Радиофизика. 1977. Т. XX. № 12. С. 1773-1789.

12. Плоткин, В. В.; Израйлева, Н. И. Резонансное рассеяние радиоволн при акустическом возмущении ионосферы. Известия высших учебных заведений "Радиофизика". 1987. Т. XXX. № 5. С. 578-584.

13. Перцев, Н. Н.; Шалимов, С. Л. Генерация атмосферных гравитационных волн в сейсмически активном регионе и их влияние на ионосферу. Геомагнетизм и аэрономия. 1996. Т. 36. № 2. С. 111-118.

14. Павлов, И.А. Акустический импульс над эпицентром землетрясения. Геомагнетизм и аэрономия. 1986. Т. XXVI. № 5. С. 807-815.

CZU: 621.391

DECISIVE FACTORS IN CREATING IONOSPHERIC NONHOMOGENEITIES INITIATED BY SEISMIC PROCESSES

Plohotniuc E., Borisova I., Botnariuc S., Țiganaș I.
(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The present paper is devoted to the description of the decisive mechanisms that initiate the formation of ionospheric nonhomogeneities before and after the onset of the earthquake. It contains experimental data obtained by ionosphere vertical sounding and modified by the earthquake in Mexico (May 5, 2011).

Prezentat la redacție la 9 februarie 2012

**PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE PROBELOR METALICE SUPUSE
ACOPERIRII PRIN METODA SCÂNTEIEI ELECTRICE
ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURI 78...700 K**

Cheptea V., Băncilă S.

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

Sunt prezentate rezultate experimentale despre dependența capacității termice specifice de temperatură, de timpul specific de aliniere (t) și de energia (W) impulsului descărcării electrice pentru probe din cupru aliate cu argint, din oțel-3 și din titan acoperite cu crom. Se arată că, la temperaturi $T > \theta_D$, prezența impurităților și neomogenităților, care apar în procesul acoperirii prin scânteie în probele cercetate, modifică amplitudinea și frecvența oscilațiilor atomilor în jurul pozițiilor de echilibru, prin urmare, modifică și energia, fapt ce evidențiază caracterul anarmonic al lor.

INTRODUCERE

Transformările de fază și structurale care au loc în straturile de suprafață ale probelor metalice aliate prin scânteie [1, 2] și defectele de volum (aglomerări de impurități și de neomogenități) vor influența mult asupra proprietăților fizice ale probelor, în particular asupra proprietăților lor termice. Studierea acestor proprietăți ar da posibilitatea de a prognoza caracteristicile fizice ale straturilor de suprafață. În acest scop s-a cercetat dependența de temperatură a capacității termice specifice a probelor din cupru aliate cu argint, a probelor din oțel-3 și din titan aliate cu crom. Măsurările s-au efectuat într-un interval relativ larg de temperaturi, începând cu temperatura azotului lichid ($78\div700$) K ; $k=T/T_0 \geq 10$, unde T_0 și T – respective, temperatura inițială și finală a intervalului cercetat. La temperaturi joase parametrii termici sunt foarte sensibili la prezența neomogenităților, a impurităților și a defectelor structurale. La aceste temperaturi parcursul liber al fononilor se mărește și interacțiunea fonon – fonon este comparabilă cu interacțiunea fonon – electron.

Cercetările la temperaturi joase permit aprecierea contribuției interacțiunii fonon-fonon, electron-fonon, electron-electron [3, 4], precum și a contribuției împrăștierii electro-nilor și fononilor cauzată de neomogenitățile și impuritățile din straturile de suprafață asupra mecanismului transportului de căldură [5].

METODICA EXPERIMENTULUI

1. Capacitatea termică specifică s-a măsurat utilizând metoda calorimetrelui adiabatic, realizată într-o nouă variantă cu aparatul *IT - c - 400* [6]. În varianta propusă, pentru determinarea capacității termice specific, este suficient să măsura un singur parametru – diferența dintre intervalele de timp în care are loc stabilirea echilibrului termic în probă și în calorimetrul. Probele din cupru aliate cu Ag au forma unor cilindri cu diametrul $d = 15 mm$ și înălțimea $h = 10 mm$. S-au efectuat câte patru măsurări pentru fiecare probă în următoarea consecutivitate: capacitatea termică specifică a probei neacoperite, capacitatea termică a probei după ce s-a acoperit o suprafață frontală, apoi după ce a fost acoperită și a două suprafață frontală și în final s-a măsurat capacitatea termică după alierea suprafeței laterale a probei. Pentru măsurarea capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu Cr, a probelor din oțel-3 aliate cu oțel, a probelor din titan aliate cu Cr, s-a folosit metoda răciri [7, 8] și metoda calorimetrică [9, 10]. Aceste măsurări s-au efectuat în intervalul de temperaturi ($300\div700$) K . Probele au forma unui paraleiped ($4\times9\times30$) mm . Aceste metode au fost utilizate și pentru efectuarea unor măsurări de control. S-a observat o corelație bună între rezultatele măsurărilor capacității termice specifice a probelor obținute, utilizând metoda răciri și utilizând metoda calorimetrică la $T=300 K$ (Fig.1).

2. Pentru studierea dependenței capacității termice specifice de temperatură, de timpul specific de aliere (t) și de energia impulsului descărcării electrice (W) au fost folosite probe:

- din cupru ($c=395 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=390 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=1,8\cdot10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$; temperatura Debye $\theta_D=330 \text{ K}$) aliate cu argint ($c=234 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=420 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=1,5\cdot10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$; $\theta_D=225 \text{ K}$),
- din oțel -3 ($c=460 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=1,1\cdot10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$; $\theta_D=460 \text{ K}$), aliate cu crom ($c=440 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=45 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=19\cdot10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$; $\theta_D=402 \text{ K}$)
- din titan ($c=550 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=55\cdot10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$; $\theta_D=278 \text{ K}$) aliate cu crom ($c=440 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=45 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=19\cdot10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$; $\theta_D=402 \text{ K}$)
- din oțel ($c=460 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=1,1\cdot10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$; $\theta_D=460 \text{ K}$) aliate cu oțel; ($c=460 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$; $\lambda=46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; $\rho=1,1\cdot10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$; $\theta_D=460 \text{ K}$).

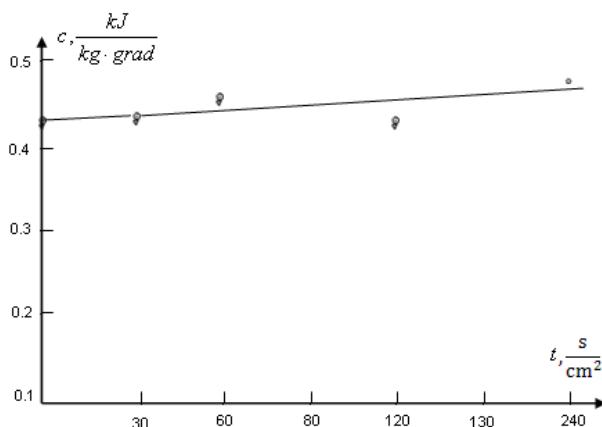


Fig. 1. Dependența capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom de timpul specific de aliere la $T = 300 \text{ K}$:

- - măsurări prin metoda calorimetrelui;
- - măsurări prin metoda răciri.

3. Alierea probelor prin metoda descărcării electrice prin scânteie s-a efectuat la instalația ЭФИ-46А cu electrod vibrator. Alierea s-a efectuat pentru diferite valori ale timpului specific de aliere (t). Pentru probele cercetate t variază în limitele $(30 \div 240) \text{ s}$ iar energia impulsului descărcării electrice W are valori $(0,1 \div 6) \text{ J}$.

REZULTATELE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

În Fig. 2 este prezentată dependența capacității termice specifice a probelor din cupru acoperite cu argint de temperatură T , pentru diferite valori ale timpului specific de acoperire t . Se observă că alierea prin scânteie duce la o creștere neînsemnată a capacității termice specifice de circa 5 %.

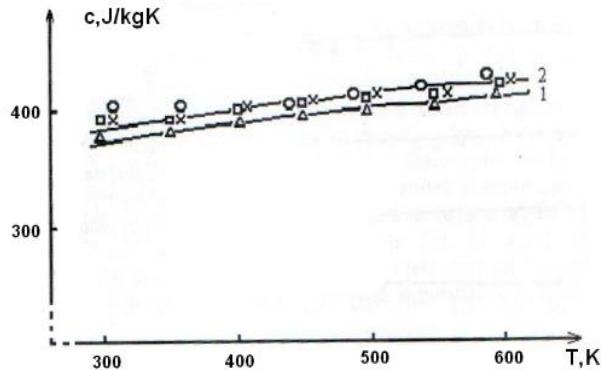


Fig. 2. Dependența capacității termice specifice a probelor din cupru aliate cu argint de temperatură la diferite valori ale timpului specific de acoperire t :

- Δ - probe neacoperite;
- * - $t = 30 \text{ s}/\text{cm}^2$;
- - $t = 60 \text{ s}/\text{cm}^2$;
- - $t = 120 \text{ s}/\text{cm}^2$.

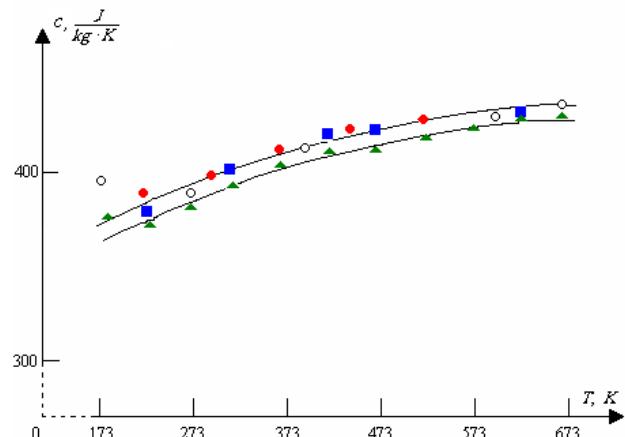


Fig. 3. Dependența de temperatură a capacității termice specifice a probelor din cupru aliate cu argint (sunt aliate diferite suprafețe ale probei):

- Δ - nicio suprafață nu este acoperită;
- - este acoperită una din bazele probei;
- - este acoperită suprafața laterală;
- - este acoperită suprafața laterală+una din bazele probei.

Această creștere poate fi explicată prin faptul că acoperirea prin scânteie este cauza unor modificări structurale și transformări de fază numai în straturile de suprafață ale probelor. Apariția fisurilor și neomogenităților

modifică energia potențială de interacțiune dintre particule. În același timp, capacitatea termică specifică nu depinde de faptul dacă sunt acoperite numai suprafațele frontale ale probei sau și suprafața laterală a ei (Fig. 3). Menționăm că experiențele ne dău informații mediate după toate direcțiile din probă, deoarece capacitatea termică specifică este o mărime scalară (o caracteristică volumerică). Dependența capacității termice specifice a metalelor de temperatură, în cadrul modelului electronilor liberi, poate fi exprimată prin relația [11]:

$$c = \gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5$$

La temperaturi joase termenul γT are un aport prioritar în mecanismul capacității termice față de ceilalți doi termeni [12, 13], adică în acest interval de temperaturi se poate considera $c = f(T)$ ca o dependență liniară și, cunoscând din experiență capacitatea termică specifică, se poate determina valoarea coeficientului γ :

$$\gamma = \frac{\pi^2 \cdot N \cdot k_B^2}{2\varepsilon_F} = \frac{\pi^2 \cdot N \cdot k_B^2}{mv_F^2}$$

unde N este concentrația electronilor. Pentru cupru obținem $\gamma = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}^2$. Valoarea coeficientului γ poate fi folosită pentru determinarea masei efective a electronilor:

$$m^* = \frac{\gamma \cdot \hbar^2}{k_B^2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{2/3} \left[\frac{1}{N} \right]^{1/3}$$

În cazul probelor din cupru aliate cu argint obținem:

$$\frac{m_{aliat}^*}{m_0} \approx 1,029$$

adică masa efectivă se mărește cu $\sim 3\%$.

Timpul specific de aliere (t) (timpul în care se acoperă prin metoda scânteiei electrice o unitate de suprafață) determină numărul de defecte ale rețelei cristaline (fisuri, pori), contribuie la intensificarea procesului de formare a diferitor compuși (azoturi, oxizi, etc.) și la modificarea componentelor de fază a straturilor de suprafață. Aceste schimbări care au loc în straturi de suprafață sunt cauza

modificării capacității termice specifice a probei prelucrate. Această concluzie este confirmată de rezultatele expuse în Fig. 4 și Fig. 5, unde sunt prezentate dependența de temperatură și de timpul specific de aliere a capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom.

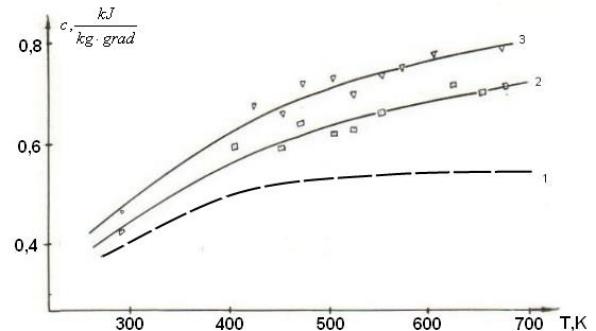


Fig. 4. Dependența de temperatură a capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom:

- 1 - probă neacoperită;
- 2 - probă acoperită, $t=120 \text{ s/cm}^2$;
- 3 - probă acoperită, $t=240 \text{ s/cm}^2$.

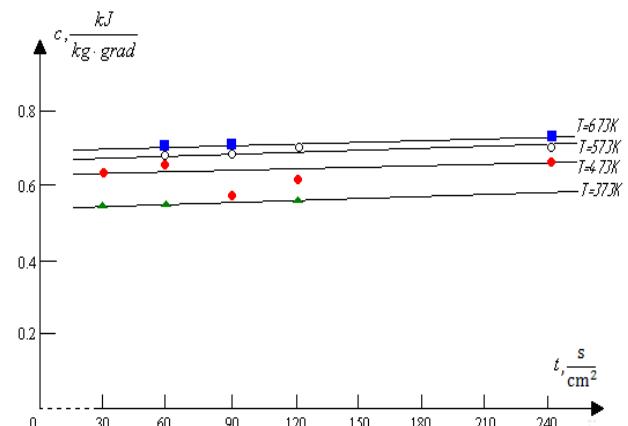


Fig. 5. Dependența capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom de timpul specific de aliere pentru diferite temperaturi (energia impulsului electric $W=0,9 \text{ J}$).

Se observă, de exemplu, că la temperatura $T = 673 \text{ K}$ variația raportului $\Delta t/t$ cu 50% duce la variația capacității termice specifice $\Delta c/c$ cu 10%. Mărirea capacității termice specifice cu mărirea timpului specific de aliere se observă și la probele din titan aliate cu crom (Fig. 6 și 7).

Mai mult ca atât, din Fig. 7 se observă că, pentru toate valorile timpului specific de aliere, capacitatea termică specifică la temperatura $T=673 \text{ K}$ este mai mică cu $\approx 10\%$ decât la $T=573 \text{ K}$.

Probabil, acest rezultat se datorează procesului de recristalizare a structurilor care s-au format în procesul alierii electrice prin scânteie, fapt ce poate duce la modificarea componentei electronice a capacității termice și la variația numărului de neomogenități, și, prin urmare, poate duce la mărirea aportului efectelor legate de anarmonicitatea oscilațiilor atomilor.

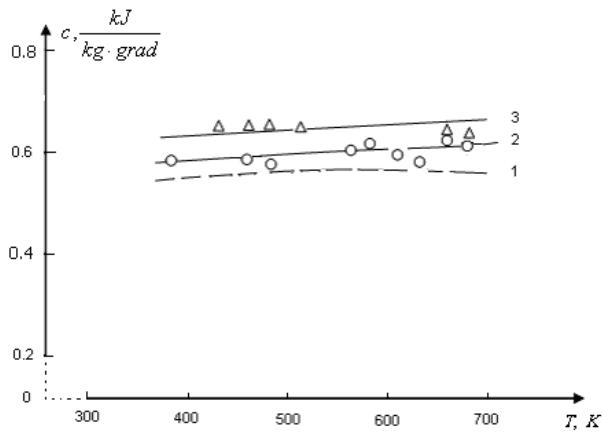


Fig. 6. Dependența de temperatură a capacității termice specifice a probelor din titan aliye cu crom ($W = 0,9J$):

- 1 - probă neacoperită;
- 2 - $\tau = 120 \text{ s/cm}^2$;
- 3 - $\tau = 240 \text{ s/cm}^2$.

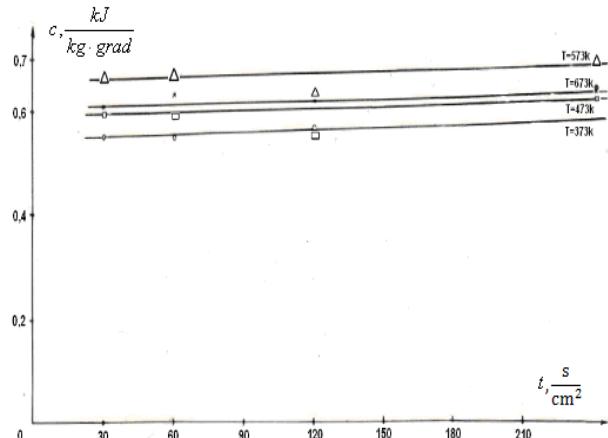


Fig. 7. Dependența capacității termice specifice a probelor din titan aliye cu crom de timpul specific de aliere (energia impulsului descărcării electrice $W = 0,9 \text{ J}$).

Având în vedere că, în intervalul de temperaturi ($573 \div 700$) K, micșorarea capacității termice specifice a probelor din titan aliye prin scânteie cu crom este de aceeași mărime ca și diferența dintre capacitățile termice specifice ale probelor din titan tehnic și din titan pur (Fig. 8), se poate afirma că în acest interval de temperaturi aportul electronilor de conducție în capacitatea termică

specifică a probelor din titan aliye cu crom este mic. Probele din titan cercetate au fost pregătite din titan tehnic care conține diferite impurități, a căror greutate atomică este mai mare decât a titanului pur [14, 15]. Capacitatea termică specifică a probelor din titan tehnic cercetate este cu $\approx 10\text{-}12\%$ mai mică decât a celor din titan pur (Fig. 8). Această diferență poate fi explicată atât datorită măririi masei molare, cât și schimbării structurii rețelei cristaline. Prezența impuritațiilor poate duce la modificarea amplitudinei și frecvenței oscilațiilor particulelor în jurul pozițiilor de echilibru, deci și a energiei oscilațiilor. Aceste modificări se datorează forțelor de interacționare dintre atomii impuri și atomii rețelei cristaline.

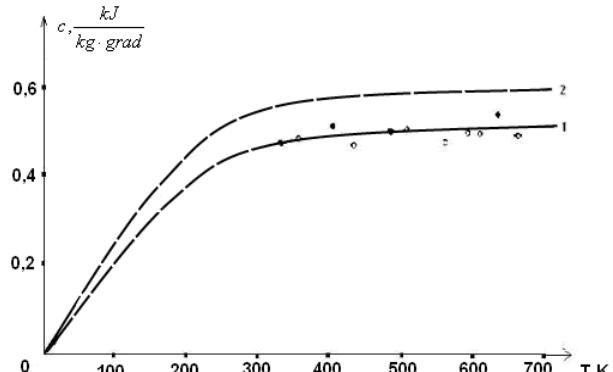


Fig. 8. Dependența capacității termice specifice a probelor din titan neacoperite de temperatură:

- 1 – rezultatele noastre;
- 2 – rezultatele lucrării [16].

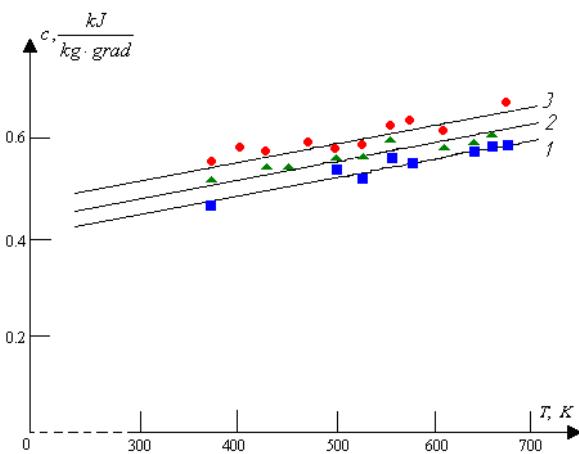


Fig. 9. Dependența capacității termice specifice a probelor din oțel aliye cu crom de temperatură pentru diferite energii ale impulsului descărcării electrice (timpul specific de aliere $t = 90 \text{ s/cm}^2$):

- 1 – energia impulsului electric $W = 6,5 \text{ J}$;
- 2 – $W = 0,9 \text{ J}$;
- 3 – $W = 0,15 \text{ J}$.

Dacă numai impuritățile sunt cauza acestei micșorări, atunci s-ar putea afirma că, în acest interval de temperaturi, anarmonicitatea oscilațiilor atomilor are un aport negativ în mecanismul capacității termice. Acest aport pentru probele din titan cercetate este de ordinul 10 %.

O influență evidentă asupra capacității termice specifice o are și energia impulsului descărcării electrice. Din Fig. 9 și Fig. 10 se observă că, la variația energiei impulsului în limitele (1÷6) J, capacitatea termică specifică a probelor din oțel variază cu aproksimativ 20 %, iar caracterul dependenței este, practic, același pentru întreg intervalul de temperaturi (300÷700) K.

Micșorarea capacității termice specifice la creșterea energiei impulsului descărcării electrice la probele din oțel acoperite cu crom are loc, probabil, datorită intensificării proceselor fizico-chimice în straturile de suprafață, care contribuie la mărirea numărului de neomogenități, a căror prezență, la temperaturi $T > \theta_D$, poate fi cauza anarmonicității oscilațiilor atomilor [4, 12-13]. Prezența termenilor anarmonici în expresia energiei potențiale de interacțiune dintre particule este cauza apariției unor corecții proporționale cu temperatura și, prin urmare, este cauza apariției unor noi ramuri în spectrul energetic al fonoilor. Aceste corecții, de obicei, au un aport negativ în mecanismul capacității termice [3, 13].

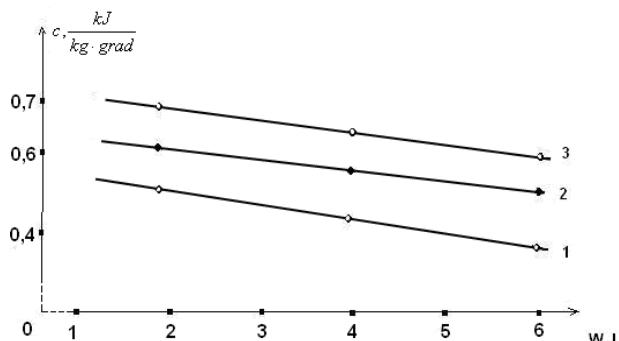


Fig. 10. Dependența capacității termice specifice a probelor din oțel acoperite cu crom de energia impulsului descărcării electrice pentru diferite temperaturi:

1 – T=373K; 2 – T=573K; 3 – T=673K

Această micșorare, probabil, are loc nu numai datorită măririi concentrației

neomogenităților, dar și datorită influenței procesului de recristalizare. Menționăm că, spre deosebire de titan, la probele din oțel aliata cu crom micșorarea capacității termice specifice are loc în tot intervalul de temperaturi (300÷700) K. Mai mult ca atât, micșorarea capacității termice specifice la oțel este mai evidentă decât la titan, atingând 20% la T=700 K. Această diferență ar putea fi explicată prin proprietățile elastice diferite ale oțelului și titanului.

CONCLUZII

Rezultatele experimentale referitoare la dependențele $c=f(T)$, $c=f(W)$, $c=f(t)$ arată că transformările de fază și structurale care au loc în straturile de suprafață în acest proces au o influență dominantă asupra proprietăților termofizice ale probelor din oțel și din titan supuse alierii prin scânteie cu crom și ale probelor din cupru aliata cu argint. Mărirea energiei impulsului electric (W) contribue la mărirea numărului de neomogenități, care la rândul lor, vor modifica interacțiunea dintre particulele substanței. La mărirea numărului de neomogenități va contribui și procesul de recristalizare.

Aportul diferitor factori în mecanismul capacității termice, în fond, este determinat de concentrația neomogenităților: vacansii, atomi internodulari, pori, fisuri etc. [11]. De exemplu, mărirea timpului specific de aliere contribuie la mărirea numărului de vacansii, de pori, fisuri etc., pentru a cărora formare se cheltuie energie și, ca rezultat, capacitatea termică se modifică. Deoarece această energie duce la mărirea energiei interne reiese că aportul lor în mecanismul capacității termice va fi pozitiv.

Odată cu mărirea concentrației neomogenităților trebuie să se țină cont și de mărirea suprafeței de contact a probelor în rezultatul alierii prin scânteie [5]. Formarea neregularităților sub formă de depresiuni și elevații (crater) va modifica interacțiunea dintre atomii din stratul de suprafață. Se va modifica și interacțiunea dintre atomii din stratul de suprafață cu atomii din interiorul probei. Creșterea temperaturii va intensifica aceste interacțiuni, mărand aportul lor în mecanismul capacității termice.

BIBLIOGRAFIE

1. Лазаренко, Н.И. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Москва, «Машиностроение», 1976, 320 с.
2. Сафонов, И.И.; Топалэ, П.А.; Горбунов, А. С. Электроэррозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя, Chișinău, Tehnica-INFO, 2009, 473 с.
3. Пайнс, Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. Москва, «Мир», 1965, 383 с.
4. Маделунг, О. Теория твердого тела. Москва, «Наука», 1980, 416 с.
5. Физика металлов 1. Электроны, под ред. Д. Займана, Москва, «Мир», 1972, 460 с.
6. Cheptea, V.; Băncilă, S, Măsurarea capacității termice specifice prin metoda calorimetru lui adiabatic. Fizică și Tehnică: Procese, modele, experimente, 2008, no. 1, p. 36-39.
7. Банчила, С. Н.; Кептя, В. Ф.; Гитлевич, А. Е.; Михайлов, В. В.; Хырбу, А. В.; Абрамчук, А. П., Изменение теплоемкости стальных образцов, подвергнутых электроискровому легированию. Электронная Обработка Материалов (Surface Engineering and Applied Electrochemistry), 1987, т. 23, в. 5 (137), стр. 14-16.
8. Băncilă, S.; Cheptea, V. Cercetarea proprietăților termice ale probelor din cupru acoperite cu argint prin metoda scânteiei electrice. Materialele Colocviului Național de Fizică “Evrica”, Chișinău, 1997, vol. I, p. 139.
9. Васильев, Л. Л. Метод и аппаратура для определения теплофизических свойств теплоизоляционных материалов в температурном диапазоне 80-500⁰К. Инженерно-физический журнал (ИФЖ, Journal of Engineering Physics and Thermophysics), 1964, т. 7, в. 5, стр. 76-84.
10. Осипов, В. А., Экспериментальное исследование процессов теплообмена. Москва, «Энергия», 1964, 328 с.
11. Абрикосов, А. А., Основы теории металлов. Москва, Наука, 1987, 520 с.
12. Харрисон, У. Псевдопотенциалы в теории металлов. Москва. «Мир», 1968, 362 с.
13. Ландау, Л. Д.; Лифшиц, Е. М. Статистическая физика. Москва, «Наука», 1964, 568 с.
14. Физико – химические свойства элементов. Справочник, под. ред. Г. В. Самсонова, Киев, 1965, стр. 202-207.
15. Таблицы физических величин, под ред. И. К. Кикоина, Москва, «Атомиздат», 1976, 1005 с.
16. Варгафик, Н. В., Теплофизические свойства вещества. Москва, «Энергоиздат», 1956, 180 с.

CZU: 669.004.12:621.7/9

THERMAL PROPERTIES OF METAL SAMPLES SUBJECTED TO ALLOWING USING ELECTRIC SPARK WITHIN THE TEMPERATURE INTERVAL (78...700) K

Cheptea V., Băncilă S.

(Alecu Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The paper describes the experimental results concerning the dependence of the specific thermal capacity on temperature, on specific coating time (t), and on the energy (W) of electric discharges impulse, for samples made of copper alloying with silver, steel-3 and titanium allowing with chromium. It is shown that at temperature $T > \theta_D$, the presence of impurities and nonhomogeneities that appear during the electric spark the alloying coating process in the investigated samples modifies the amplitude and frequency of atoms oscillations around equilibrium positions. Thus it also modifies the energy, a fact that highlights the anharmonic nature of these oscillations.

Prezentat la redacție la 9 februarie 2012

**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 însoțite 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. Aliniatate – 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 sănăt 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 rînduri. 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 fiecarui paragraf se va evidenția cu aldine. Titlurile de capitol vor fi separate de textul curent printr-un spațiu.

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

Tablele se vor numerota cu cifre arabe în partea stângă (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 scană 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, centrat, 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 restituiri autorului.

REQUIREMENTS FOR PRESENTING SCIENTIFIC PAPERS FOR THE JOURNAL „PHYSICS AND ENGINEERING: 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 numerically- analogical 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 subject 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 through the International System of Units (SI).

The Bibliography. The term "Bibliography" should be separated from the text by space. In the text, the references should be inserted by numbers enclosed in square brackets, e.g. [2], [5-7], and should come at the end of the article in a separate list in order of their appearance in the text. 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.