

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

8

1966

физ. яз. и матем.

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

№ 8

1966

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ И МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

Ю. Н. ПЕТРОВ, В. Н. НУДЬГА

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА НЕКОТОРЫЕ КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Академики АН МССР Я. С. Гросул (главный редактор), В. А. Андрунакиевич (зам. главного редактора), Б. Р. Лазаренко, кандидаты технических наук М. К. Болота и С. П. Фурсов, кандидат физико-математических наук Д. В. Гицу (ответственный за выпуск)

Исследования [1—4] показали, что ультразвуковые колебания могут вызывать разнообразные физико-химические превращения вещества и значительно ускорять многие химические и диффузионные процессы. В связи с этим большой интерес представляет вопрос о влиянии ультразвукового поля на электрокристаллизацию металлического хрома, которая протекает благодаря образованию на поверхности катода первичных и вторичных пленок, образующихся в процессе электролиза [5—16] и являющихся не только своеобразным регулятором протекающих электрохимических реакций, но также регулятором формирования осадков определенной структуры [8]. Ввиду этого исследование особенностей их образования в зависимости от изменения различных факторов имеет большое значение для выяснения механизма происходящих электродных явлений.

Сведения о влиянии ультразвукового поля на процессы хромирования весьма противоречивы [17—24], поэтому мы считали необходимым провести исследование влияния акустических колебаний на некоторые катодные зависимости при электрокристаллизации хрома.

Экспериментальная установка состояла из ультразвукового лампового генератора УЗГ-10У, магнитострикционного преобразования ПМС-6 и электролитической ванны [24] (рис. 1).

Исследования проводились в условиях диффузного ультразвукового поля с интенсивностью от 0,1 до 1,5 $вт/см^2$, которая определялась пьезодатчиками по разработанной методике.

Экспериментально проверялась целесообразность применения ультразвуковых колебаний при хромировании из двух электролитов: универсального CrO_3 100 ÷ 400 $г/л$, H_2SO_4 2 ÷ 6 $г/л$, температура 20 ÷ 100°C и тетрахроматного CrO_3 100 ÷ 600 $г/л$, H_2SO_4 1 ÷ 10 $г/л$, NaOH 0 ÷ 100 $г/л$, сахар 0 ÷ 12 $г/л$, температура 20 ÷ 50°C.

На основании проведенных исследований по составу универсального и тетрахроматного электролитов следует считать рекомендуемыми: универсальный электролит CrO_3 250 $г/л$, H_2SO_4 2,5 $г/л$, температура 55 ± 1°C и тетрахроматный CrO_3 360 ÷ 400 $г/л$, H_2SO_4 2 ÷ 2,5 $г/л$, NaOH 50 ÷ 60 $г/л$, сахар 2 ÷ 2,5 $г/л$, температура 20 ± 1°C.

Выход хрома по току η определялся кулонометром и весовым методом при высоких плотностях тока.

Оптимальной интенсивностью ультразвукового поля при электроосаждении хрома является 0,8 ÷ 1,2 $вт/см^2$.

Были определены также максимально допустимые плотности тока, обеспечивающие получение качественных электролитических покрытий с большим выходом по току и большими скоростями осаждения.

158737
Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

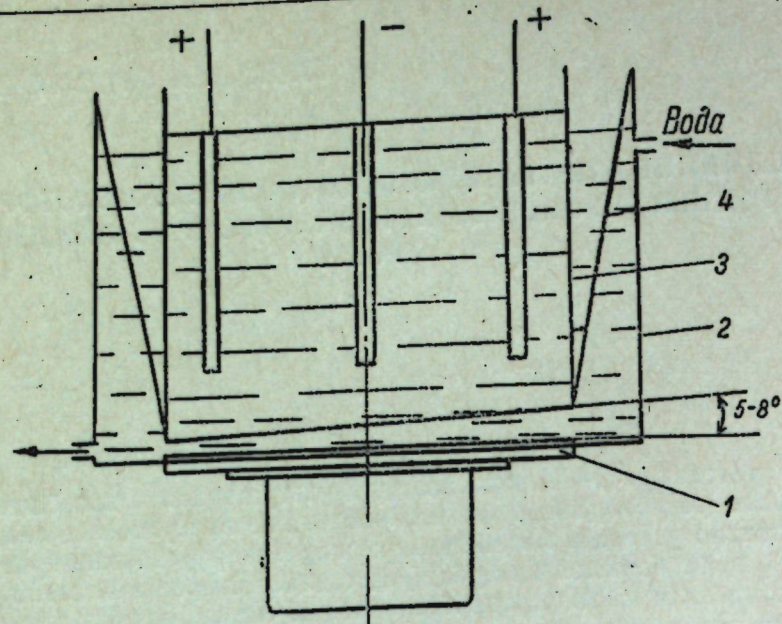


Рис. 1. Ультразвуковая гальваническая ванна:

1 — вибратор ПМС-6; 2 — ультразвуковая ванна; 3 — гальваническая ванна; 4 — подвеска ванны

Исследования показали, что ультразвуковое поле интенсивностью $0,8-1,2 \text{ вт/см}^2$ существенно влияет на скорость электроосаждения хрома. В этом случае создаются условия, позволяющие применять повышенные плотности тока и получать при этом качественные осадки с повышенным выходом по току (рис. 2, 3).

При плотностях тока D_k ниже 80 а/дм^2 для обоих электролитов применение ультразвуковых колебаний не дает заметных преимуществ перед обычным способом нанесения покрытий (рис. 2, 3). С повышением плотности тока производительность процесса растет, качество осадков при этом остается хорошим.

Такое специфическое действие акустического поля, сказывающееся при высоких плотностях тока, начинает проявляться при величинах свыше 80 а/дм^2 и растет до 110 а/дм^2 , затем наблюдается незначительное увеличение выхода по току до 160 а/дм^2 , а дальнейшее увеличение плотности тока приводит к резкому возрастанию этого показателя.

Для универсального электролита эта закономерность менее выражена.

Допустимыми плотностями тока при наложении ультразвукового поля следует считать: в случае универсального электролита $120-130 \text{ а/дм}^2$, а тетрахроматного $190-200$

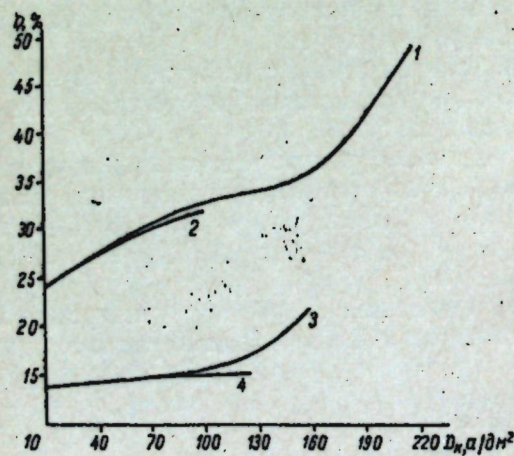


Рис. 2. Влияние плотности тока на выход хрома по току η : для тетрахроматного электролита при наложении ультразвукового поля (1); без наложения (2); для универсального электролита при наложении ультразвукового поля (3); без наложения (4)

а/дм^2 . При дальнейшем повышении плотности тока получают бугристые, некачественные покрытия.

Применение таких высоких плотностей тока дает возможность увеличить выход по току и скорость осаждения хрома. Так, для универсального электролита скорость возрастает до $60-70 \text{ мк/час}$ против 30 мк/час при обычном процессе, а выход по току — до 23% против 14% , т. е. скорость осаждения хрома увеличивается в 2-3 раза. Для тетрахроматного электролита скорость осаждения достигает $300-350 \text{ мк/час}$, а выход по току — $40-43\%$, т. е. скорость осаждения увеличивается в 4-5 раз, а выход по току — почти в 1,5 раза (рис. 2, 3).

Осадки хрома из тетрахроматного электролита, полученные при введении ультразвуковых колебаний, плотные, мелкозернистые, гладкие, малопористые и без дендритов.

Проведенные исследования также показали: ультразвуковое поле малой интенсивности не оказывает значительного влияния на электроосаждение хрома. При небольших значениях интенсивности (до $0,4-0,5 \text{ вт/см}^2$) ультразвуковые колебания оказывают только действие, аналогичное механическому перемешиванию.

Дальнейшее повышение интенсивности ультразвукового поля способствует появлению кавитационных явлений, которые оказывают существенное влияние на кинетику осаждения хрома. Однако чрезмерное повышение интенсивности поля — более $1,5 \text{ вт/см}^2$ не приводит к значительным эффектам, ибо звуковое давление почти не изменяется. Кроме того, ухудшаются внешний вид и механические свойства осадков.

При облучении электролизера ультразвуком значительно замедляется процесс газонаполнения электролита, в результате чего его омическое сопротивление при электролизе падает [37], что может эффективно влиять на увеличение процента энергии, идущего на процесс электроосаждения хрома. Изменение проводимости электролита является следствием комбинированного воздействия ультразвукового поля.

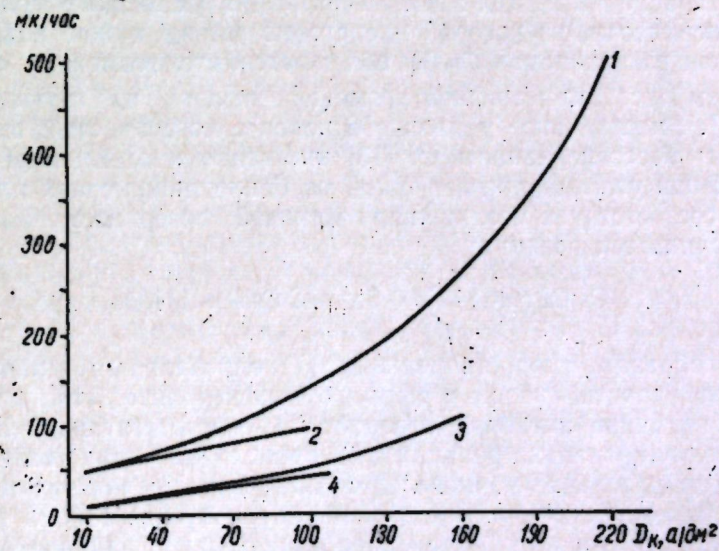


Рис. 3. Влияние плотности тока на скорость осаждения хрома ν : для тетрахроматного электролита при наложении ультразвукового поля (1); без наложения (2); для универсального электролита при наложении ультразвукового поля (3); без наложения (4)

При исследовании механизма электровосстановления хромовой кислоты вопрос о роли состояния поверхности катода должен иметь особенно большое значение, так как сама хромовая кислота является сильным пассиватором [5, 7, 12, 13, 16, 25].

На пассивированном катоде хромовая кислота не восстанавливается даже до трехвалентного хрома. Чем меньше пассивирован катод, тем меньше времени задерживается потенциал поляризации на уровне разряда ионов H^+ после включения тока.

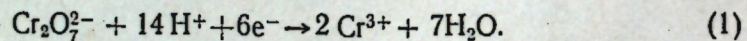
В ультразвуковом поле при включении поляризующего тока потенциал катода мгновенно достигает уровня разряда ионов водорода. Бурно выделяющийся атомарный водород интенсивно восстанавливает пассивную пленку, активируя поверхность катода и уменьшая выделение водорода в дальнейшем.

Увеличивается доля активной поверхности, вследствие чего процент тока, идущего на основную реакцию, растет. При этом происходит резкое снижение катодного потенциала, которое соответствует мгновенному переходу от реакции $2H^+$ к реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$, наступает восстановление хромовой кислоты до трехвалентных ионов хрома.

Сохранение какой-то доли поверхности в активном состоянии является следствием динамического характера процесса образования и разрушения пассивной пленки при интенсивном нарастании Cr^{3+} .

Можно предположить, что одновременное протекание на катоде нескольких реакций вызвано в основном неоднородностью его поверхности. Вероятно, различные реакции происходят на разных участках. Изменение степени неоднородности поверхности катода в зависимости от условий электролиза влияет на скорости отдельных реакций и, следовательно, на выход по току при электроосаждении хрома [5—7, 11—13].

По всей вероятности, в результате адсорбции трехвалентного хрома прочность связи кислорода с катодом ослабляется, вследствие чего окислы могут восстанавливаться [25, 31]. Кроме того, наложение поля способствует молизации кислорода и интенсивному выделению его из электролита. Происходящая при этом депассивация уменьшает долю окисленной поверхности, на которой происходит разряд ионов водорода, в то время как разряд ионов $Cr_2O_7^{2-}$ облегчается, что, возможно, связано с увеличением адсорбции анионов хромовой кислоты на активированном катоде [14]. Значительное удаление окислов с поверхности катода может происходить восстановлением их [13] интенсивным выделением водорода при наложении ультразвукового поля, особенно при высоких плотностях тока. Это соответствует увеличению активной поверхности катода, на которой начинается реакция:



Таким образом, скорость реакции (1) определяется величиной активной поверхности катода в хромовом электролите. При небольшой исходной величине активной поверхности, соответствующей обычному процессу хромирования, реакция (1) происходит при потенциалах, намного отрицательнее равновесного значения. Увеличение начальной активной поверхности при наложении ультразвукового поля облегчает протекание этой реакции. Ещё более значительное влияние оказывает ультразвуковое поле на вторичные катодные пленки.

Возможное изменение структуры пленки обуславливается, вероятно, как уменьшением подщелачивания прикатодного пространства при ускорении процесса подвода ионов H^+ вследствие интенсивного перемещения электролита вдоль катода, уменьшением коллоидной гидро-

окиси трехвалентного хрома и ее диспергированием, так и интенсивной подачей хромовой кислоты в прикатодную зону.

Кроме того, атомарный водород, активизируя поверхность катода, восстанавливает его пассивирующую первичную пленку и основные соединения гидроокиси трехвалентного хрома до металла. Эти восстановительные реакции происходят в основном на границе металла с адсорбированными на нем частицами самого мелкодисперсного золя.

В общей катодной реакции начинает преобладать скорость процесса разряда до металлического хрома, и, таким образом, выход по току металлического хрома увеличивается (рис. 2).

Часть атомарного водорода соединяется в молекулы и в виде пузырьков интенсивно отрывается от катода. Кроме того, зарождающиеся на поверхности пузырьки водорода пульсируют и создают микропотоки в непосредственной близости к зоне реакции. Вследствие этого, а также под влиянием кавитации и интенсивного перемешивания электролита вторичная катодная пленка местами обрывается и облегчается доступ к пленке и катоду анионам хромовой кислоты и ионам H^+ .

С внешней стороны, где значение pH мало и приближается к его уровню в массе раствора, пленка под влиянием ультразвукового поля интенсивно растворяется и переходит в раствор. С внутренней стороны, т. е. со стороны катода, на поверхности которой происходит восстановление адсорбированных анионов кислоты и разряд ионов H^+ , пленка непрерывно пополняется коллоидной гидроокисью, количество которой под влиянием ультразвука снижается вследствие меньшей толщины пленки и незначительного перепада pH. При этом образовавшаяся гидроокись мелкодисперсна [26, 35], вследствие чего прочнее адсорбирована на катоде и легче восстанавливается до металла как электрохимически, так и атомарным водородом [16].

Кроме того, разряжения и сжатия электролита в ультразвуковом поле образуют в сторону катода «эффект губки», в результате чего поверхность металла очищается от адсорбированных примесей и продуктов реакции [34].

Особенно большое влияние на толщину пленки оказывает интенсивность ультразвукового поля, с возрастанием которой, возможно, быстрее разрушается пленка, что объясняется более эффективным его воздействием на коллоид [26, 32, 35].

С увеличением плотности тока пленка становится плотнее, что в определенном интервале вызывает увеличение выхода хрома по току. Однако, исходя из предположения [9] о необходимости оптимальной толщины пленки, значительное увеличение плотности тока (увеличение толщины пленки) должно в конечном итоге привести к торможению катодного процесса и снижению выхода хрома по току. Повышая плотность тока, необходимо каким-либо другим параметром уменьшать толщину пленки, что можно осуществить при наложении ультразвукового поля, где нормальное течение процесса электроосаждения хрома определяется двумя основными условиями [10]: образованием пленки на катоде практически мгновенно после включения поляризующего тока и прочной связью этой пленки с поверхностью катода. Усиление этой связи происходит при значительном уменьшении пассивации в ультразвуковом поле.

Структура хромового покрытия весьма сильно зависит от этого условия. И хотя не структура покрытия определяет характер пленки, а наоборот, взаимосвязь пленки с поверхностью катода все же сильно зависит от структуры покрытия [10]. Осадок хрома, полученный при плотности тока 50 а/дм^2 при обычном процессе, имеет выраженную

зернистую структуру, а осадок, полученный при плотности тока 200 а/дм^2 в ультразвуковом поле, отличается гладкостью. Считается, что адсорбционные силы более гладкого осадка с более мелкой структурой будут сильнее, и поэтому взаимосвязь катодной пленки с таким осадком будет более прочной.

Вероятно, деполаризующее действие ультразвукового поля связано также с активацией молекул и ионов, изменением энергии гидратации молекул, а также возможным расщеплением комплексных ионов, объясняемыми фотохимическими и электрохимическими процессами, протекающими в кавитационных полостях [32, 33, 37]. В период их существования происходит электрический пробой, сопровождающийся явлениями люминесценции и процессами активации и ионизации частиц, продиффундировавших в полость. По-видимому, это может способствовать дегидратации ионов и распаду комплексных ионов, облегчающих выделение хрома на катоде. Распад должен ускоряться благодаря локальному повышению температуры в электролите, вызванному кавитацией.

Наложение ультразвукового поля позволяет увеличить число разражающихся ионов при значительно больших плотностях тока.

Анализируя проведенные исследования, можно сделать следующие выводы.

1. Электролитическое осаждение хрома в ультразвуковом поле — эффективный прием повышения производительности процесса и улучшения свойств покрытий.

2. Электролитом, позволяющим повысить производительность процесса хромирования при наложении ультразвукового поля и получать при этом качественные и твердые осадки, следует считать тетрахроматный.

3. Допускаемыми плотностями тока для тетрахроматного электролита являются $190\text{—}200 \text{ а/дм}^2$, что в 2—3 раза выше допустимых плотностей тока обычного процесса хромирования.

4. Выход хрома по току из тетрахроматного электролита в ультразвуковом поле порядка 43%, т. е. почти в 1,5 раза превышает этот показатель при принятых режимах хромирования.

5. Повышение допустимых плотностей тока и выхода по току при применении ультразвуковых колебаний дает возможность увеличить скорость осаждения хрома из тетрахроматного электролита до 350 мк/час , что в 4—5 раз больше, чем при обычных режимах хромирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Wood, A. L. Loms, Phil. Mag. 4, 417 (1927).
2. Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике. М., 1957.
3. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультразвука к исследованию вещества МОПИ, 3 (1956).
4. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультразвука в промышленности, М., 1957.
5. З. А. Соловьева, А. Т. Ваграмян, Доклады АН СССР, 154, 918 (1964).
6. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, ЖФХ, 32, 6, 1900 (1958).
7. Ю. Ю. Матулис, М. А. Мицкус, Труды АН Лит. ССР Б1 (13), 39 (1958).
8. М. А. Шлугер, Вопросы теории хромирования, Изд. АН Лат. ССР, 1959.
9. М. А. Шлугер, В. А. Казаков, ЖПХ, 33, 3, 644 (1960).
10. М. А. Шлугер, ЖПХ, 33, 6, 1355 (1960).
11. Ю. Ю. Матулис, Вопросы теории хромирования, Изд. АН Лит. ССР, 1959.
12. Ю. Ю. Матулис, А. Ю. Мицкене, Труды АН Лит. ССР, (17), 45 (1959).
13. З. А. Соловьева, А. Т. Ваграмян, Электрохимия, 1, 2, 188 (1965).
14. Н. А. Балашова, Доклады АН СССР, 103, 639 (1955).

15. З. А. Соловьева, Ю. С. Петрова, Н. Л. Климасенко, А. Т. Ваграмян, ЖПХ, 35, 8, 1806 (1962).
16. Ю. Ю. Матулис, М. А. Мицкус, Труды АН Лит. ССР, Б1, 36, 57 (1964).
17. J. Odexerken, Britich Communication and Electronics, 7, 5, 346 (1960).
18. S. R. Rich, Plating, 42, 11, 1407 (1955).
19. Fr. Müller, H. Kuss, Helv. Chim. Acta, 33, 1, 217 (1955).
20. С. М. Кочергин, Н. Н. Терпиловский, ЖФХ, 27, 3, 394 (1953).
21. А. М. Смирнова, Н. Т. Кудрявцев, ЖПХ, 33, 11, 2521 (1960).
22. А. М. Озеров, ЖПХ, 35, 1, 115 (1962).
23. D. Fishlock, Metall Industry, 93, 6, 109 (1958).
24. Ю. Н. Петров, Г. Н. Зайдман, Сборник научно-исследовательских работ аспирантов, Кишинев, 1964.
25. И. Е. Эльпинер, Ультразвук, М., 1963.
26. А. М. Гинберг, Журнал Всесоюзного химического общества, 8, 502 (1963).
27. R. L. Lucas, C. R., 206, 827 (1938).
28. A. Peterlin, Zbornik Prirodoslovnogo drost'va, Любляна, 1944.
29. В. Цветков, М. Марини, Доклады АН СССР, 63, 653 (1948).
30. В. Цветков, М. Эскин, Журнал экспериментальной и теоретической физики, 18, 614 (1948).
31. В. Цветков, М. Эскин, Доклады АН СССР, 59, 809 (1948).
32. J. Guiffon, J. des Recherches du centre National de la Recherche scientifique, 48, 199 (1959).
33. Ф. И. Кукоз, Л. А. Кукоз, Сборник докладов «Ультразвук в химической технологии», М., 1960.
34. А. М. Гинетлинг, А. А. Барам, Ультразвук в процессах химической технологии, М., 1962.
35. А. М. Гинберг, Ультразвук в химических и электрохимических процессах, М., 1962.
36. А. П. Капустин, Доклады АН СССР, 71, 451 (1950).
37. С. М. Кочергин, Н. Н. Терпиловский, Г. Я. Вяселева, НВДШ (химия и химическая технология) 14, 779 (1958).
38. F. Siede, Z.Met., 1, 39 (1947).
39. W. Schottky, Z. Electrochem., 45, 33 (1939).
40. J. D. Neus a. W. Riemann, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2238 (1934).

Ю. Н. ПЕТРОВ, Е. А. МАМОНТОВ, В. Ф. ГОЛОГАН

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

На различных ремонтных заводах страны для восстановления одних и тех же деталей электролитическим железом используются различные по составу электролиты. Наибольшее распространение получили хлористый горячий, хлористый холодный, серноокислый и органический электролиты.

Исследование износостойкости осадков электролитического железа, полученных из перечисленных электролитов, проводились многими исследователями, однако имеющиеся данные не сравнимы, так как испытания велись при различных условиях трения. В связи с этим для сравнительной оценки износостойкости покрытий проведены специальные исследования. Осадки получали при рекомендованных в промышленной гальваностегии условиях электролиза для восстановления деталей машин [1, 2, 3] из следующих электролитов:

1) хлористое железо, г/л	200
соляная кислота, г/л	1—1,2
плотность тока, а/дм ²	30
температура электролита, °С	60
2) хлористое железо, г/л	600
хлористый калий, г/л	100
хлористый марганец, г/л	20
аскорбиновая кислота, г/л	1
pH	0,5
плотность тока, а/дм ²	30
температура электролита, °С	40
3) серноокисное железо, г/л	420
серноокислый алюминий, г/л	100
pH	2÷2,2
плотность тока, а/дм ²	10
температура электролита, °С	40
4) метилсульфатное железо, г/л	350
pH	1,7
плотность тока, а/дм ²	10
температура электролита, °С	40

Износостойкость покрытий определялась на машине трения модели МИ-1М при трении со смазкой марки ДС-11 с присадкой ВНИИТМ, которую подводили в количестве 8—10 капель в минуту, что составляло 20 см³/час.

Испытаниям подвергался ролик с наружным диаметром 40 мм, высотой 20 мм и с толщиной покрытия 0,3—0,5 мм, который находился в контакте с колодкой, изготовленной из чугуна марки СЧ 22-44 с площадью контакта 1 см².

Колодка устанавливалась в самоцентрирующей обойме, что способствовало более точной ее установке по отношению к поверхности трения ролика.

Опыты велись при постоянной скорости скольжения 0,94 м/сек и различных удельных давлениях: 50, 70, 85, 100, 120, 140 кг/см².

Выбранное количество и способ подвода смазки обеспечивали постоянное сохранение валика смазки, что исключало разогрев поверхности при максимальном удельном давлении (140 кг/см²) выше 50°С.

Чтобы исключить влияние приработки на результаты исследований, давление в начале работы образца принимали минимальным (15 кг/см²), затем постепенно увеличивали нормальное давление до 50 кг/см². После окончания приработки образец взвешивали и проводили испытания при минимальном нормальном давлении (50 кг/см²) в течение 20 часов.

В дальнейшем исследования велись по существующей методике [4].

Для оценки напряженного состояния полученных осадков изучалась их микроструктура до испытания на износ.

Исследования показали, что наименьшие величины износа у осадков получены из серноокислого электролита ($H_{\mu}^{100} = 330 \text{ кг/м.м}^2$), затем из органического ($H_{\mu}^{100} = 740 \text{ кг/м.м}^2$), хлористого горячего ($H_{\mu}^{100} = 580 \text{ кг/м.м}^2$) и хлористого холодного ($H_{\mu}^{100} = 700 \text{ кг/м.м}^2$).

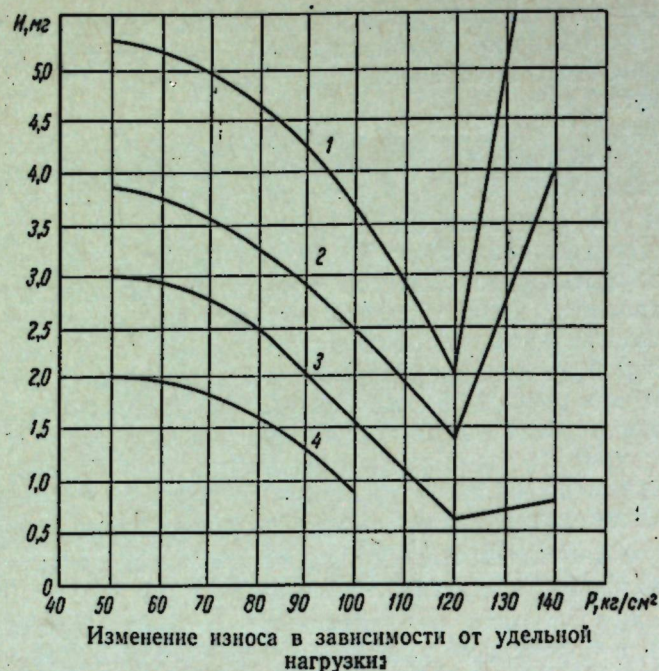
Отсутствие связи между износостойкостью и микротвердостью осадков железа, полученных из различных электролитов, не противоречит выводам других авторов о корреляции между износостойкостью и микротвердостью электролитического железа [5, 6], найденной для других материалов при определенных условиях испытаний.

Характер изменения величины износа для всех осадков, полученных из разных электролитов, одинаков. С увеличением нормального давления до 120 кг/см² величина износа уменьшается, а затем начинает возрастать. Образцы, полученные из серноокислого электролита, испытывались только до нормального давления 100 кг/см², так как при нагрузке 120 кг/см² и выше из-за большой пластичности процесс приработки при установке образца после взвешивания занимал длительное время (8—10 часов), что вносило большие искажения в результаты испытаний.

Известно, что изменение характера износа стали при сухом трении при изменении нормального давления зависит от ее способности к наклепу [4]. Уменьшение износа наблюдается в том случае, когда в изучаемом интервале давлений сохраняется еще запас пластичности в периферийных зонах металла, а увеличение износа с ростом нормального давления связано с отсутствием запаса пластичности, который реализуется уже при минимальном давлении. Возникший в этом случае наклеп незначительно возрастает с ростом давления.

Результаты испытаний показали, что при трении со смазкой получается аналогичная картина, но при больших нормальных давлениях. С увеличением нормального давления до 120 кг/см² наклеп увеличивается, но распространение его по глубине различно у осадков из разных электролитов.

Установлено, что при испытании осадков из хлористого холодного электролита при нормальных давлениях 50, 85, 120 кг/см² величина наклепа соответственно составляла 50, 100, 200 кг/мм².



Изменение износа в зависимости от удельной нагрузки
 1 — хлористый холодный электролит; 2 — хлористый горячий электролит; 3 — органический электролит; 4 — серноокислый электролит.

Глубина распространения наклепа увеличивается с увеличением нормального давления от 0,01—0,02 мм при 50 кг/см² до 0,02—0,03 мм при 120 кг/см².

С увеличением износостойкости покрытий величина наклепа уменьшается, но распространяется на большую глубину. У образцов, полученных из серноокислого электролита после испытаний при нормальном давлении 100 кг/см² наклеп составлял 40—50 кг/мм² и распространялся на глубину 0,05—0,06 мм.

Увеличение нормального давления свыше 120—140 кг/см² не вызывает заметного изменения наклепа у осадков, полученных из всех электролитов, что и способствует увеличению износа.

Таким образом, проведенные испытания показывают, что и при трении со смазкой способность материала к наклепу влияет на характер износа в зависимости от изменения удельного давления.

Известно [1, 6, 7], что осадки, полученные при больших плотностях тока, — напряженные, хрупкие, с большим количеством микротрещин, менее износостойки, чем осадки, полученные при обычных условиях. При изучении структуры выбранных нами покрытий замечено, что осадки из серноокислого электролита не имеют трещин, а у осадков из органического, хлористого горячего и хлористого холодного количество трещин соответственно увеличивается.

Поэтому очевидно, что износостойкость покрытий электролитического железа зависит от их напряженного состояния, которое определяет способность осадков к наклепу, а последний играет существенную роль при износе.

Выводы

1. При выбранных условиях испытания отсутствует корреляция между твердостью и износостойкостью.
2. Характер изменения износа осадков при изменении нормального

давления и износостойкость покрытий электролитического железа зависят от их способности к наклепу.

3. Установлено, что износостойкость осадков падает с увеличением количества микротрещин.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Мелков, Твердое осталивание автотракторных деталей, Автотрансиздат, 1962.
2. И. В. Душевский, Исследования механических свойств железных покрытий, полученных из новых органических электролитов, Тезисы докладов межвузовской конференции по теме: «Восстановление изношенных деталей машин способами гальванического наращивания», Саратов, 1963.
3. О. Ф. Штем, Р. М. Тавровская, Осталивание в серноокислых ваннах, Сборник статей Всесоюзного заочного политехнического института, вып. 27, 1961.
4. В. И. Просвирин, Самонаклеп при сухом трении и его роль в износе, Сб. Теория трения и износа, Изд-во «Наука», 1965.
5. М. М. Хрущев и М. А. Бабичев, Исследование изнашивания металлов, Изд. АН СССР, 1960.
6. В. А. Бабенко, Восстановление и упрочение крупногабаритных деталей автомобилей, тракторов и других машин твердым электролитическим железом и сплавом железо—никель, Диссертация, Саратов, 1964.
7. Ю. Н. Петров, Влияние условий электролиза на свойства железных покрытий, Таджикгосиздат, 1957.

И. И. САФРОНОВ и Ю. П. КЕЛОГЛУ

О ПРИРОДЕ И МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЯ,
НАНЕСЕННОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ СПОСОБОМ

Для создания нужных нам физико-химических и механических свойств металлов необходимо уметь управлять процессами, которые сопровождают электронскровую форму разряда. Данная статья ставит своей целью, не претендуя на полноту изложения, осветить современные представления о физической природе и кинетике процесса фазовых превращений, протекающих в легированном слое при электронскровой форме разряда в воздушной среде.

В настоящее время еще нет достаточно строгой теории, которая объясняла бы физическую сущность всех специфических процессов, связанных с образованием легированного слоя. Вопрос о природе и механизме его образования приобретает большое значение в связи с появившейся в последнее время тенденцией к углубленному изучению свойств поверхностного слоя, непосредственно воспринимающего основную нагрузку при работе и, в ряде случаев, определяющего свойства всей детали в целом.

Физическая теория электронскровой эрозии металлов в импульсном разряде находится в стадии формирования и становления основных положений. Экспериментальные трудности исследования этого сложного явления, естественно, породили большое разнообразие точек зрения на природу и механизм образования упрочненного слоя. В настоящее время существуют два направления в этом вопросе. Согласно первой теории сущность упрочнения заключается в перенесении материала упрочняющего электрода посредством искры и отложения его в виде тонкого слоя на поверхности упрочненной детали [1]. Если электродом служил сплав, то поверхность после упрочнения приобретает свойства с прочностными характеристиками (твердость, износостойкость и др.) этого твердого сплава. Согласно второй теории электронскровое упрочнение рассматривается как специфический вид поверхностной термической обработки [2, 3, 4], исходя из чего, некоторые исследователи утверждают, что при упрочнении в качестве упрочняющего электрода может быть использован любой материал на металлической основе.

Изложенные теории в какой-то мере объясняют природу искрового слоя, не противоречат друг другу, а только дополняют одна другую.

Н. И. Лазаренко [5] отмечает, что износостойкость повышается при одинаковом составе легирующего электрода и изделия, благодаря азотированию и изменению структуры, а при разных материалах к этому добавляется также влияние химического состава легирующего электрода.

А. А. Спиридонов [1] указывает, что при электронскровом легировании стали происходит взаимодействие азота воздуха с расплавленным

металлом. В результате легирования происходит специфическая закалка поверхностного слоя. Им установлено, что наилучшим материалом в качестве легирующего электрода будет такой материал, который дает возможность получить в поверхностном слое аустенит с низкой устойчивостью при действии на него температуры и давления.

Некоторыми авторами [1, 5, 6, 7, 8] указывается, что важнейшим элементом для получения высокой твердости поверхностного слоя при электронскровом легировании является азот. Это обстоятельство вполне согласуется с рядом исследований по азотированию стали. Например, С. Ф. Юрьев [6] указывает, что основной технической характеристикой азотированного слоя является высокая твердость, достигающая 1300 единиц по Виккерсу. Она значительно превосходит пределы твердости, достигаемые в сталях обычными операциями, как-то: цементирование, закалка, цианирование и хромирование. С. Ф. Юрьев [6] и Ю. М. Лахтин [7] считают, что твердость азотированной стали находится в прямой зависимости (до определенного предела) от концентрации нитридов в азотированном слое и степени дисперсности частиц нитридов. Ю. М. Лахтин [8] связывает микротвердость азотированного слоя непосредственно с его фазовым составом. Из данных рентгеноструктурного анализа, проведенного Ю. М. Лахтиным, следует вывод, что различному фазовому состоянию азотированного слоя соответствуют определенные величины твердости, которые приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Фазы азотированного слоя	Содержание азота в слое, %	Микротвердость по Виккерсу, кг/мм ²
ϵ	8—11	1200
$\epsilon + \gamma$	5,9—8	750—900
$\gamma + \alpha$	0,45—5,9	400—700

Установлено, что высокая твердость азотированного слоя является следствием выделения высокодисперсных иглообразных нитридов, вызывающих торможение по плоскостям скольжения зерен при деформации.

Поглощение азота воздуха при электронскровом упрочнении осуществляется, вероятно, таким образом, что при пробивании воздушного промежутка электронскровым разрядом молекулы азота расщепляются на атомы. При этом атомы азота ионизируются и вместе с наносным металлом при легировании диффундируют в поверхность упрочняемого слоя.

Из изложенного следует, что электронскровое легирование является процессом, аналогичным процессу азотирования сталей, поэтому механические свойства слоев, полученных в обоих случаях, близки между собой, а именно:

1. Микроструктура этих слоев состоит из двух примерно равных частей — верхнего белого нетравящегося слоя (а) и нижнего диффузионного слоя (б) (рис. 1).

2. Оба слоя имеют высокую твердость, достигающую 1300 кг/мм².

3. Поверхностный слой в обоих случаях имеет очень высокую химическую стойкость и не поддается травлению обычными реактивами.

4. Оба слоя имеют высокое сопротивление истиранию (большую износостойкость) [9].



Рис. 1. Структура азотированного слоя простого железа. $\times 200$:
а — белая полоска γ -фазы; б — подслой; в — основной металл; иглы в зернах феррита-нитрида железа.

5. Слои отличаются высокой жаростойкостью и не снижают твердости при температуре 600—700°C. Кроме того, легированный слой не окисляется при длительной эксплуатации (например, в газовой турбине в течение десятка тысяч часов [10]).

6. Азотирование и электронное легирование создают антикоррозийные слои.

Указанное сходство основных свойств процессов азотирования и электронного легирования не случайно, он вытекает из диффузионной сущности этих процессов и подтверждает их общую физическую природу.

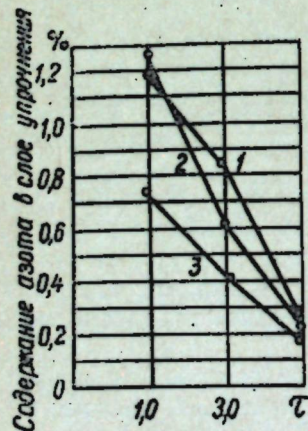


Рис. 2. Влияние электрических режимов и длительности электронного упрочнения на содержание азота в слое электронного упрочнения:

1 — при работе на 2-м режиме, 2 — при работе на 4-м режиме, 3 — при работе на 6-м режиме.

На графиках (рис. 2) приведена зависимость содержания в слое азота от применяемых режимов и длительности электронного упрочнения. Как видно из рисунка, с увеличением мощности и длительности электронного легирования количество азота в слое уменьшается.

На основании изложенного процесс электронного легирования можно считать процессом ускоренного электронного азотирования, так как при этом полностью воспроизводятся все основные параметры процесса азотирования и обеспечиваются прочностные характеристики азотированного слоя.

Легированный слой обычно состоит из двух частей: верхней — белой, нетравящейся части и переходной зоны от нанесенного слоя к основному металлу. Эта зона, называемая «подслоем», представляет собой область термического влияния электронных импульсов и диффузионного взаимопроникновения элементов анода и катода.

Чем больше величина энергии электрического импульса и его длительность, тем больше толщина этой зоны.

Рассматривая природу легированного слоя, следует отдельно изложить суждения некоторых авторов о структуре «белого» слоя. Механизм образования этого слоя еще недостаточно изучен.

Белый слой является как бы «щитом», преграждающим диффузию частиц, вылетающих с анода. Происхождение белого слоя связано, вероятно, с работой частиц, энергия которых достигает громадных величин. Амплитудные значения тока могут достигать миллионов ампер, а скорость нарастания тока — нескольких миллионов $a/сек$. Следовательно, при разности потенциалов между анодом и катодом 5—8 кв выделяются громадные мощности, которые проявляются в виде взрыва и действуют в очень небольших объемах. Все это приводит к образованию качественно новой перегруппировки атомов в кристаллической решетке, в результате чего образуются новые химические соединения с высокодисперсной структурой.

В настоящее время известно много процессов, в результате которых образуется «белый слой», а именно: шлифование закаленной стали, упрочнение поверхности стали дробью [11], удар «бабы» по стальному образцу («Полоска Кравз-Тарновского») [12], трение частей машин (рессор) [13], износ деталей трением [14, 15], а также образование корки нагара орудийных стволов.

Представления различных авторов о природе «белого слоя» можно свести к следующему:

1. «Белый слой» состоит из безыгольчатого мартенсита, который, по мнению Н. Н. Давиденкова [16], является результатом закалки в совершенно особых условиях. Г. Е. Котикова [11] также приписывает белому слою структуру безыгольчатого мартенсита.

2. «Белый слой» содержит в структуре остаточный аустенит [15, 17, 18].

3. «Белый слой» представляет собой структуру, обогащенную в результате диффузии либо кислородом [13, 14], либо азотом воздуха [19], причем возможно образование как химических соединений, так и твердых растворов. Представление о белом слое, как о структуре, образованной в результате насыщения поверхности кислородом воздуха, наиболее подробно развито в работах [14, 20], где указывается, что в зубчатых передачах окислительный износ является ведущим.

В работах зарубежных авторов [21] «белый слой» рассматривается как структура, обогащенная карбидами за счет углерода смазки, которая разлагается в процессе трения, или как структура, связанная с аустенитным превращением в стали вследствие закалки поверхности трения от высоких температур.

Приведенные выше рассуждения о структуре «белого слоя» указывают на отсутствие единого мнения по этому вопросу.

В исследованиях, проведенных на зубьях шестерен и узлах машин, Л. С. Палатником [22] было установлено, что количество аустенита в «белом слое» колеблется в значительном интервале — от 5—10% до 60% и всегда больше, чем на участках, примыкающих к «белому слою». Данное обстоятельство указывает на то, что аустенит «белого слоя» иного происхождения, чем остаточный аустенит цементированного слоя. Такой аустенит был назван вторичным. На основании данных, полученных химическим анализом, Л. С. Палатник отрицает растворение азота в «белом слое» даже при электронской обработке металлов, хотя условия для образования нитридов представляются более благоприятными, чем условия трения [23].

Такое утверждение Л. С. Палатника противоречит экспериментальным данным Вебера, который доказал, что элемент не растворим в железе, если радиус его атома больше, чем радиус железа. Под твердым раствором Вебер понимал образование, в котором атомы растворимого вещества (в нашем случае атомы азота) располагаются в пустотах твердого растворителя, т. е. внутри решетки металла, поэтому образования этих растворов можно ожидать лишь от элементов очень малого радиуса, таких как водород, кислород, азот и углерод. Отсюда становится понятным, почему железо с кубической объемноцентрированной решеткой практически не растворяет в себе углерод и азот, в то время как они растворяются в железе, центр элементарной ячейки которого не занят.

Азот растворяется в тех металлах, которые могут образовывать нитриды, в частности: в железе, цирконии, тантале, марганце, алюминии и др.

М. Л. Королев [24] отмечает, что азот увеличивает в низкоуглеродистых высокохромистых сталях устойчивость аустенитной структуры и расширяет область существования фазы по температуре и концентрации. Я. С. Уманский [25] объясняет получение вторичного аустенита в «белом слое» за счет насыщения аустенита углеродом и некоторыми легирующими элементами, находящимися в карбидах.

А. А. Спиридонов [1] доказывает, что значительное количество аустенита является следствием обогащения стальных поверхностей при электронском легировании азотом воздуха или же результатом высокой скорости охлаждения, выходящей из рамок интервалов, в которых она (скорость) не оказывает влияния на положение мартенситных точек.

По нашему мнению, выводы Л. С. Палатника [23] и А. А. Спиридонова [1] не противоречат друг другу. Но все же они не дают исчерпывающего объяснения процессов образования аустенита, а лишь позволяют получить более полное представление о структурных фазах «белого слоя».

Л. Я. Попилов [26] утверждает, что при электронском легировании происходит резкая сверхскоростная закалка, в процессе которой металл не успевает пройти соответствующие фазовые превращения, характерные для жидкой фазы. Он допускает возможность существования аморфного слоя после электронского легирования. Тем не менее твердый металл в аморфном состоянии ни при каких условиях переохлаждения современными исследованиями обнаружен не был. Например, С. А. Векшинский [27] утверждает, что все имеющиеся до сего времени данные, полученные в разных лабораториях и в разных странах, показывают невозможность существования металлов в аморфном состоянии. Наоборот, электронографические, рентгеноструктурные и микроскопические исследования неизменно дают указания на существование кристаллической структуры. Так, и Хоас не мог обнаружить существование аморфной фазы даже в тех случаях, когда конденсированная пленка металла имела толщину всего несколько десятков атомов [21].

Следовательно, основываясь на изложенном материале о природе легированного слоя [1, 5, 10, 23], вероятно, можно утверждать, что при электронском легировании растворимость азота, с образованием нитридов, имеет место. Поэтому наличие аустенита (до 60%) в легированном слое вызывается не только термическими [23] процессами, но и растворимостью азота [1].

На основании этих данных можно предполагать, что если процесс электронского легирования будет протекать в атмосфере азота, то

получится вторичный аустенит в значительно большем количестве не только в поверхностном слое, но и в слоях, расположенных в глубине легированной поверхности.

Особое значение в связи с этим приобретает состояние мартенсита, образующегося из вторичного аустенита. Соотношение фаз аустенита и мартенсита зависит от концентрации углерода и легирующих элементов и от температуры охлаждения [28]. Известно, что количественное соотношение фаз (аустенита и мартенсита), являющихся функцией температуры охлаждения стали, должно быть одинаковым при образовании как крупноиглового, так и мелкоиглового мартенсита. Размер игл мартенсита будет зависеть от числа образующихся зародышевых центров. Отсюда следует, что чем больше скорость охлаждения металла, тем быстрее он затвердевает, тем больше возникает центров кристаллизации и, следовательно, тем меньших размеров получаются зерна мартенсита.

В литом металле наблюдаются крупные зерна, в кованом они значительно меньше. После термической обработки металла они могут быть еще более мелкими. При электронском упрочнении, где скорость охлаждения микрообъема расплавленного металла достигает величины порядка 10^4 град/сек, зерна настолько мелкие, что разрешающая способность обычных металлографических микроскопов не позволяет их обнаружить. Вероятно, такие скорости охлаждения обуславливают мелкоигловатое строение мартенсита в легированном слое.

Рост мартенситной иглы из аустенита объясняется Г. В. Курдюмовым [29] тем, что при мартенситном превращении атомы, бывшие соседями в исходной решетке, остаются соседями на границе растущего кристалла. При этом должны быть значительные упругие деформации. При достижении определенных значений напряжений должна произойти пластическая деформация, нарушающая регулярное сопряжение решеток аустенита и мартенсита. Чем больше дисперсен мартенсит, тем больше вероятность существования упругих игл мартенсита и наличия регулярного сопряжения аустенита и мартенсита.

«Белый слой» представляет собой квазиравновесную [30] регулярно сопряженную аустенитно-мартенситную систему. В силу различия параметров ячеек сопряжения возникающая мартенситная фаза сильно искажает решетку вторичного аустенита, что и приводит к значительной твердости «белого слоя» при относительно большом содержании вторичного аустенита.

Травитель не выявляет структуру мартенсита в «белом слое». Это объясняется тем, что поверхностная энергия на границе аустенит — мартенсит при наличии регулярного сопряжения этих решеток близка к нулю, поэтому при воздействии травителем на структуру не образуются электрохимические микропоры, которые в обычных условиях (две обособленные фазы) приводят к значительной травимости [30].

Свойства «белого слоя» — нетравимость, высокая твердость — при наличии относительно большого количества вторичного аустенита, возможности протекания обратных процессов могут быть объяснены наличием регулярного сопряжения решеток аустенита и мартенсита в «белом слое», а также малой величиной поверхностной энергии на межфазных границах.

Выводы

1. Наличие остаточного аустенита в легированном слое обуславливается термическими процессами и растворимостью азота.
2. Происхождение «белого слоя» при электронском упрочнении связано с работой частиц, энергия которых достигает очень больших величин. Толщина «белого слоя» прямо пропорциональна мощности разряда и времени протекания электронского процесса.
3. Высокая твердость поверхностного слоя объясняется, видимо, искажением решеток аустенита и мартенсита.
4. Фазовые соотношения аустенита и мартенсита зависят от концентрации азота, легирующих элементов и скорости температуры охлаждения.
5. Нетравимость верхнего упрочненного слоя объясняется отсутствием электрохимических микропор в силу того, что на межфазных границах поверхностная энергия близка к нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Спиридонов, К вопросу о легировании поверхностного слоя при электронской обработке стали. Труды Уральского политехнического ин-та им. С. М. Кирова, т. 50.
2. А. В. Алексеев, Л. Я. Попилов, Электронское упрочнение режущего инструмента, «Сельхозмашина», 1951, № 3.
3. Л. Я. Попилов, Электронское упрочнение инструмента, Лениздат, 1950.
4. Электронское упрочнение инструментов, Ломитомаш, кн. 28, М.—Л., Машгиз, 1951.
5. Н. И. Лазаренко, Технологический процесс изменения исходных металлических поверхностей электрическими импульсами. В кн. Электронская обработка металлов, вып. 2, Изд-во АН МССР, 1960.
6. Ю. М. Лахтин, Азотистые стали, Машгиз, 1943.
7. С. Ф. Юрьев, Азотистая сталь и ее применение в автотракторостроении, ОНТИ, 1938.
8. Ю. М. Лахтин, Физические основы процесса азотирования, Машгиз, 1948.
9. Ю. Н. Петров, И. И. Сафронов, Повышение долговечности ножей комбайнов, сенокосилок и жаток электронским способом, Труды факультета механизации КСХИ, вып. 1, 1964.
10. Г. И. Иванов, Технология электронского упрочнения инструментов и деталей машин, Машгиз, 1961.
11. Е. Г. Котикова, Влияние дробеструйной обработки на микроструктуру стали. В сб. Металловедение и термическая обработка, вып. 1, Машгиз, 1954.
12. В. П. Кравз-Тарновский, Специфическая полоска в стали, Журнал русского металлургического общества, 1928, № 3.
13. И. Г. Пархилевский, А. Ф. Буйков, Рессорные профили специальных сталей и их преимущества, «Вестник машиностроения», 1954, № 2.
14. Б. И. Костецкий, Износостойкость деталей машин, Машгиз, 1950.
15. Н. И. Люборский, О. Ф. Подгорная, Приработка тяжело нагруженных шестерен, В кн. Повышение износостойкости и срока службы машин, Машгиз, 1958.
16. Н. Н. Давиденков, И. Н. Миролюбов, Вестник металлопромышленности, 1930, № 9—10.
17. Г. Курдюмов, Е. Каминский, Н. Селянов, Вестник металлопромышленности, 1931, № 10.
18. Л. В. Альтшулер, М. П. Сперанская, Вестник металлопромышленности, 1931, № 10.
19. В. К. Кислик, Износ деталей паровозов, Трансжелдориздат, 1948.
20. Б. Н. Костецкий, Вестник АН СССР, 1955, № 2.
21. Обзор по материалам совещания по прикладной механике и машиностроению в Лондоне, 1953.
22. Л. С. Палатник, О структуре «белой» зоны. В сб. Физика металлов и металловедение, т. 2, 1956.

23. Л. С. Палатник, Изв. АН СССР, серия физич., 1951, № 2.
24. И. Л. Королев, Механические и физические свойства хромистой стали, легированной азотом, Труды Всесоюз. заочн. политех. ин-та.
25. Я. С. Уманский, Физические основы металловедения, Металлургиздат, 1949.
26. Л. Я. Попилов, Электроупрочнения инструмента, Лениздат, 1950.
27. С. А. Векшинский, Новые методы металлографического исследования сплавов, ОГИЗ, 1944.
28. В. Н. Просвирин, Влияние внешнего давления на фазовые превращения в стали и чугуна, Машгиз, 1947.
29. Г. В. Курдюмов, Проблемы металловедения и физики металлов, М., 1952.
30. Л. С. Палатник, Труды физ. отд. Харьковского гос. ун-та, т. 4, 1953.

И. И. САФРОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ КАРБИДАМИ, НИТРИДАМИ И БОРИДАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Абразивному износу подвержены многие детали современных машин, особенно сельскохозяйственных и дорожных. В условиях работы в абразивной среде многие материалы рабочих органов не являются достаточно износостойкими. Известно, что износу подвергаются поверхностные слои, а не деталь в целом. Поэтому вопрос повышения износостойкости поверхностных слоев весьма актуален. Одним из способов упрочнения поверхностных

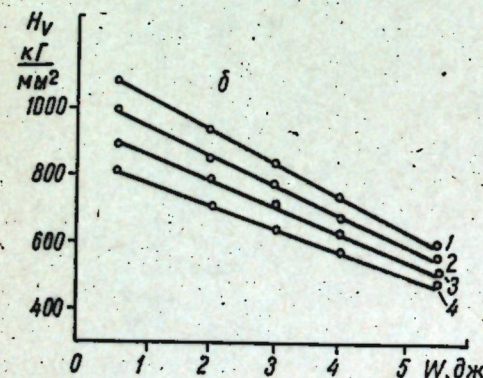
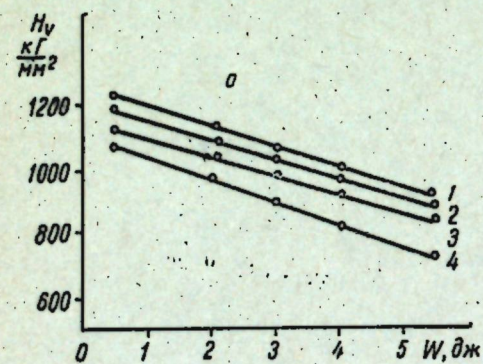


Рис. 1. Влияние энергии и длительности упрочнения в среде азота на микротвердость:

а — белый слой взаимной кристаллизации;
б — зона термического влияния.
1— $\tau=1$ сек/мм²; 2— $\tau=0,5$ сек/мм²; 3— $\tau=4$ сек/мм²;
4— $\tau=8$ сек/мм²

микротвердость снижается. Это объясняется тем, что с увеличением энергии импульса увеличивается перепад температур теплового поля, что увеличи-

вает глубину и степень прогрева легируемого слоя, приводя к снижению концентрации легирующих элементов в «белом слое» взаимной кристаллизации.

Одновременно происходит частичный отпуск слоев зоны термического влияния, число которых зависит от величины энергии импульса и времени процесса. Одновременно исследовалось влияние длительности процесса легирования на микротвердость. На рис. 1, б приведены зависимости микротвердости слоев зоны термического влияния от величины энергии электрического импульса для различных длительностей процесса легирования.

Анализ зависимостей микротвердости (H_v) от величины энергии электронического разряда и длительности процесса легирования позволил установить, что с увеличением времени обсыхания единицы стальной поверхности микротвердость ее снижается. Однако при длительности, равной 0,5 сек/мм², микротвердость «белого слоя» взаимной кристаллизации и слоев зоны термического влияния значительно ниже, чем при обсыхании их при длительности процесса 1 сек/мм². Это, вероятно, объясняется тем, что не успевает по времени протекать часть процессов, которые сопровождают электроническую форму разряда в воздушной среде.

На самом деле микротвердость поверхностного и диффузионного слоев определяется главным образом твердостью перенесенных частиц с легирующего электрода диффузионными (или перемешивающими) химическими процессами, так как за это время (0,5 сек/мм²) указанные процессы совершают преобразования лишь частично. Поэтому структурные изменения, происходящие в обсыханных поверхностях, не получают полных своих преобразований. Вследствие этого микротвердость упрочненных слоев понижается.

Как видно из графика (рис. 2), наибольшую микротвердость получает упрочненная поверхность за время легирования 1 сек/мм². Последующее увеличение этого времени ведет к уменьшению микротвердости.

Результаты металлографических исследований и замеры микротвердости показали, что с увеличением энергии искрового разряда и удельной длительности процесса в зоне термического влияния появляется отпущенный слой, который расположен ниже границы «белого слоя» взаимной кристаллизации. Особенно хорошо заметен этот слой при использовании электрода из сплава «Хастеллонд-Д». Наличие большого отпущенного слоя можно объяснить тем, что содержащийся в сплаве никель (84%) обладает большой теплопроводностью, а основной металл имеет гораздо меньшую теплопроводность. В связи с этим наносимый слой аккумулирует большую часть энергии теплового поля и тем самым увеличивает время воздействия энергии. За счет этих факторов появляется ярко выраженный отпущенный слой.

Изучалось влияние на микротвердость газовой среды, в которой осуществляется процесс электронического легирования. Установлено, что микротвердость «белого слоя» взаимной кристаллизации и зоны термического влияния при легировании карбидами титана в среде азота выше, чем в воздушной среде. На рис. 3 представлена зависимость микротвердости легированного слоя от энергии импульсного разряда для различных длительностей электронического легирования в среде азота.

Из сопоставления графиков (рис. 1 и рис. 3) следует, что азотная среда способствует повышению микротвердости примерно на 20—25% как «белого слоя» взаимной кристаллизации (рис. 3, а), так и зоны

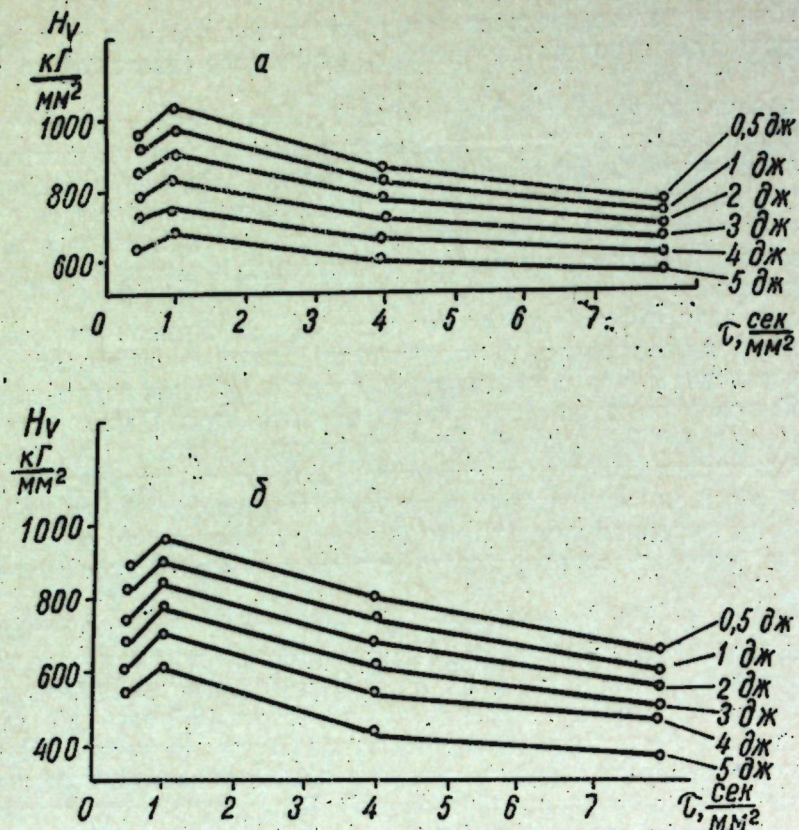


Рис. 2. Влияние длительности упрочнения на микротвердость: а — белый слой взаимной кристаллизации; б — зона термического влияния

термического влияния (рис. 3, б). Это объясняется дополнительным количеством образованных нитридов и карбонитридов. Азот и углерод принимают самое активное участие в образовании твердых износостойких поверхностных слоев. Однако и здесь величина энергии искрового разряда и длительность процесса оказывают влияние на понижение микротвердости. Это явление можно объяснить теми же причинами, которые вызывают понижение микротвердости легированного слоя в воздушной среде.

Анализ кривых графика (рис. 3) показал, что порог твердости при электронском легировании в среде азота появляется так же, как и в воздушной среде, при длительности процесса, равной 1 сек/мм^2 (рис. 4). Этот порог твердости значительно выше по сравнению с тем, который получен в процессе легирования в воздушной среде.

Максимальное содержание азота в упрочненных поверхностных слоях отмечено при длительности процесса легирования 1 сек/мм^2 .

Износостойкость поверхностных слоев металла, легированных электронным способом, в значительной степени зависит от материала электрода (анода). На рис. 5, а приведены зависимости износа упрочненного образца от времени износа для диборида титана TiB_2 — 67% (кривая 1), для карбида титана TiC — 70% (кривая 2), TiC — 79,5% (кривая 3), TiC — 67% (кривая 4).

Как показали исследования, наибольшую абразивную износостойкость имеют поверхностные слои, легированные диборидом титана, которые обладают износостойкостью, примерно в два раза большей, чем

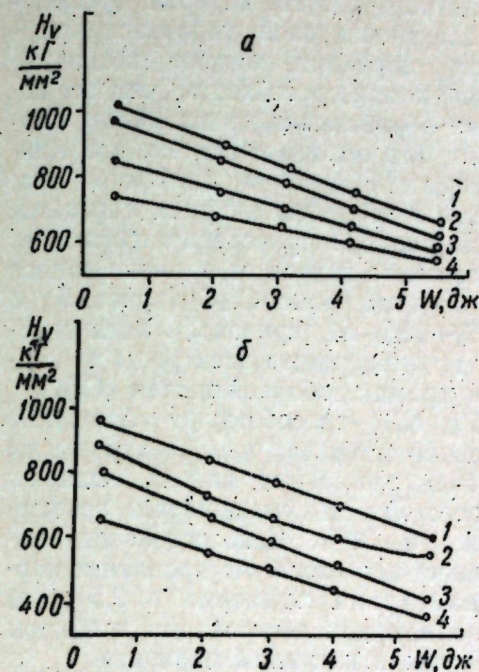


Рис. 3. Влияние энергии и длительности легирования на микротвердость: а — белый слой взаимной кристаллизации; б — зона термического влияния: 1 — $\tau = 1 \text{ сек/мм}^2$; 2 — $\tau = 0,5 \text{ сек/мм}^2$; 3 — $\tau = 4 \text{ сек/мм}^2$; 4 — $\tau = 8 \text{ сек/мм}^2$

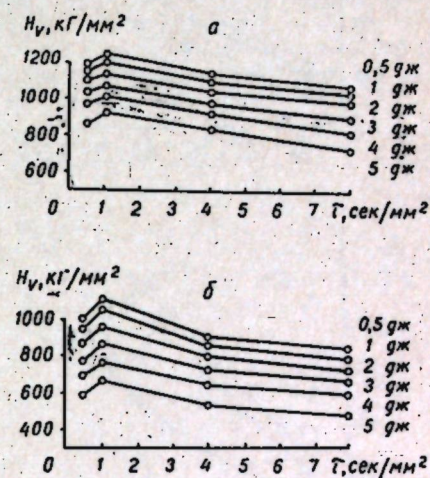


Рис. 4. Влияние длительности легирования в азотной среде на микротвердость: а — белый слой взаимной кристаллизации; б — зона термического влияния

легированные карбидом титана, что объясняется высокой микротвердостью боридов.

Износостойкость карбидов титана определяется содержанием карбидов. Даже если в состав одного из электродов входило железо (30%) при 70% TiC , а в состав другого — специальная высоколегированная сталь (33%), но с меньшим содержанием карбида титана (67%), то большую износостойкость имели те поверхности, которые обескшивались электродами с большим содержанием карбида титана.

Износостойкость зависит также от связующего материала. Так, например, поверхности после электронского легирования электродами, состоящими из карбида титана (79,5%) и 18% общего углерода, карбида титана (67%) и 33% жаропрочной стали, показали абразивную износостойкость несколько ниже по сравнению с теми упрочненными поверхностями, которые обескшивались электродами, состоящими из карбида титана (70%) со связкой железа (30%).

На рис. 5, б показаны зависимости абразивного износа поверхностных слоев металла от времени износа для диборида циркония (ZrB_2) — кривая 1, карбида циркония (ZrC) — кривая 2, нитрида циркония (ZrN) — кривая 3. И в данном случае наибольшую износостойкость имеют поверхностные слои, легированные диборидами циркония. Это указывает на повышенную износостойкость слоев металла, легированных соединениями бора. Кроме того, в состав диборида циркония входит 5% Mo , который придает ему повышенную твердость и износостойкость. Поверхности, легированные карбидом циркония и нитридом циркония, показали разную износостойкость.

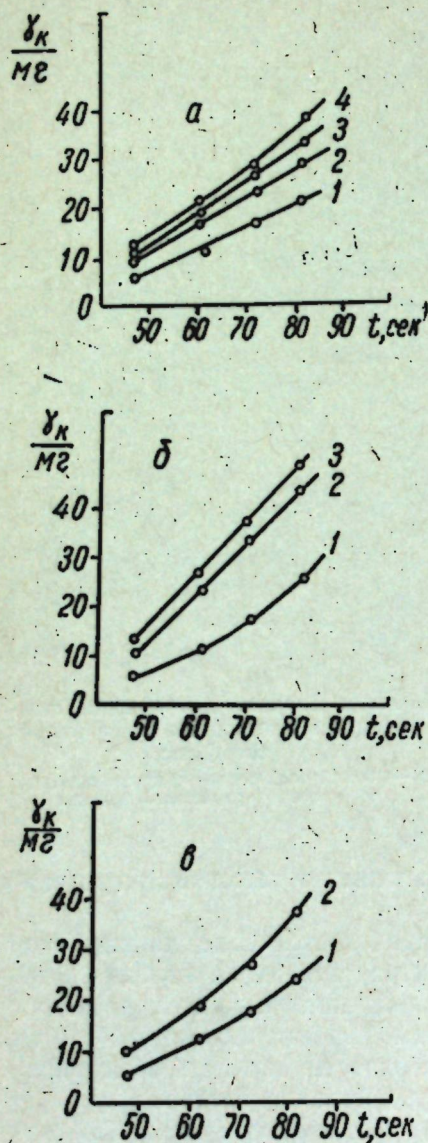
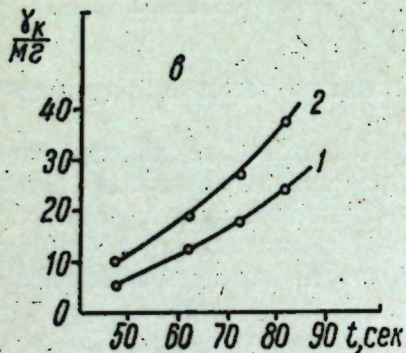
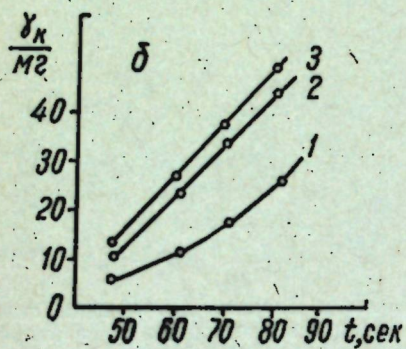
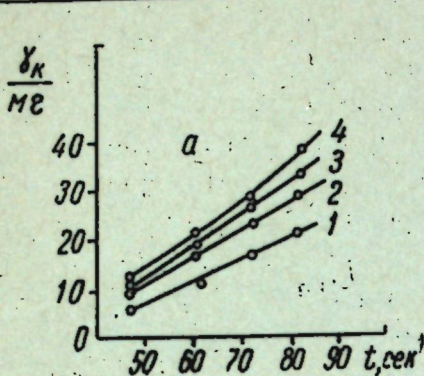


Рис. 5. Изменение абразивного износа от времени испытания:

а) 1 — диборид титана (67%); 2 — карбид титана (70%); 3 — карбид титана (79,5%); 4 — карбид титана (67%); б) 1 — диборид циркония; 2 — карбид циркония; 3 — нитрид циркония; в) 1 — карбид хрома; 2 — карбид хрома с никелем



Те поверхности, которые прошли электронское упрочнение карбидом циркония, имели несколько большую износостойкость, чем те, которые обрабатывались нитридом циркония. Это объясняется тем, что микротвердость карбида циркония значительно выше, чем нитрида циркония.

На рис. 5, в приведена зависимость абразивного износа от времени износа для карбида хрома Cr_3C_2 (кривая 1) и $\text{Cr}_3\text{C}_2 + 15\% \text{Ni}$ (кривая 2). Установлено, что легирующие электроды из карбида хрома с добавкой никеля ($\text{Cr}_3\text{C}_2 + 15\% \text{Ni}$) способствуют большему переносу металла, чем электроды из карбида хрома без никеля. Однако износостойкость уменьшается примерно на 25—30%. Износостойкость поверхностных слоев, легированных карбидами хрома, примерно в 2,5 раза выше, чем при легировании карбидом циркония и нитридом циркония.

Металлографические исследования образцов, упрочненных электронским способом, показали, что между основным металлом и нанесенным слоем из карбида титана, вольфрама, хрома и др. не наблюдается видимой границы. Не было обнаружено скальвания, отслаиваний упрочненного слоя. Отмечено в некоторых случаях и наличие в слое небольшого количества микрогазовых пузырей.

Таким образом, для получения износостойких поверхностей любых токопроводящих материалов можно с успехом применять электронское легирование электродами, состоящими из карбидов и боридов.

Выводы

1. Оптимальная длительность процесса легирования равна 1 сек/мм^2 .
2. Лучшей износостойкостью обладают поверхности, легированные карбидом бора, диборидом титана, диборидом циркония, карбидом хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Петров, И. И. Сафронов, Повышение долговечности ножей комбайнов, сенокосилок и жаток электронским способом, Труды КСХИ, т. XXXIII.
2. И. И. Сафронов, Структура поверхностного слоя после электронского легирования стали, Известия АН МССР, 1964, № 5.
3. Ю. Н. Петров, И. И. Сафронов, Электронским способом упрочнения деталей, Колхозно-совхозное производство Молдавии, 1965, № 4.
4. Ю. Н. Петров, И. И. Сафронов, С. П. Фурсов, Электронским способом повышения долговечности режущих элементов сельскохозяйственных машин, Электронная обработка материалов, 1965, № 1.

И. А. КОЖУХАРЬ, М. К. БОЛОГА, Ю. Т. БУРБУЛЯ

ТЕПЛОТДАЧА ВЕРТИКАЛЬНОГО ЦИЛИНДРА
ПРИ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ ЖИДКОСТИ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Анализ результатов исследований, посвященных изучению влияния электрического поля на теплообмен в жидкостях и газах, позволил заключить, что теоретическая и практическая значимость вопроса не вызывает сомнения, но данные для непосредственного приложения этого способа к конкретным условиям фактически отсутствуют [1]. Исследование поведения неравномерно нагретой диэлектрической жидкости показало, что в электрическом поле температура резко выравнивается, а следовательно, возникающие гидродинамические явления при соответствующих условиях могут сопутствовать существенной интенсификации теплообмена [2, 3]. В связи с этим нами изучалась теплоотдача вертикальной трубы в электрическом поле при различных температурных напорах и температурах рабочей среды.

Как показали результаты проведенных исследований, в диапазоне охваченных напряженностей происходит восьмикратный рост теплоотдачи, а преимущества этого метода при переходе к меньшим диаметрам очевидны, так как те же значения напряженности могут быть достигнуты при сравнительно невысоких напряжениях. Удачным применением такого способа интенсификации теплопередачи без дополнительных конструктивных изменений и гидродинамических приемов следует считать кольцевые прослойки, глухие каналы, герметические теплообменники, и в первую очередь под избыточным давлением. Последние выигрышны в том отношении, что рабочая среда защищена от ускоренного старения под воздействием внешних условий, а также от преждевременных загрязнений, которые неминуемо ведут к ухудшению диэлектрических свойств.

Исследования проводились в экспериментальной установке, вполне обеспечивающей условия теплоотдачи при свободной конвекции в неограниченном объеме, о чем свидетельствовали измерения температурного поля в рабочей жидкости. Схема установки представлена на рис. 1. Теплообменник представляет собой никелированную латунную трубку длиной 165 мм и диаметром 16 мм, внутри которой устанавливался электронагреватель, питающийся от регулируемого источника стабилизированного напряжения. Торцы теплоотдающего элемента тщательно изолировались текстолитовыми пробками такого же диаметра, тепловые потери через которые сводились до минимума. Конструкция нагревателя и толстостенная трубка способствовали выравниванию тепловых потоков и обеспечивали хорошую равномерность температуры по всей теплоотдающей поверхности. Температура стенки электрокалориметра измерялась медьконстантановыми термопарами диаметром 0,15 мм, установленными в канавке по образующей в непосредственной близости

от поверхности. Высокое напряжение подавалось на цилиндрический электрод диаметром 100 мм и длиной 200 мм, изготовленный из металлической сетки ячейкой 4×4 мм, который закреплялся к внешним торцам текстолитовых пробок с учетом обеспечения минимального сопротивления движению жидкости.

Источниками высокого напряжения служили рентгеновская установка УРС-60, выпрямитель ИВН-1 и лабораторный трансформатор И-50. В качестве рабочей среды использовалось трансформаторное масло марки ТМ-4, которое предвари-

тельно было осушено методом центрифугирования. Выбор рабочей среды и условий ее предварительной очистки был обусловлен широким применением масла ТМ-4 и стремлением распространить полученные результаты на теплообменники и существующие технологические процессы, в которых используется указанная среда или подобные ей диэлектрические жидкости. Опыты проводились в специальном сосуде диаметром 300 мм и высотой 500 мм, в центральной части которого жестко подвешивалась модель. Между двойными стенками сосуда циркулировала вода, подогретая в термостате. Температуру рабочей жидкости измеряли такими же термопарами, установленными около стенок и в толще жидкости на различных высотах, а также ртутным термометром с ценой деления 0,1°C.

Прежде чем приступить к основным исследованиям, установку выводили на стационарный режим, о чем свидетельствовало хорошее совпадение полученных экспериментальных результатов с известными надежными данными по свободной конвекции. После установления стационарного режима компенсационным методом измеряли термоэдс всех термопар, регистрировали показания термометра и электрических приборов. Затем на сетку подавали высокое напряжение и увеличением силы тока в цепи нагревателя восстанавливали прежний температурный напор. В такой очередности опыты проводились при различных напряженностях поля, температурах жидкости и температурных перепадах.

Количество тепла, воспринимаемое трансформаторным маслом, определяли по тепловому балансу; опытные данные обрабатывали в виде зависимости α_E/α_0 и $\lg \alpha_E$ от напряженности поля, где α_E — коэффициент теплоотдачи в электрическом поле, а α_0 — без поля. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2 и 3. Из кривых рис. 2 легко видеть, что при температуре жидкости 18°C включение поля приводит к резкому увеличению теплоотдачи и эффект усиливается с ростом температурного напора. В области небольших напряженностей отношение α_E/α_0 быстро растет, в дальнейшем кривые становятся более пологими, а некоторые из них проходят через максимум. Следует заметить, что

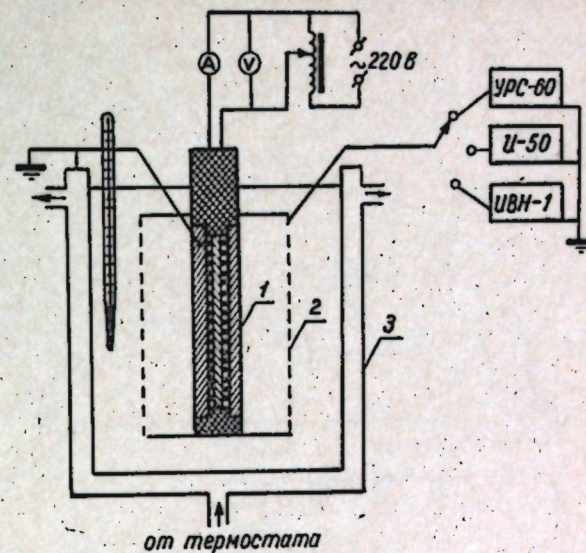


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 — электрокалориметр; 2 — металлическая сетка;
3 — сосуд с двойными стенками.

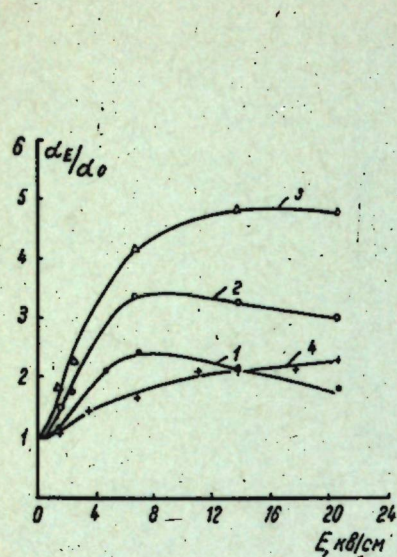


Рис. 2. Зависимость относительного роста теплоотдачи от напряженности поля при различных температурных перепадах:

1—18°C, $\Delta t=6$ град; 2—18°C, $\Delta t=11$ град;
3—18°C, $\Delta t=21$ град; 4— $t_{ж}$, 36°C, $\Delta t=5$ град



Рис. 3. Зависимость относительного роста теплоотдачи от напряженности поля при $t_{ж}=56^\circ\text{C}$ и различных температурных перепадах:

1—6; 2—11; 3—22 град

отдельные опыты проводились при температурных напорах, немного отличающихся от приведенных значений, однако правомерность их обобщения не вызывает опасения, так как разброс точек незначительный и носит неопределенный характер.

Первостепенным фактором, приводящим к интенсификации теплоотдачи, следует считать движение рабочей среды в электрическом поле, движение, которое подобно втягиванию диэлектрика между пластинами конденсатора. Однако в применяемой конструкции использование сетки обеспечивало уменьшение сопротивления из-за проникновения жидкости в межэлектродное пространство по всей длине и ослабления влияния вязкости среды, так как имело место скольжение горячих слоев жидкости по менее нагретым в непосредственной близости от высоковольтного электрода. При подаче высокого напряжения жидкость как бы перемешивалась, но в сочетании со свободной конвекцией результирующее движение получалось упорядоченным, о чем удавалось следить по волнам на поверхности, когда электрокалориметр погружался в жидкость на небольшую (1—2 см) глубину.

Зависимость теплоотдачи от напряженности хорошо выражена всеми представленными кривыми, которые, как правило, сдвигаются в области больших

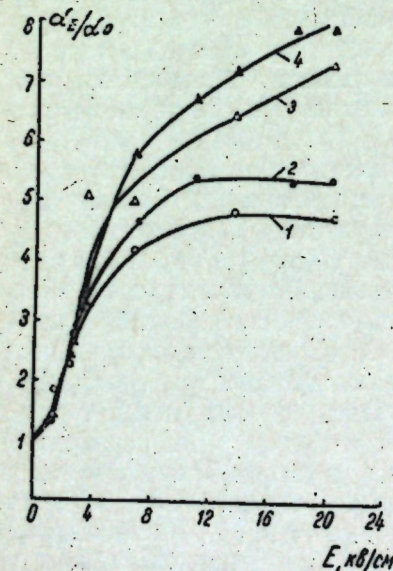


Рис. 4. Зависимость относительного роста теплоотдачи от напряженности поля при постоянном температурном перепаде ($\Delta t=21^\circ\text{C}$) и различных температурах жидкости:

1—18°C; 2—36°C; 3—56°C; 4—74°C

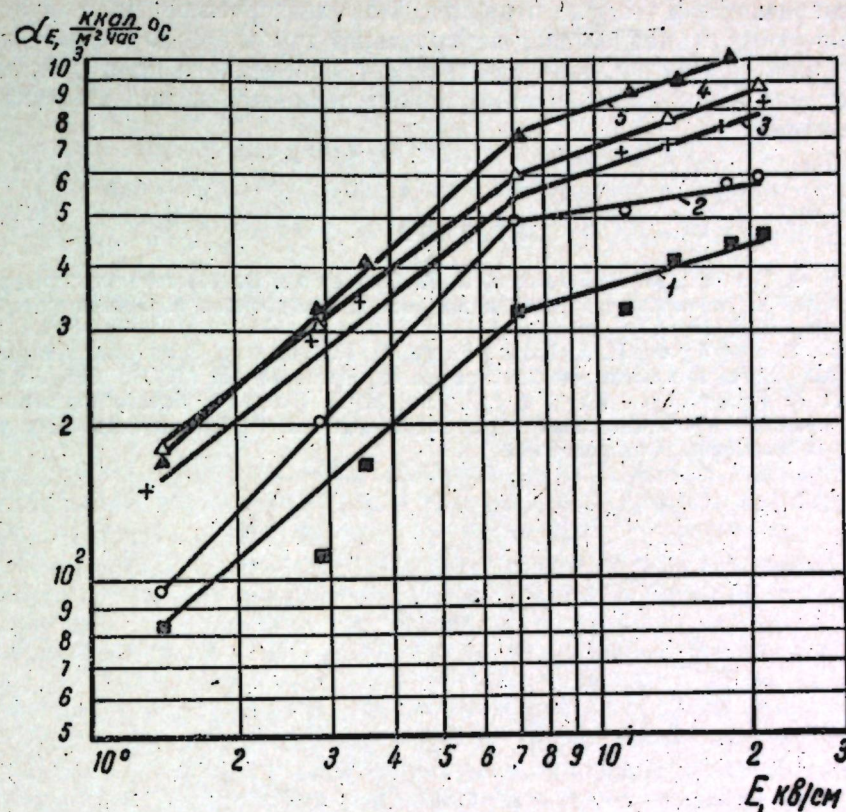


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплоотдачи от напряженности поля при различных температурных перепадах и температурах жидкости:

1—55°C; $\Delta t=6,4$; 2—55°C; $\Delta t=11,4$; 3—36°C; $\Delta t=20,8$; 4—55°C; $\Delta t=22$; 5—74°C; $\Delta t=20,5$

напряженностей с ростом температурного напора и температуры рабочей среды (рис. 3 и 4). Это может быть следствием усиления хаотического движения в жидкости с повышением температуры, что, в свою очередь, препятствует направленному действию поля.

С ростом температуры воздействие поля становится более эффективным, что в основном является следствием уменьшения вязкости трансформаторного масла. При температуре среды 74°C и температурном напоре 20°C происходит восьмикратное увеличение теплоотдачи; по сравнению с α_E/α_0 при $t_{ж}=55^\circ\text{C}$ рост ее незначителен, в связи с чем можно заключить, что указанное значение $t_{ж}$ составляет нижнюю границу интервала температур, приемлемого с точки зрения воздействия поля на теплоотдачу. Однако в зависимости от напряженности кривые сохраняют наклон в сторону роста теплообмена, и если учесть электрическую прочность используемой среды, то максимальная эффективность еще не достигнута.

Интерпретация полученных результатов в виде $\lg \alpha_E = f(\lg E)$ показывает, что зависимость теплоотдачи от напряженности поля хорошо аппроксимируется прямыми, наклон которых изменяется при определенной напряженности поля (рис. 5). Следовательно, для приближенного расчета коэффициента теплоотдачи вертикальной трубы к трансформаторному маслу под воздействием электрического поля можно пользоваться формулой $\alpha_E = \alpha_0 E^n$, где $n=0,51$ при $1 < E < 7$ кВ/см и $n=0,28$ при $7 < E < 20$ кВ/см, E —численное значение напряженности.

Эксперименты в воздухе показали, что электрическое поле практически не влияет на теплоотдачу вертикальной трубы (Δt до 100 град) при естественной конвекции. Под воздействием переменного поля движение жидкости не наблюдалось и коэффициент теплоотдачи также оставался неизменным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Бабой, М. К. Болога, К. Н. Семенов, Воздействие электрических полей на теплообмен в газах и жидкостях, Электронная обработка материалов, 1965, № 1.
2. Ю. Т. Бурбуля, И. А. Кожухарь, М. К. Болога, Электроконвективная теплоотдача в диэлектрических жидкостях, Известия АН МССР, 1965, № 2.
3. И. А. Кожухарь, Ю. Т. Бурбуля, М. К. Болога, Электротермическая конвекция в непроводящей жидкости, Труды 4-й конференции молодых ученых Молдавии, Кишинев, 1966.

К. Н. СЕМЕНОВ, М. К. БОЛОГА

ТЕПЛОТДАЧА ТОНКИХ ЦИЛИНДРОВ
ПРИ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ ВОЗДУХА
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ РАЗЛИЧНОЙ ЧАСТОТЫ

Вопросу теплоотдачи тонких проволок в воздухе под воздействием электрического поля посвящено очень небольшое количество исследований. В работе [1] приводятся результаты влияния постоянного электрического поля отрицательной полярности на теплоотдачу медной нити диаметром 40 мк, расположенной по оси цилиндра, на который подавалось высокое напряжение, при постоянной ее температуре 188°C. Внутренний диаметр цилиндра равнялся 44 мм, длина — 60 мм. Экспериментально было установлено, что при напряжениях до 10 кВ ($E = 750$ кВ/см) рост теплоотдачи пренебрежимо мал и составляет около 1%, а при дальнейшем увеличении напряжения до 25 кВ темп роста отношения теплового потока при наличии поля к тепловому потоку без поля увеличивается, тем не менее наибольшее его значение составляет лишь $\frac{Q_E}{Q_0} = 1,15$ при $E = 1875$ кВ/см.

В работе [2] дается анализ исследований воздействия переменного поля промышленной частоты на теплоотдачу медной нити того же диаметра (40 мк) при различных ее температурах ($t_n = 40; 102$ и 108 °C), диаметре 15 мм и длине цилиндров 90 и 200 мм. Получено, что с увеличением напряженности поля и ростом t_n отношение $\frac{Q_E}{Q_0}$ возрастает. При одинаковой напряженности большим t_n соответствуют большие значения отношения тепловых потоков, достигающие $\frac{Q_E}{Q_0} = 2,3$ при $t_n = 108$ °C и $E = 1000$ кВ/см. Изучение влияния частоты поля (50; 200 и 300 гц) при $t_n = 135$ °C в диапазоне напряжений до 4,5 кВ (450 кВ/см) показало, что при отсутствии коронного разряда изменение частоты не ощутимо, в то время как после возникновения короны с ростом частоты наблюдается резкое увеличение крутизны кривой $\frac{Q_E}{Q_0} = f(E)$. Отмечалось влияние колебаний нити на ее теплоотдачу.

Нами также изучалось влияние переменного поля с частотой 50 гц при напряженностях до 500 кВ/см на теплоотдачу медной проволоки диаметром 70 мк, расположенной по оси медного цилиндра с внутренним диаметром 17 мм и длиной 120 мм при $t_n = 33; 45; 52$ и 83 °C [3]. Было установлено, что во всем диапазоне исследуемых температур зависимость $\frac{Q_E}{Q_0} = f(E)$ имеет максимум, который с ростом температурного перепада Δt сдвигается в сторону больших напряженностей поля, а для незначительных Δt ($t_n = 33$ и 45 °C) наблюдалось появление отрица-

тельных значений $\Delta Q \left(\frac{\alpha_E}{\alpha_0} < 1 \right)$. Последний результат качественно согласуется с данными других авторов [4], исследовавших воздействие постоянных электрических полей на теплообмен тонких проволок с жидкостями. Однако в нашем случае возникает коронный разряд, который также играет существенную роль. Максимальное значение относительного коэффициента теплоотдачи в этом случае равно $\frac{\alpha_E}{\alpha_0} = 3,2$ при $E = 312$ кВ/см.

Опыты с растяжением нити и без него позволили оценить влияние вибраций на интенсивность теплоотдачи.

В работах [1, 2, 3] эксперименты проводились при атмосферных условиях для случая горизонтального расположения нитей. В связи с тем, что полученные результаты представляют несомненный интерес, а опыты были проведены в узком диапазоне определяющих величин, нами изучалась теплоотдача тонких проволок при воздействии электрических полей различной частоты и значительном изменении опытных параметров.

Схема установки, теплообменная модель, методика проведения экспериментов и обработки результатов аналогичны таковым в работе [3]. Однако в отличие от принятой ранее методики измерений использовалась схема двойного моста. Это было обусловлено необходимостью предотвращения нагрева плеч одинарного моста в связи с применением проволок больших диаметров, а следовательно, и значительных токов. Для проверки достоверности и воспроизводимости экспериментальных данных первоначально опыты проводились с медной проволокой диаметром 70 мк при ее температурах 29 и 39°C ($\Delta t = 13$ и 21°C) и частотах 50 и 200 гц. Как видно из рис. 1, опытные данные (кривые 1 и 3) качественно и количественно достаточно хорошо согласуются с ранее описанными нами результатами [3].

Характер зависимости $\frac{\alpha_E}{\alpha_0} = f(E)$ при $t_n = \text{const}$ для частоты 200 гц таков же, как и при $f = 50$ гц. В этом случае критическая напряжен-

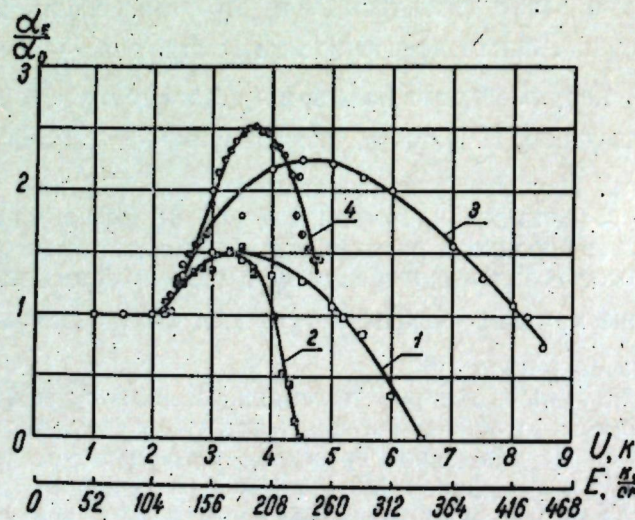


Рис. 1. Зависимость теплоотдачи медной нити диаметром 0,07 мм от частоты и напряженности поля:
1 — 50 гц, $t_n = 29^\circ\text{C}$; 2 — 200 гц, $t_n = 29^\circ\text{C}$; 3 — 50 гц, $t_n = 39^\circ\text{C}$;
4 — 200 гц, $t_n = 39^\circ\text{C}$

ность поля также равна 100 кВ/см, по достижении которой кривые резко увеличивают свой наклон и стремятся к максимуму. Затем теплоотдача уменьшается, и кривые переходят в область отрицательных значений относительного приращения коэффициента теплоотдачи $\Delta \left(\frac{\alpha_E}{\alpha_0} \right)$. При частоте 200 гц спад кривых начинается при меньших напряженностях поля, а уменьшение отношения коэффициентов теплоотдачи происходит с большей скоростью, чем при $f = 50$ гц. Большая теплоизоляция поверхности нагрева в переменном электрическом поле повышенной частоты, возможно, является следствием подавления теплоотдачи, обусловленной ростом вязкости воздуха за счет большей инерционности дипольных молекул.

С медным нагревателем диаметром 0,1 мм эксперименты проводились при $t_n = 30^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 11^\circ\text{C}$) для частот 50 и 200 гц. Ход кривых и численные значения в этом случае (рис. 2) немного отличаются от результатов, приведенных на рис. 1. Отличием является то, что одинаковый рост теплоотдачи для нити диаметром 0,1 мм наблюдается при большем напряжении, чем для нити с диаметром 0,07 мм, то есть кривые в этом случае сдвинуты в сторону больших напряженностей поля. Это и очевидно, если учесть, что напряженность на поверхности нити пропорциональна $\frac{1}{r \cdot \ln R/r}$, и принять во внимание зависимость теплоотдачи от квадрата напряженности поля, как это следует из теории электротермической конвекции.

Опыты по исследованию теплоотдачи с никелевой поверхности проводились при $d_n = 0,3$ мм во всем изучаемом диапазоне частот ($f = 25, 50, 100$ и 200 гц) при различных температурах нити ($t_n = 44, 82, 143^\circ\text{C}$) и различных температурных напорах ($\Delta t = 27, 64, 125^\circ\text{C}$). На рис. 3 нанесены опытные точки зависимости $\frac{\alpha_E}{\alpha_0} = f(E)$ при $f = 50$ гц. Резкое увеличение

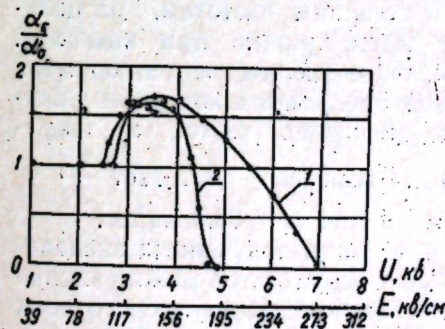


Рис. 2. Зависимость теплоотдачи медной нити диаметром 0,1 мм от частоты и напряженности поля при $t_n = 30^\circ\text{C}$:
1 — 50 гц; 2 — 200 гц

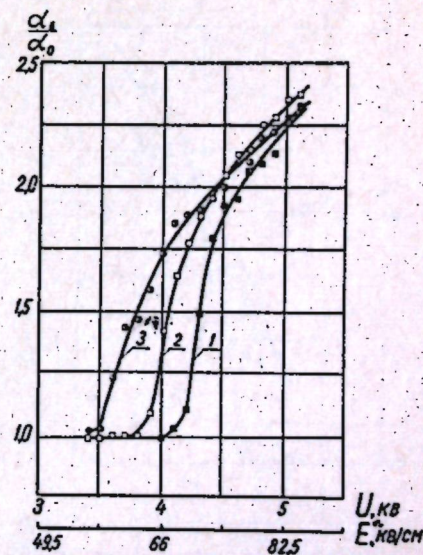


Рис. 3. Рост относительной теплоотдачи никелевой проволоки диаметром 0,3 мм в зависимости от ее температуры и напряженности поля при $f = 50$ гц:
1 — 44°C; 2 — 82°C; 3 — 143°C

теплоотдачи начинается после достижения критической напряженности поля, изменяющейся от 50 до 70 кв/см и зависящей от температурного напора и частоты. Качественный анализ результатов показывает, что для всех частот кривые сохраняют форму, аналогичную приведенной выше.

При увеличении температурного напора критическая напряженность поля падает. Уменьшение критической напряженности с ростом разности температур между проволокой и воздухом в известной степени объясняется возникновением короны. Как известно [5], в случае значительной неоднородности поля на нити возникает коронный разряд. Последний наблюдался авторами работы [2] и нами во всех опытах с тонкими нагретелями. Критическое напряжение в этом случае есть напряжение зажигания коронного разряда, после чего около нити образуется светящийся фиолетовый шнур, интенсивность свечения которого с ростом напряженности поля увеличивается. Кроме этого, из-за несоосности нити и высоковольтного цилиндра нить неизбежно начинает вибрировать, что также наблюдалось визуально [2,3], когда не применялось растягивающее устройство. Оба эти фактора, помимо эффекта электротермической конвекции в неоднородном поле, увеличивают теплоотдачу. Повышение температуры нити способствует усилению обоих процессов, так как, с одной стороны, с ростом t_n возникает термоэлектронная эмиссия и увеличивается ионизация молекул воздуха, что усиливает ионный (электрокондуктивный) перенос, а, с другой стороны, при увеличении t_n удлиняется нить и, соответственно, растет амплитуда пульсаций. Очевидно, что с ростом t_n увеличивается и электроконвективный перенос тепла, пропорциональный температурному перепаду Δt .

Влияние частоты высокого напряжения на теплоотдачу при $t_n = 82^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 64^\circ\text{C}$) иллюстрируется данными, приведенными на рис. 4. С ростом частоты до 200 гц критическая напряженность возрастает от 60 до 70 кв/см. После достижения $E_{кр}$ все кривые эквидистантны, причем при

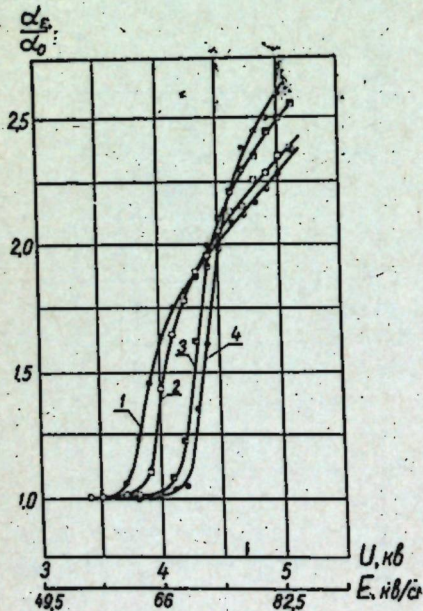


Рис. 4. Влияние частоты высокого напряжения на теплоотдачу никелевой проволоки диаметром 0,3 мм при $t_n = 82^\circ\text{C}$:

1 - 25 гц; 2 - 50 гц; 3 - 100 гц; 4 - 200 гц

увеличении частоты значения $\frac{\alpha_E}{\alpha_0}$, соответствующие изменению их наклона, возрастают. В области небольших напряжений кривые, соответствующие более низким частотам, идут выше, а при напряжениях, превышающих 4,5 кв, расположение зависимостей изменяется на обратное: кривые, относящиеся к большим частотам, располагаются выше кривых при низких f . Максимальное увеличение теплообмена никелевой проволоки с воздухом в изученном диапазоне частот и температурных напоров достигает $\frac{\alpha_E}{\alpha_0} = 2,3 \div 2,8$ при $E = 82,5$ кв/см.

На основании полученных экспериментальных результатов можно заключить, что влияние электрического поля с частотой до 200 гц на теплоотдачу тонких цилиндров при свободной конвекции воздуха и незначительных температурных перепадах аналогично воздействию поля промышленной частоты. Характер зависимости от

носительного увеличения теплоотдачи от напряженности поля одинаков для проволок различных диаметров. При постоянной частоте с ростом температуры теплоотдающей поверхности критическая напряженность поля уменьшается. С увеличением частоты при фиксированном температурном напоре критическая напряженность возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Мотулевич, В. М. Ерошенко, Ю. Н. Петров, Влияние электростатических полей на конвективный теплообмен, В сб. Физическая газодинамика и теплообмен, Изд-во АН СССР, 1961.
2. В. П. Мотулевич, Ю. Н. Петров, И. Н. Макаревич, Экспериментальное исследование конвективного теплообмена в электрических полях, В сб. Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, Изд-во АН СССР, 1962.
3. Н. Ф. Бабой, М. К. Болога, К. Н. Семенов, Воздействие электрических полей на теплообмен в газах и жидкостях, Электронная обработка материалов, № 1, 1965.
4. G. Ahsmann, R. Kronig, Appl. Sci. Res., A2, 235, 1950; A3, 83, 1951.
5. Н. А. Капцов, Электроника, ГИТТЛ, 1956.

Э. В. РЕШЕТЬКО, Ю. А. ЩЕГЛОВ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ДРОБЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Многие виды плодов и ягод, поступающие на консервные заводы для переработки на соки, подвергаются до прессования механическому измельчению на дробилках. Этот способ благодаря своей простоте наиболее распространен в настоящее время.

Механическое измельчение сырья только тогда дает хороший технологический эффект, когда большая часть клеток повреждается [1]. Это связано с тем, что протоплазма живой неповрежденной клетки плохо проницаема для находящихся в соке экстрактивных веществ и оказывает большое сопротивление выходу сока из ткани при прессовании. В погибших клетках протоплазма теряет эту способность, и сок очень легко выходит из ткани. Поэтому чем сильнее будет раздроблена растительная ткань, тем больше будет повреждено клеток и, значит, более полно они отдадут сок. Но нельзя и слишком мелко дробить сырье, так как при прессовании могут ухудшиться условия для дренажа сока, вплоть до полного прекращения его выхода.

Для каждого вида растительного сырья существует оптимальная степень дробления его перед прессованием, обеспечивающая максимальный выход сока за короткое время, и поэтому очень важно уметь правильно определять размер частиц, получаемых после дробления, а отсюда и правильно регулировать ножи дробилки. Не менее важное значение для процесса прессования имеет однородность состава частиц мезги.

Есть несколько методов определения величины частиц, но они или требуют много времени или недостаточно точны. Л. Т. Кочетовой [2] разработан удобный метод определения величины частиц пюреобразных продуктов, но он не может быть использован для определения величины частиц мезги, идущей на прессование. Интересная методика определения величины частиц и степени неоднородности состава предложена А. Л. Соколовой и Б. Л. Терешиним [3] для кристаллов сахара.

Мезга, получаемая при дроблении растительной ткани, состоит из частиц весьма различной величины, и для оценки ее технологических качеств нужно уметь быстро определять среднюю величину частиц и степень дробления.

Для этого можно воспользоваться методом, основанным на измерении объема воды, вытесненной определенным количеством частиц мезги. В наших опытах отсчитывалось подряд, без выбора, сто частиц.

В мензурку или мерный стакан с дистиллированной водой погружаются сто частиц растительной ткани и по разности уровней определяется объем воды, вытесненной этими частицами. Деление его на 100 дает средний объем частиц дробленной растительной ткани.

Если обозначить V_1 — начальный объем воды в мензурке в мл;
 V_2 — объем воды в мензурке вместе с частицами ткани в мл;
 N — количество частиц,

то средний объем частиц дробленной ткани определится по формуле

$$V_{\text{ср}} = \frac{V_2 - V_1}{N} \cdot 1000 \text{ (мл}^3\text{)}. \quad (1)$$

При трех-пятикратной повторности и последующем усреднении результатов получается хорошая точность определения. В табл. 1 приведен пример определения величины частиц дробленной моркови.

Таблица 1

№ опыта	V_1 , мл	V_2 , мл	N , шт.	$V_{\text{ср}} = \frac{V_2 - V_1}{N} \cdot 1000$, мл ³
1	50,0	56,0	100	60
2	50,0	55,5	100	55
3	50,0	55,7	100	57
4	50,0	56,0	100	60
5	50,0	55,3	100	53
Среднее для пяти опытов				57

Этот метод прост и доступен и позволяет очень быстро определять достаточно точно средний размер частиц. Но влияние степени дробления на процесс сокоотдачи будет определяться этой средней величиной достаточно точно только тогда, когда неоднородность размера частиц невелика. Если же разброс в размере частиц большой, то этот метод будет недостаточно точен.

Более полно влияние степени дробления на сокоотдачу характеризует не средний, а эффективный размер частиц и степень неоднородности их состава. Для их определения можно воспользоваться методом вариационной статистики [4], который дает зависимость, позволяющую находить так называемый эффективный диаметр частиц d_e :

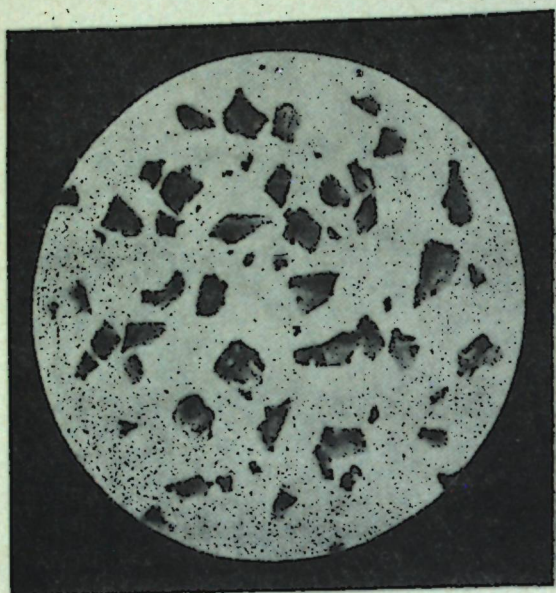
$$d_e = \sqrt{\frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i}} \text{ (мм)}, \quad (2)$$

где d_e — эффективный диаметр частиц мезги,

N_i — число частиц растительной ткани с диаметром d_i .

Очень удобно использовать для определения величин N_i и d_i часовой проектор типа ЧП, позволяющий получать увеличенные фотографии частиц дробленной ткани или производить измерения непосредственно на экране.

Для этого берут небольшую навеску мезги (в нашем случае 5 г) и помещают в чашку Петри. Туда же наливают воду слоем в 5—7 мм и все содержимое перемешивают так, чтобы частицы распределились по всей площади чашки (см. рис.). После этого чашку устанавливают на измерительный столик часового проектора под объектив с 10-кратным



Частицы дробленой столовой свеклы (расчет размера частиц в табл. 2)

увеличением. Поворотом барабанов микрометрических винтов приводят проекцию чашки приблизительно на середину экрана. Затем вертикальным перемещением измерительного стола, которое осуществляется вращением маховичка, добиваются резкого изображения частиц на экране и, пользуясь линейкой, производят измерение длины частиц.

При измерениях интервал между размерами частиц условно принимают равным 2 мм. Начинают с измерения и подсчета самых больших частиц, которые по размеру отличаются друг от друга не более чем на 2 мм. Далее переходят к

частицам меньшего размера. Полученные данные записывают в виде таблицы (табл. 2).

Таблица 2

Длина частиц, мм		N_i	$N_i d_i$	d_i^2	$N_i d_i^2$
Интервал 2,0	Среднее значение d_i				
12—14	13	5	65	169	845
10—12	11	5	55	121	605
8—10	9	8	72	81	648
6—8	7	8	56	49	392
4—6	5	13	65	25	325
2—4	3	17	51	9	153

$$\Sigma N_i = 56$$

$$\Sigma N_i d_i = 364$$

$$\Sigma N_i d_i^2 = 2968$$

После подсчета и измерения всех частиц, пользуясь формулами вариационной статистики, определяют:

1) среднеарифметический линейный размер частиц

$$M = \frac{\Sigma N_i d_i}{\Sigma N_i} = \frac{364}{56} = 6,3 \text{ мм}; \quad (3)$$

2) среднеквадратичное отклонение размера частиц

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma N_i d_i^2}{\Sigma N_i} - M^2} \text{ мм}; \quad (4)$$

первый член в подкоренном выражении можно заменить по формуле (2), тогда

$$\sigma = \sqrt{d_e^2 - M^2} = \sqrt{7,3^2 - 6,3^2} = 3,7 \text{ мм}; \quad (5)$$

3) коэффициент неоднородности состава частиц мезги; для яблок он не должен превышать 60—70%:

$$K = \frac{\sigma}{M} \cdot 100 = \frac{3,7}{6,3} \cdot 100 = 60\%. \quad (6)$$

Таким образом определяется неоднородность состава частиц мезги и эффективный диаметр этих частиц. Эти величины более полно характеризуют влияние степени дробления растительного сырья на технологический процесс получения сока и позволяют производить правильную регулировку дробилок на оптимальный режим и объективно оценивать их работу. Получение мезги с оптимальной степенью дробления и невысоким коэффициентом неоднородности состава частиц предопределяет высокий технологический эффект процесса получения сока.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Фан-Юнг, Б. Л. Флауменбаум, А. К. Изотов, Технология консервирования плодов и овощей, Пищепромиздат, 1961,
2. Л. Т. Кочетова, Консервная и овощесушильная промышленность, 1957, № 11.
3. А. Л. Соколова, Б. Н. Терешин, Сахарная промышленность, 1965, № 1.
4. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.

В. К. АНДРЕЙЧУК, А. Е. БЕЗНОСОВ, Л. И. ДЕХТЯРЬ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛА ВЫНОСЛИВОСТИ ДЕТАЛЕЙ
С ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ ПО ЛОКАТИ

Общепринятый метод определения предела выносливости по Велеру является длительным и дорогостоящим, так как требует испытания большого количества образцов (6—8 и более). В еще большей мере это относится к деталям с электролитическими покрытиями, что связано не только с продолжительностью испытания, но и с трудоемкостью изготовления усталостных образцов.

Внедрение в практику производства большого числа различных электролитов и необходимость выбора оптимальных режимов электролиза вызывают потребность в быстром определении пределов выносливости деталей с электролитическими покрытиями. В последнее время были предложены различные методы для ускоренного определения предела выносливости единичных образцов. Наибольшее применение нашли методы М. Про [1], Л. Локати [2] и В. С. Ивановой [3].

Для большинства отечественных усталостных машин [4] легко осуществим метод Локати, основанный на гипотезе М. Майнера [5], согласно которой разрушение детали наступает тогда, когда сумма относительных повреждаемостей деталей на различных уровнях переменных напряжений равна 1:

$$\sum \frac{n_i}{N_i} = 1, \quad (1)$$

где n_i — число циклов, пройденных образцом на заданном уровне напряжений;

N_i — долговечность на том же уровне напряжений.

В связи с тем, что метод Локати позволяет с удовлетворительной для практики точностью определять значение пределов усталости [2, 6], представляло значительный интерес оценить возможность применения указанного метода для определения предела усталости деталей (образцов) с электролитическими покрытиями. С этой целью нами были проведены специальные испытания по определению пределов выносливости как длительным (по Велеру), так и ускоренным (по Локати) методами.

Как известно, одним из недостатков метода Локати, могущих исказить результаты эксперимента, является неопределенность построения теоретических кривых усталости, необходимых для обработки опытных данных [3].

Этот недостаток может быть частично устранен следующим образом: 1) наклон кривых усталости принимается согласно теории В. С. Ивановой о критическом напряжении [3], т. е. кривая долговечности должна пройти при $N=200$ тыс. циклов через точку, соответствующую

напряжению, превышающему предполагаемый предел усталости на 6 кг/мм^2 ; 2) точка перегиба кривой по рекомендации И. В. Кудрявцева [6] принята $1,5 \cdot 10^6$ циклов. Недостаточное количество опытных данных, полученных методом Локати, не позволяет сделать обобщающих выводов относительно области его применимости и точности. В связи с этим нами был исследован широкий круг вопросов.

Было изучено влияние продолжительности испытания образцов с электролитическими покрытиями на каждой ступени нагружения (n_i), величины ступени напряжения ($\Delta\sigma$), толщины и вида покрытия (хромовое и железное), и схемы нагружения (консольный и чистый изгиб) на отклонение величины предела усталости, определенной ускоренным методом по сравнению с длительным.

Различные схемы нагружения создавались усталостными машинами МУИ-6000 (чистый изгиб) и УКИ-10М (консольный изгиб). Продолжительность испытаний на каждой ступени принималась 50, 100, 200 тыс. циклов, а величина ступени нагружения 1, 2, 4 кг/мм^2 . Толщина покрытий составляла 100 и 200 мк.

Хромовые покрытия были получены из тетрахроматного электролита [7] при стационарном режиме электролиза и в ультразвуковом поле, а железные — из хлористых горячих [8], холодных [9] и сернокислого [10] электролитов при стационарных режимах и в ультразвуковом поле. Покрытия были получены при различных плотностях тока. Определение предела выносливости по Велеру идентичных образцов проводилось на базе $5 \cdot 10^6$ циклов. В качестве образцов для усталостных испытаний была использована нормализованная сталь 45 с химическим составом (С 0,46%, Mn 0,74%, Si 0,25%).

Данные испытаний образцов по методу Локати изображаются диаграммой в координатах напряжение — логарифм числа циклов.

Дальнейшая обработка полученных результатов испытаний ведется следующим образом. На диаграмме через точку перегиба 1,5 млн. циклов [6] проводятся три кривые выносливости с наклоном согласно теории В. С. Ивановой [3] на разных уровнях напряжений, крайние из которых ограничивают ожидаемые значения предела усталости исследуемого образца с учетом рассеяния.

На диаграмму наносят также кривые результатов ступенеобразного испытания образцов. Далее следует суммировать отношение $\frac{n_i}{N_i} = a$ для различных ступеней нагрузок соответственно для каждой из трех гипотетических кривых.

На рис. 1 изображены данные испытаний двух серий образцов (10 и 11) с железными покрытиями с толщиной слоя 200 мк. Предел выносливости данных образцов по Велеру $17 \pm 1 \text{ кг/мм}^2$. На диаграмме изображены условные кривые усталости на уровнях 14, 16 и 18 кг/мм^2 .

При ступенеобразном нагружении величина ($\Delta\sigma$) была принята 2 кг/мм^2 и длительность испытания на каждой ступени (n_i) 50 и 100 тыс. циклов.

На рис. 2 изображены данные испытаний четырех серий образцов (16, 17, 18 и 19) с хромовыми покрытиями с толщиной слоя 100 мк.

Предел выносливости этих образцов по Велеру составляет $18 \pm 1 \text{ кг/мм}^2$. Условные кривые усталости были приняты на уровнях 16, 18 и 20 кг/мм^2 .

При ступенеобразном испытании образцов $\Delta\sigma$ принимались равными 1, 2 и 4 кг/мм^2 и $n_i = 100$ и 200 тыс. циклов.

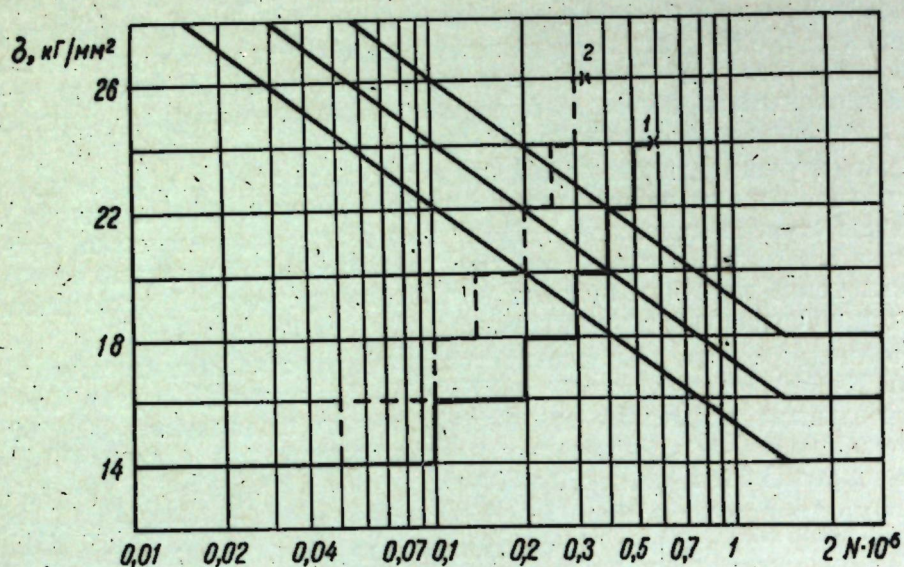


Рис. 1. Результаты ступенеобразных испытаний образцов с железными покрытиями:

1 - серия 10, $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$, $\Delta l = 100$ тыс.; 2 - серия 11, $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$, $\Delta l = 50$ тыс.

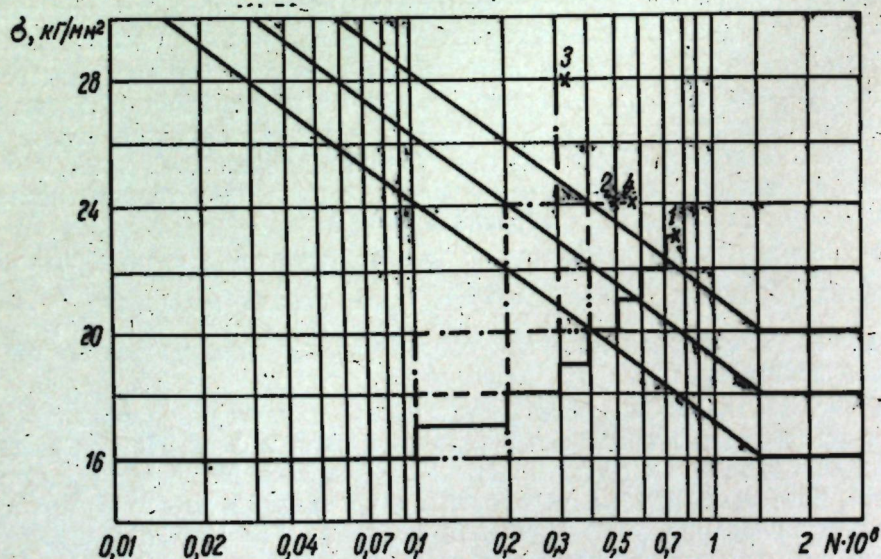


Рис. 2. Результаты ступенеобразных испытаний образцов с хромовыми покрытиями:

1 - серия 16, $\Delta\sigma = 1 \text{ кг/мм}^2$, $\Delta l = 100$ тыс.; 2 - серия 17, $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$, $\Delta l = 100$ тыс.; 3 - серия 18, $\Delta\sigma = 1 \text{ кг/мм}^2$, $\Delta l = 100$ тыс.; 4 - серия 19, $\Delta\sigma = 4 \text{ кг/мм}^2$, $\Delta l = 200$ тыс.

В табл. 1 и 2 даются подсчеты суммы относительных долговечностей, вычисленных для каждой из указанных трех условных кривых усталости.

Таблица 1

Относительные повреждения образцов с железными покрытиями на разных уровнях напряжений для кривой 1 (по рис. 1) — ($n_1 = 100$ тыс. циклов, $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$)

Напряжение σ , кг/мм ²	Относительное повреждение кривых усталости на уровнях напряжений, кг/мм ²		
	14	16	18
14	0,067	0	0
16	0,135	0,067	0
18	0,250	0,135	0,067
20	0,500	0,250	0,135
22	1,000	0,500	0,250
24	1,800	0,900	0,450
Сумма повреждений	3,852	1,842	0,902

Эти данные используются для построения кривых $a = f(\sigma)$.

Для образцов с железными покрытиями (рис. 3) имеем предел выносливости по Локати $17,5 \text{ кг/мм}^2$ при $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$ и $n_1 = 50$ тыс. (серия 10) и $17,7 \text{ кг/мм}^2$ при $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$ и $n_2 = 100$ тыс. (серия 11).

Таблица 2

Относительные повреждения образцов с хромовыми покрытиями на разных уровнях напряжений для кривой 1 (по рис. 2) ($n_1 = 100$ тыс. циклов, $\Delta\sigma = 1 \text{ кг/мм}^2$)

Напряжение, кг/мм ²	Относительные повреждения кривых усталости на уровнях напряжений, кг/мм ²		
	16	18	20
16	0,067	0	0
17	0,100	0	0
18	0,135	0,067	0
19	0,185	0,100	0
20	0,250	0,135	0,067
21	0,340	0,185	0,100
22	0,500	0,250	0,135
23	0,200	0,107	0,055
Сумма повреждений	1,744	0,834	0,357

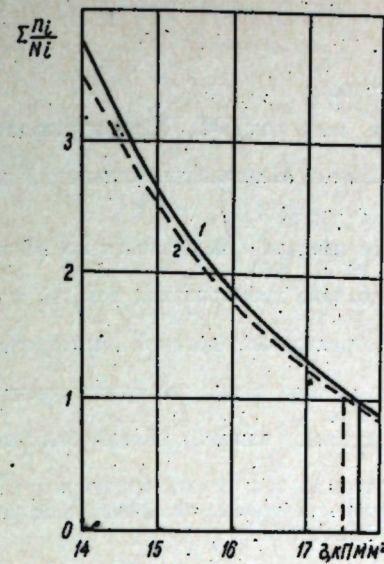
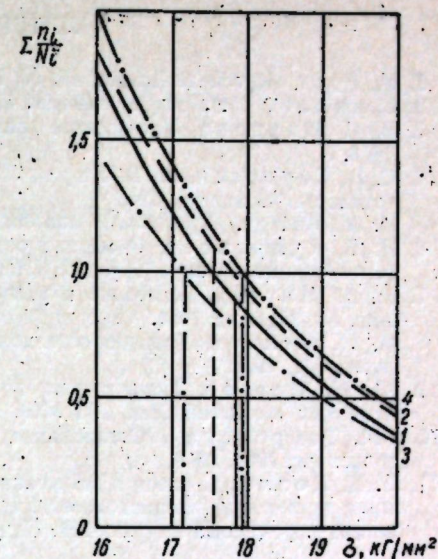
На рис. 4 приведены результаты определения пределов выносливости по Локати для образцов с хромовыми покрытиями. При $\Delta\sigma = 1 \text{ кг/мм}^2$ и $n_1 = 100$ тыс. (серия 16) — $\sigma_{-1} = 17,5 \text{ кг/мм}^2$; при $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$ и $n_2 = 100$ тыс. (серия 17) — $\sigma_{-1} = 17,9 \text{ кг/мм}^2$; при $\Delta\sigma = 4 \text{ кг/мм}^2$ и $n_3 = 100$ тыс. (серия 18) — $\sigma_{-1} = 17,2 \text{ кг/мм}^2$; при $\Delta\sigma = 4 \text{ кг/мм}^2$ и $n_4 = 200$ тыс. (серия 19) — $\sigma_{-1} = 17,8 \text{ кг/мм}^2$.

Результаты опытов (табл. 3) показывают достаточную близость пределов выносливости образцов по Локати и Велеру и дают возможность отметить следующее:

Результаты усталостных испытаний образцов, покрытых электролитическим железом и хромом Таблица 3

Номер серии	Вид покрытия	Используемые электролиты	Плотность тока, а/дсм	Схема нагружения	Толщина покрытия, мм	Количество циклов на ступенях нагружения, тыс.	Приращение напряжений, кг/мм ²	Предел выносливости, кг/мм ²		Отклонение предела выносливости	
								по Велеру	по Локати	абсолютное	в процентах
1	Без покрытия	—	1	Чистый изгиб	—	100	1	25,0	25,4	0,4	1,6
2	Железное	—	1	•	—	100	2	25,0	25,2	0,2	0,8
3	•	Хлористый горячий	1	•	0,2	100	2	18,0	18,5	0,5	2,8
4	•	Хлористый холодный	20	•	0,2	100	2	17,0	17,7	0,7	4,12
5	•	•	20	•	0,2	50	4	17,0	18,8	1,8	10,6
6	•	•	20	•	0,2	100	2	17,0	17,8	0,8	4,7
7	•	•	20	•	0,2	100	2	13,0	13,7	0,7	5,4
8	•	•	40	•	0,2	100	4	17,0	17,8	0,8	4,7
9	•	•	40	•	0,2	100	2	17,0	17,9	0,9	5,3
10	•	•	40	•	0,2	50	2	17,0	17,5	0,5	2,84
11	•	•	60	•	0,2	100	2	17,0	17,7	0,7	4,12
12	•	•	120	•	0,2	100	2	17,0	17,7	0,7	4,12
13	•	Сернокислый	10	•	0,2	100	2	12,0	12,4	0,4	3,34
14	•	•	10	•	0,2	100	2	9,0	8,8	0,2	2,28
15	•	•	10	•	0,2	100	2	10,0	10,6	0,6	6
16	Хромовое	Тетраократный	50	Консольный изгиб	0,1	100	1	18,0	17,5	0,5	2,78
17	•	•	50	•	0,1	100	2	18,0	17,9	0,1	0,55
18	•	•	50	•	0,1	100	4	18,0	17,2	1,0	5,6
19	•	•	50	•	0,1	200	4	18,0	17,8	0,2	1,1
20	•	•	50	•	0,1	100	2	18,0	17,4	0,6	3,3
21	•	•	140	•	0,2	100	2	19,0	19,8	0,8	4,2

* В ультразвуковом поле.

Рис. 3. Интерполяционное определение предела выносливости по данным рис. 1 и табл. 1:
1 — серия 10, 2 — серия 11Рис. 4. Интерполяционное определение предела выносливости по данным рис. 2 и табл. 2:
1 — серия 16, 2 — серия 17, 3 — серия 18, 4 — серия 19

1. При больших приращениях напряжений $\Delta\sigma$ надо принимать большую длительность ступеней нагружения ΔN . В наших опытах наибольшее отклонение предела выносливости (10,6%) по Локати дает условие при $\Delta\sigma = 4 \text{ кг/мм}^2$ и $\Delta N = 50$ тыс.

2. Хромовые и железные электролитические покрытия, получаемые в стационаре и ультразвуковом поле независимо от толщины осадка (100, 200 мк), дают небольшие отклонения пределов выносливости.

3. Данные табл. 3 свидетельствуют о достаточном совпадении пределов выносливости образцов, испытываемых на консольный и чистый изгибы.

4. Для проверки повторяемости результатов при определении пределов выносливости по Локати образцы серии 4 и 6 были испытаны при одинаковом режиме ступенеобразного нагружения $\Delta\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$ и $\Delta N = 100$ тыс. циклов.

Результаты 17,7 и 17,8 кг/мм² показывают практически полное совпадение пределов выносливости обоих образцов.

Выводы

1. Приведенные эксперименты показали удовлетворительное совпадение данных пределов выносливости, полученных ускоренным и длительным способами.

2. Метод Локати оказался приемлемым для всех исследуемых электролитов, режимов электролиза и толщин покрытия.

3. Вид нагружения (чистый и консольный изгибы) не оказывает влияния на точность опытов.

4. Для уточнения наклона гипотетических кривых усталости желательнее метод Локати дополнить теорией В. С. Ивановой о критическом напряжении.

5. Метод Локати можно использовать как эффективный, быстрый и недорогостоящий способ контроля качества электролитических покрытий в производственной практике.

показали эксперименты, оказывает существенное влияние на развитие основного кавитационного облака. Опыты проводились при $\lambda = 3$ на экспериментальной установке и по методике, описанной ранее [2]. При подаче напряжения на модель и противоэлектрод сила тока поддерживалась равной 320 мА. На основе полученных результатов дается анализ пульсации зоны кавитации при пропускании электрического тока.

Скоростной съемкой установлено, что каверна и при данной конструкции модели также состоит из двух отличных друг от друга частей: ближней к модели — непрозрачной, плотной зоны и концевой — растянутого редкого облачка, который периодически частично отделяется. Отделившаяся часть уносится потоком, причем ее плотность периодически меняется: облачко то становится темным и почти невидимым, то снова четко вырисовывается. Следует отметить, что изменяются и размеры отделившейся части. Относительно небольшая скорость киносъемки не позволила установить закономерности объемного изменения облачка, но его пульсация проливает свет на ряд характерных особенностей возникновения повреждений, в том числе и на причину наблюдавшихся в ряде опытов вторичных очагов эрозии.

Сравнение развития кавитационного облака за образцом, перекрывающим рабочее сечение полностью и частично в ее центральной части, показывает их небольшое различие. Если в первом случае в отсутствие тока среднее относительное уменьшение длины зоны кавитации при отрыве $\delta_L = \frac{\Delta L}{L}$ (где L — длина всей каверны к моменту отрыва, ΔL — уменьшение длины в результате отрыва*) равно 0,32, то во втором случае при тех же условиях $\delta_L = 0,28$ (рис. 2), а отклонения от средней величины значительно меньше. Щелевая кавитация как бы стабилизирует основную каверну, уменьшая длину ее отрывающейся части. Вместе с тем промежуток времени между двумя последующими отрывами хвоста кавитационного облака уменьшился и стал равным $2,7 \cdot 10^{-3}$ сек вместо $3,0 \cdot 10^{-3}$ сек при полном перекрытии сечения моделью. При пропускании электрического тока (минус на модели) $\delta_L = 0,315$, а когда модель служит анодом, $\delta_L = 0,300$ (рис. 2). Таким образом, в случае укороченного образца пропускание электрического тока очень мало влияет на относительное изменение длины зоны кавитации при отрыве. Следовательно, электрический ток как бы минуется прохождением основного кавитационного облака, что вполне логично.

По результатам киносъемки определялась также пульсация плотной зоны, возникающей за укороченной моделью. Изменение относительной длины плотного облака заметно отличается от таковой для кавитационной зоны в целом. В отсутствие тока $\delta_l = 0,286$ (рис. 3). Пропускание же тока существенно уменьшает пульсацию плотной зоны. Когда на модель подается минус источника напряжения, $\delta_l = 0,22$, если подается плюс, то $\delta_l = 0,23$. Изменение длины плотного облака представлено на рис. 4. Продолжительность промежутка времени между двумя его крайними положениями совпадает с промежутком между последующими отрывами хвоста каверны ($2,7 \cdot 10^{-3}$ сек), несмотря на весьма неравномерное их развитие в течение каждого цикла. Интересно отметить, что минимальная длина плотного облака в отсутствие тока сохраняет довольно устойчивую величину, равную $36 \div 37$ мм. Отклонение максимальной длины от минимальной достигает иногда 25 мм, а среднее значение длины плотного облака равно 44 мм. При пропускании тока через зону (минус



Рис. 2. Относительное уменьшение зоны кавитации при отделении хвостовой части каверны:
a — модель служит катодом; *b* — модель служит анодом; *в* — в отсутствие тока



Рис. 3. Относительное уменьшение плотного облака во времени:
a — модель служит катодом; *b* — модель служит анодом; *в* — в отсутствие тока

* Эти обозначения относятся ко всем рисункам.

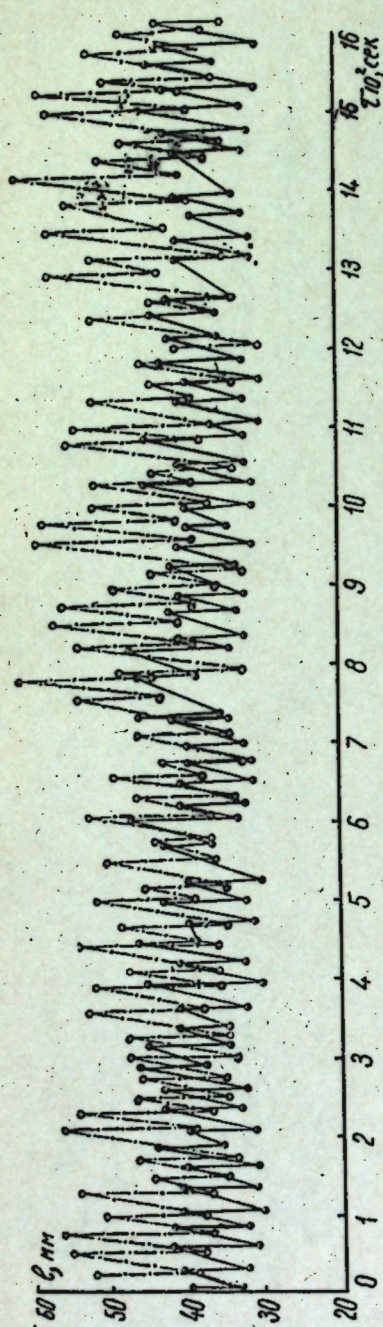


Рис. 4. Пульсация плотного облака



Рис. 5. Колебания средней скорости роста плотного облака (точки соответствуют максимальной длине плотного облака)

на модели) средняя длина плотного кавитационного облака равна 37 мм (рис. 4). Отклонения от средней величины значительно меньше и составляют $3 \div 5$ мм; минимальная длина облака сохраняет весьма устойчивое значение, равное $32 \div 33$ мм. При пропускании тока, когда модель служит анодом, средняя длина равна 38 мм (рис. 4) и отклонения от нее порядка 5 мм. Минимальная длина равна $32-33$ мм и выражена менее четко.

Таким образом, пропускание электрического тока практически не влияет на среднюю длину кавитационного облака. Внутри каждого цикла при пульсации зоны как в отсутствие, так и при наличии тока наблюдаются неравномерные изменения. Иногда зона некоторое время не меняет своих размеров, затем наблюдается резкий скачок со скоростью до 20 м/сек. Средняя же скорость изменения длины плотной зоны в отсутствие тока равна 5,7 м/сек (рис. 5), а выбросы максимумов скорости наблюдаются через $0,06 \div 0,09$ сек. Когда модель соединена с минусом источника напряжения, средняя скорость равна 3,7 м/сек. При этом разброс опытных данных очень небольшой, и резкое отклонение от среднего значения практически отсутствует. В случае, когда модель служит анодом, средняя скорость равна 4,0 сек, а незначительные отклонения от средней величины наблюдаются в промежутках времени $0,020-0,025$ сек.

При укороченной модели представляет интерес различие в средних скоростях роста плотной зоны и всей каверны в целом. Последняя в отсутствие тока равна 8 м/сек (рис. 6), причем наблюдаются отдельные выбросы в сторону меньших скоростей, а максимальные скорости достигают 10 м/сек. На кривой изменения скорости во времени заметны участки продолжительностью $0,02-0,04$ сек, в пределах которых разброс от среднего значения минимален. Для модели, перекрывающей все сечение, отклонения от средней скорости в отсутствие тока существенно больше [2], а само среднее значение меньше (5,6 м/сек) и наблюдающиеся ранее выбросы направлены в основном в сторону увеличения скорости, а продолжительность участков с минимальным разбросом от среднего значения меньше (0,015 сек). Когда на модель подается минус источника питания, средняя скорость роста равна 8,1 м/сек (для модели, перекрывающей все сечение, 6,9 м/сек). Отклонения от среднего значения меньше, чем в отсутствие тока, а участки с небольшой по времени пульсацией продолжительнее ($0,04-0,055$ сек). Если модель служит анодом, средняя скорость равна 7,7 м/сек и наблюдается значительный разброс опытных данных. Участки с минимальными отклонениями по продолжительности меньше ($0,02-0,03$ сек).

На рис. 7 представлено изменение во времени длины ($L-l$), характеризующей поведение хвостовой части каверны. Как следует из представленных зависимостей, эта длина, вследствие различия скоростей роста всей каверны и плотного облака, непостоянна во времени, хотя ее средние значения не зависят от направления тока (17,0 и 16,9 мм).

На основании полученных результатов можно заключить, что изменение формы образца приводит к существенному изменению поведения кавитационной зоны. Уменьшается отрывающаяся часть каверны и в то же время увеличивается скорость роста всей каверны, что приводит к уменьшению среднего промежутка времени между двумя последующими отрывами ее хвоста. Значительно уменьшается разброс опытных данных — щелевая кавитация как бы стабилизирует параметры кавитационного облака. При пропускании электрического тока в кавитационной зоне за моделью с укороченной центральной частью проис-



Рис. 6. Колебания средней скорости роста каверны (точки соответствуют моментам отрыва хвостовой части)

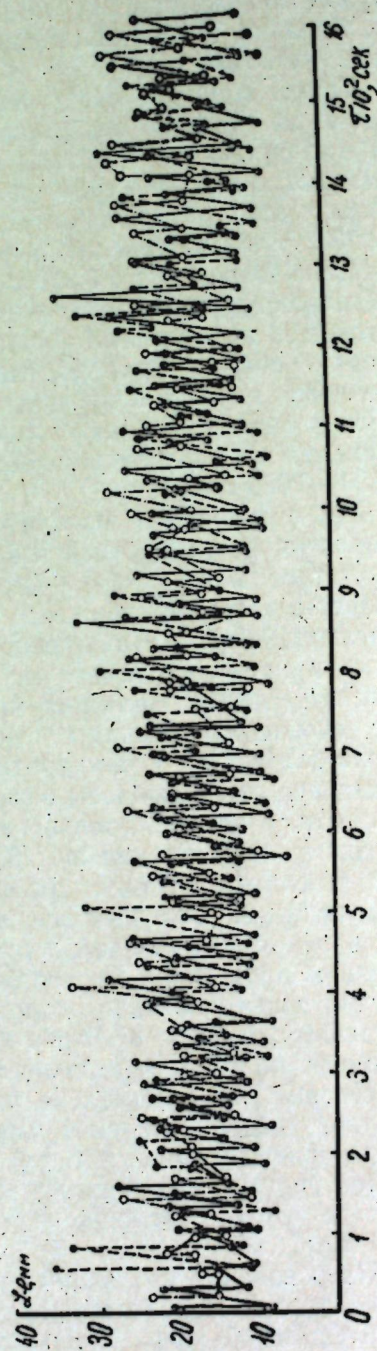


Рис. 7. Пульсация хвостовой части каверны.

ходит незначительное увеличение относительной длины отрывающейся части, а средняя длина плотного облака и всей каверны уменьшается. Уменьшается по амплитуде пульсация плотной зоны и средняя скорость ее роста, а отклонения от средних значений приведенных величин значительно ниже. Заслуживает внимания тот факт, что пульсация кавитационного облака изменяется и в том случае, когда модель служит анодом, причем результирующее воздействие тока, как видно из всех опытных данных, мало зависит от его направления. Причина этого, по-видимому, заключается в том, что при подаче напряжения вследствие большего электрического сопротивления ток в основном минует кавитационное облако. Линии тока как бы огибают каверну, не пересекая ее границ. Пожалуй, этим и следует объяснить изменение пульсационной картины при постоянстве целого ряда гидродинамических характеристик зоны срывной кавитации.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Шальнев, Гидромеханические аспекты кавитационной эрозии, Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 1.
2. Ю. Н. Пауков, Э. Я. Зафрин, М. К. Болога, Некоторые особенности развития кавитации за круглым профилем, Изв. АН МССР, 1965, № 2.
3. М. К. Болога, Э. Я. Зафрин, Ю. Н. Пауков, И. Ф. Арнаут, А. Ф. Дерендовский, Влияние электрического тока на развитие кавитации, Труды IV конференции молодых ученых Молдавии, Кишинев, 1966.

С. П. ФУРСОВ, А. Е. ГИТЛЕВИЧ, А. А. ФАКТОРОВИЧ

ОБ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Для лабораторных исследований и производства полупроводниковых приборов применяются небольшие пластинки из полупроводниковых материалов самой различной формы, получаемые из монокристаллического слитка. Слиток обычно разрезают на пластины, которые затем разрезают на кристаллы — заготовки необходимой конфигурации. Разрезка слитка германия и кремния на пластины осуществляется с помощью возвратно-поступательного движения плоских стальных полотен с абразивным материалом или вращающихся алмазных и карборундовых дисков. Резка пластин на кристаллы производится вращающимися алмазными или карборундовыми дисками. При толщине пластин 1—2 мм резку осуществляют с применением ультразвука или с помощью обдува струей сухого или влажного абразива. Эти способы удобны для получения заготовок сложной формы. Способ резки химическим травлением отличается низкой производительностью. Перечисленные выше механические способы, наряду с достоинствами (высокая производительность, большая глубина резки и т. д.) имеют ряд существенных недостатков: большой процент отходов разрезаемого материала, высокая стоимость абразивного материала (особенно алмазного), наличие громоздкого механического оборудования (что затрудняет использование этих способов в небольших лабораториях) и т. д.

Ультразвуковая резка позволяет делать углубления и канавки на поверхности полупроводниковых материалов, получать образцы любой формы, но требует наличия специальной установки с абразивной суспензией и тщательного крепления обрабатываемого образца. Недостатком способа является также трудность получения глубоких узких прорезей.

С помощью абразивного обдува можно изготовить такие же образцы, как и при ультразвуковой резке, но сложность и дефицитность оборудования ограничивают широкое использование этого способа.

В перечисленных выше способах электрическая энергия косвенно используется для обработки полупроводниковых материалов (через механическое движение). Значительный интерес представляет непосредственное использование электрической энергии (в форме искрового разряда при атмосферном давлении или электронного луча в вакууме) для обработки полупроводниковых материалов [1, 2, 3]. Электронской способ резки полупроводниковых материалов имеет ряд преимуществ по сравнению с перечисленными выше способами: отсутствие громоздкого механического оборудования, отсутствие абразивного материала, возможность получения узких глубоких прорезей, сквозных и глухих отверстий, канавок и углублений на поверхности, а также кристаллозаготовок любой желаемой формы. Возможные способы резки показана

ны на рис. 1. Обработка ведется в жидкой среде. В качестве обрабатываемого электрода используется вольфрам, латунь, медь и т. д. К электродам подается электрическая энергия от генератора электрических импульсов.

Сам процесс электронской обработки полупроводниковых материалов аналогичен процессу электронской обработки металлов. Однако надо учитывать, что один из электродов является полупроводником (в разрядный контур включается дополнительное нелинейное сопротивление, кроме того, физические свойства полупроводниковых материалов отличаются от металлов). Дополнительное нелинейное сопротивление в разрядном контуре увеличивает время разряда, уменьшает мощность в импульсе, что в конечном итоге сказывается на производительности процесса обработки и оптимальных параметрах генератора электрических импульсов. На рис. 2 показана зависимость скорости резки германия от величины удельного сопротивления. Толщина пластин 0,5 мм, напряжение холостого хода генератора 100 в, ток короткого замыкания 2 а, частота 1 МГц.

Необходимо отметить, что скорость резки является функцией многих факторов, которую можно записать в общем виде:

$$V = F(U; f; W_0; h; \rho; k_1; k_2),$$

где V — скорость резки полупроводникового материала,
 U — напряжение генератора импульсов,
 f — частота следования импульсов,
 W_0 — энергия единичного импульса,
 h — толщина обрабатываемого материала,
 ρ — удельное сопротивление полупроводника,
 k_1 — коэффициент, учитывающий среду, в которой идет обработка,
 k_2 — коэффициент, учитывающий тип обрабатываемого полупроводникового материала.

Величина энергии в единичном импульсе особенно важна для хрупких полупроводниковых материалов, так как при энергиях, превышающих определенный предел, происходит растрескивание обрабатываемого материала.

Экспериментально установлено, что для германия с удельным сопротивлением 5 ом·см, толщиной 0,3—0,5 мм энергия в импульсе не должна превышать 0,8—1,0 дж, для кремния с удельным сопротивлением 5—7 ом·см, толщиной 0,3—0,5 мм энергия в импульсе не должна превышать 4—5 дж.

Авторами исследовалась возможность резки и обработки поверхностей некоторых полупроводниковых материалов с электропроводностью близкой к металлической (0,01—0,05 ом·см) (ZnSb₃; CoSb₃; Sb и др.), а

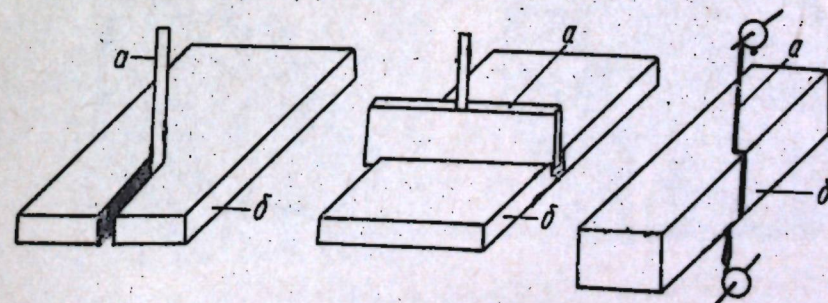


Рис. 1. Расположение электродов при электронской обработке полупроводниковых материалов:

a — обрабатывающий электрод; b — обрабатываемый полупроводниковый материал

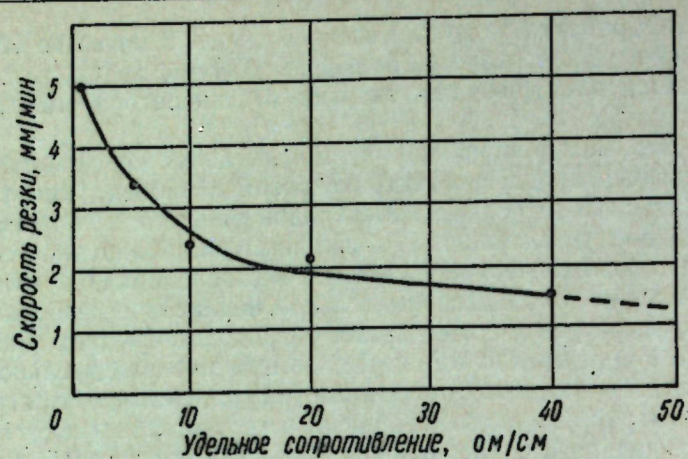


Рис. 2. Зависимость скорости резки германия от удельного сопротивления материала

также германия и кремния с различными удельными сопротивлениями 0,5–40 ом·см. На рис. 3 показана пластинка германия типа ГЭС 10/1,0 толщиной 0,7 мм, на которой вырезан сквозной сложный контур. Ширина прорези 0,3 мм, среда—дистиллированная вода, обрабатывающий электрод—вольфрамовая проволока, время резки 15 минут.

На рис. 4 показана пластинка кремния с удельным сопротивлением 7 ом·см, толщиной 0,5 мм, сквозные отверстия в которой диаметром 0,3 мм изготавливались электронискровым способом. Время обработки—10 минут на каждое отверстие.

При обработке полупроводниковых материалов с электропроводностью близкой к металлической ($ZnSb_3$, $CoSb_3$, Sb и др.) использовалась схема RC-генератора. При обработке германия и кремния использовался искровой генератор электрических импульсов, схема которого изображена на рис. 5 [4]. Генератор состоит из сетевого фильтра, образованного индуктивностями L_1 и конденсаторами C_1 , повысительного трансформатора с повышенным рассеянием T_1 , конденсатора C_2 (для увеличения коэффициента мощности), высокочастотных дросселей L_2 , искровых разрядников I_1 , первичного колебательного контура (конденсаторы C_3 и первичная обмотка трансформатора T_2), вторичного колебательного контура (вторичная обмотка трансформатора T_2 и конденсатора C_3 или емкость

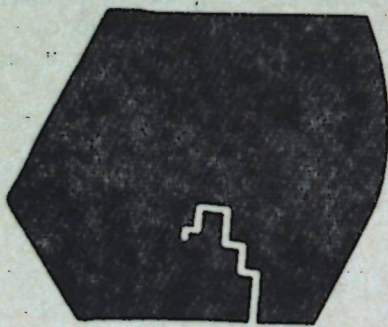


Рис. 3. Пластинка германия с вырезом сложного контура, изготовленного электронискровым способом

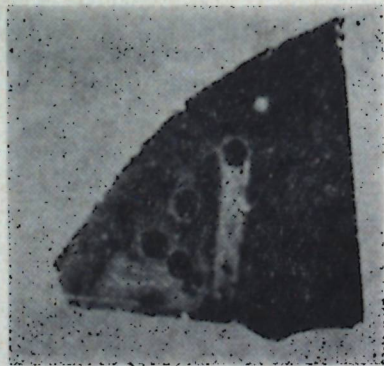


Рис. 4. Пластинка кремния с отверстиями, изготовленными электронискровым способом

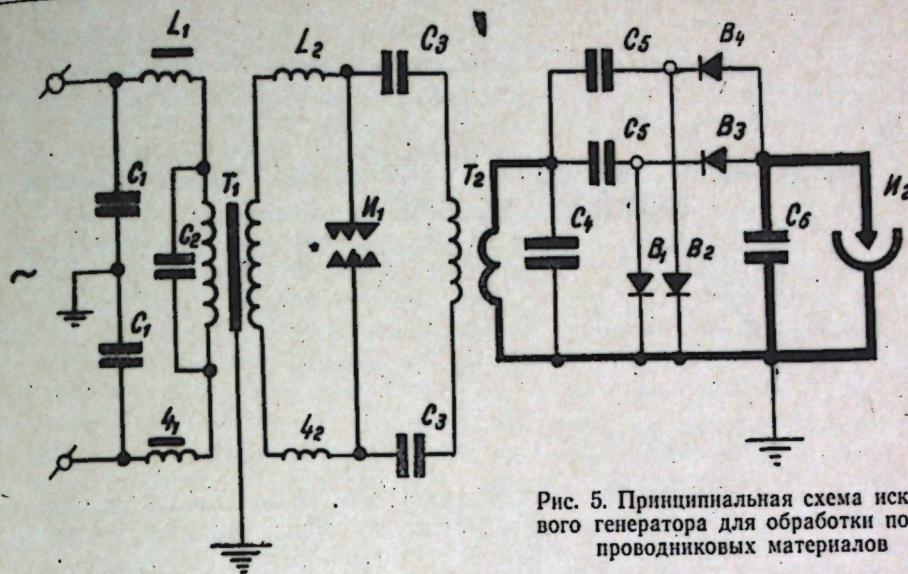


Рис. 5. Принципиальная схема искрового генератора для обработки полупроводниковых материалов

между соответствующими проводами), ограничительных конденсаторов C_5 , выпрямителя (вентили B_1 , B_2 , B_3 , B_4), накопительного конденсатора C_6 и рабочего искрового промежутка I_2 , один электрод которого образован рабочим инструментом, а другой—обрабатываемым материалом.

Работа генератора осуществляется следующим образом: сетевое напряжение переменного тока промышленной частоты повышается с помощью трансформатора T_1 . Высокое напряжение подводится к искровому промежутку I_1 . Промежуток I_1 периодически пробивается, в результате чего в первичном колебательном контуре возбуждаются высокочастотные колебания, которые трансформируются во вторичный контур. От вторичного колебательного контура переменный ток высокой частоты подводится к выпрямителю, собранному по схеме удвоения напряжения; причем конденсаторы C_5 используются одновременно для удвоения напряжения и для ограничения токов вентилей, а также для принудительного распределения тока между параллельно работающими вентилями. От выпрямителя заряжается накопительный конденсатор C_6 , который периодически импульсно разряжается на рабочий искровой промежуток I_2 . В момент пробоя промежутка происходит подпитка последнего и от выпрямителя. Поскольку на поверхности кремния имеет место окисная пленка, а контакт полупроводник—металл обладает вентильными свойствами, обработка германия и кремния производилась непосредственно переменным током высокой частоты (без использования элементов схемы C_4 , C_5 , B_1 — B_4).

К. п. д. генератора 19,5% при частоте 1 Мгц и полезной мощности 350 вт. Искровой генератор не имеет накаливаемых цепей, не требует электронных ламп и ионных приборов с малым сроком службы, имеет сравнительно простую электрическую схему, надежен в эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Р. Лазаренко, Электрические методы обработки металлов и сплавов, М., 1961.
2. Р. Д. Тихонов, Н. Н. Рубцов, Способы изготовления срезов p-n-переходов, Авторское свидетельство № 158633.
3. H. Verhoeven, Elektronenstrahlbearbeitung. Schriftfur. Arbeitsgemeinschaft Rationalisier. Land. Nordrhein-Westfalen, 1964, № 71, 55—76.
4. С. П. Фурсов, М. С. Фикс, Генератор электрических импульсов, Заявка № 880869/25-8 от 10 февраля 1964 г.

Б. П. КОТРУБЕНКО, В. Н. ЛАНГЕ, С. И. РАДАУЦАН

ГОМОГЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ InAs в ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ In—As—Te

Среди многочисленных исследований новых полупроводниковых материалов большое внимание уделяется изучению твердых растворов. Интерес к ним обусловлен, с одной стороны, важностью проблемы легирования для полупроводниковой электроники, а, с другой, тем, что полупроводниковые твердые растворы зачастую позволяют получать вещества с оптимальным сочетанием свойств, что может оказаться полезным для практики.

Одной из наиболее важных донорных примесей к полупроводникам группы $A^{III}B^V$ является теллур. По этой причине к настоящему времени выполнено большое число работ по изучению растворимости в различных сечениях тройной системы $A^{III}-B^V-Te$ [1—5]. В большинстве случаев, несмотря на различие в структуре исходных компонент, обнаружены значительные области растворимости со стороны $A^{III}B^V$.

В системе In—Sb—Te изучены следующие разрезы:

- $(InSb)_x-(InTe)_{1-x}$: растворимость в пределах $1 \geq x \geq 0,85$; [6]
- $(InSb)_{3x}-(In_2Te_3)_{1-x}$: растворимость в пределах $1 \geq x \geq 0,85$ [7,8]
- $(InSb)_{2x}-(In_2Te)_{1-x}$: растворимость в пределах $1 \geq x \geq 0,85$; [9]
- $(InSb)_{7x}-(In_4Te_7)_{1-x}$: растворимость в пределах $1 \geq x \geq 0,85$; [9]
- $(InSb)_{5x}-(In_2Te_5)_{1-x}$: растворимость в пределах $1 \geq x \geq 0,85$. [9]

В системе In—As—Te в сечении InAs— In_2Te_3 твердые растворы существуют во всем интервале концентраций [10], а в сечении $(InAs)_x-(InTe)_{1-x}$ —для $1 \geq x \geq 0,5$ [11].

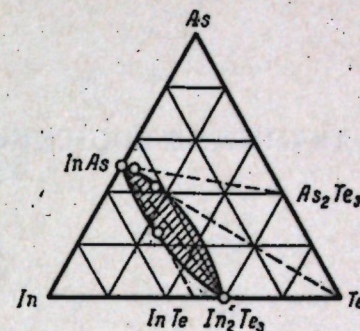
Эти факты позволили Н. А. Горюновой высказать предположение, что гомогенные твердые растворы на основе $A^{III}B^V$ в тройных системах $A^{III}-B^V-Te$ существуют не только по отдельным разрезам, но образуют непрерывную область, имеющую вид лепестка, примыкающего к $A^{III}B^V$ [12].

Для проверки этой гипотезы нами было произведено определение границы растворимости со стороны InAs в сечениях $(InAs)_x-Te_{1-x}$ и $(InAs)_{3x}-(As_2Te_3)_{1-x}$.

Микроструктурный и рентгеноструктурный анализ образцов, полученных непосредственным сплавлением индия, мышьяка и теллура в откаченных кварцевых ампулах, позволил установить, что в сечении $(InAs)_x-Te_{1-x}$ непосредственно после синтеза твердые растворы существуют в интервале $0,9 \leq x \leq 1$. После семисотчасового отжига при температуре 600 °C растворимость теллура увеличивается до 15 ат. %. В системе $(InAs)_{3x}-(As_2Te_3)_{1-x}$ твердые растворы как до, так и после отжига (при тех же условиях) обнаружены в области $0,98 \leq x \leq 1$.

На основании этих и полученных ранее результатов [10, 11, 13] можно заключить, что область гомогенных твердых растворов на основе InAs в тройной системе In—As—Te имеет, по-видимому, вид, подобный изображенному на рисунке.

Такой характер взаимодействия теллура и различных теллуридов индия с арсенидом индия может быть объяснен как амфотерными свойствами некоторых атомов, входящих в реакцию, так и образованием фаз с переменной степенью дефектности. При этом изменения ряда физических характеристик, о результатах которых будет сообщено в отдельной работе, указывают на возможность различных механизмов структурообразования при малых и больших концентрациях соответствующих халькогенидов. Однако в пределах растворимости еще не было выявлено существенного отличия в закономерностях изменения свойств в различных разрезах. В результате могут быть определены области сплавов с характеристиками, мало изменяющимися в зависимости от состава, что представляет безусловный практический интерес.



Концентрационный треугольник системы In—As—Te (заштрихована область гомогенных твердых растворов на основе InAs)

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Горюнова, Химия алмазоподобных полупроводников, изд. ЛГУ, 1963.
- Compound semiconductors. vol I. Preparation of III—V compound. Edc willard son R. K., Goering H. L. New York, Reinhold Publ. corp., 1963.
- Н. А. Горюнова, С. И. Радауцан, Сб. Исследования по полупроводникам, Кишинев, «Карта Молдовеняскэ», стр. 3, 1964.
- E. Schillmann, Zs. Naturf., 11a, 6, 1956.
- М. С. Миргаловская, Е. В. Скуднева, Изв. АН СССР, отд. техн. наук, Металлургия и топливо, 4, 148, (1959).
- И. П. Молодян, С. И. Радауцан, Сб. Исследования по полупроводникам, Кишинев, «Карта Молдовеняскэ», стр. 143, 1964.
- J. C. Woolley, C. M. Gillet, I. A. Evans, J. chem. phys. sol., 16 138 (1960).
- Г. А. Киоссе, Т. И. Малиновский, С. И. Радауцан, Изв. Молдав. филиала АН СССР, 3, (69), 3 (1960).
- И. П. Молодян, С. И. Радауцан, Изв. АН СССР, 28, № 6, 1017 (1964).
- Н. А. Горюнова, С. И. Радауцан, ДАН СССР, 121, 848 (1958).
- H. Hahn, D. Tiele, Zs. anorg. allg. chem, 303, 147, 1960.
- Н. А. Горюнова, Доклад на Всесоюзном совещании по полупроводниковым соединениям, Л., 1961.
- Б. П. Котрубенко, В. Н. Ланге, Изв. АН СССР, серия физическая, 28, № 6, 1007, (1964).

С. И. РАДАУЦАН, О. П. ДЕРИД

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ПСЕВДОБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$

Ранее нами была исследована возможность образования твердых растворов при изовалентном и гетеровалентном замещении на основе дефектных соединений, кристаллизующихся в алмазоподобной структуре [1—4]. В частности, была обнаружена область гомогенности в псевдобинарной системе $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$. Этот результат был подтвержден в работе Вулея и Китинга [5]. Были определены границы области, исследована зависимость некоторых свойств от состава, рассмотрено явление упорядочения и построены линии ликвидуса и солидуса до предельной растворимости селенида индия в теллуриде индия.

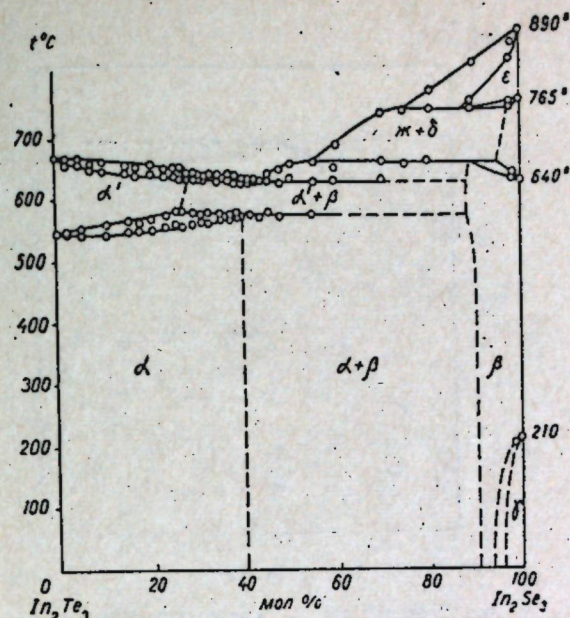
Недостаточное количество исследованных сплавов, а также известные трудности, связанные с приведением фаз на основе теллуридов в равновесное состояние, не позволили до настоящего времени построить диаграмму состояния системы.

В настоящей работе рассматривается диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$, построенная по результатам рентгенофазового, термического и микроструктурного анализов (рис. 1).

Все исследованные сплавы были получены простым сплавлением компонентов в кварцевых ампулах, отпаянных после трехкратной откочки до 10^{-3} мм рт. ст. и заполнения спектрально чистым аргоном. После синтеза сплавы подвергались длительному (150—1000 часов) отжигу при температурах, близких к линии солидуса.

Микроструктура изучалась с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Измерение микротвердости производилось на приборе ПМТ-3 при нагрузках в 20 и 50 г. Рентгенофазовый анализ был проведен по методу Дебая—Шеррера, при этом исследовались как отожженные, так и закаленные порошки. Для дифференциального термического анализа использовались пирометры ФПК-55 и НТР-62М.

В левой части диаграммы существует α -область упорядоченных твердых растворов на основе теллурида индия. Микротвердость отожженных при температуре 500—520°C сплавов этой области плавно возрастает в соответствии с законом Курнакова к границе растворимости (рис. 2). На дебаграммах всех сплавов от соединения In_2Te_3 до состава, содержащего 27% селенида индия, появляются четкие линии алмазоподобной структуры типа цинковой обманки. Вычисленные по ним значения постоянной решетки убывают линейно по закону Vegarda от 6,16 Å для In_2Te_3 до 6,00 Å для границы области. Характерная структура α -твердого раствора представлена на рис. 3, а.

Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$

Исследование влияния режимов термической обработки на упорядочение α -растворов показало, что линии упорядочения на дебаграммах появляются после закалки только от температур ниже 520°C, если закалка следовала во время охлаждения из расплава. Если же образцы закаливались после нагрева, то упорядочение сохраняется вплоть до температуры 620°C. Такой тепловой гистерезис явления упорядочения, по-видимому, следует объяснить недостаточным приближением к равновесности. Однако были проверены различные скорости нагревания и охлаждения от 10 до 1 град/мин, и несовпадение температур этого превращения оставалось прежним. Наиболее четко этот эффект обнаруживается по дифференциальным кривым термограмм.

Можно, вероятно, предположить, что приведенная в работе Заславского и Сергеевой [6] температура перехода порядок — беспорядок в теллуриде индия указывается в интервале 520—620°C в связи с тем же явлением.

Сплавы с содержанием от 27 до 40% селенида индия удаётся получить в однофазном состоянии лишь после длительного отжига при 550°C. Отжиг этих сплавов при температуре выше 600°C не приводит их в однофазное состояние. При 600°C происходит перитектоидная реакция $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$.

Сложность получения гомогенных образцов этих сплавов на границе области растворимости была также отмечена в работе [5].

Сплав с содержанием селенида индия 43 мол. % представляет собой эвтектику (рис. 3, б).

Селенид индия In_2Se_3 может существовать в четырех модификациях [7]. Первая низкотемпературная модификация имеет гексагональную решетку и при 210°C превращается в среднетемпературную, также с гексагональной структурой. Следующее аллотропическое превращение проходит при 640°C с образованием кубической структуры. Последняя, моноклинная модификация существует в интервале 765—890°C. Нами обнаружена растворимость в системе на основе всех четырех модификаций In_2Se_3 . ϵ -Фаза, представляющая собой твердый раствор на основе

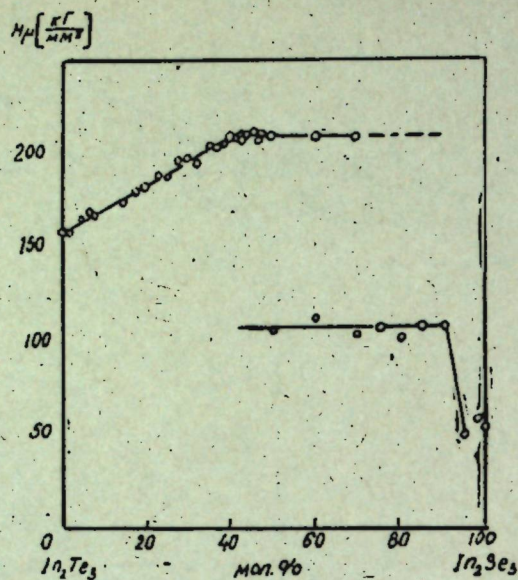


Рис. 2. Зависимость микротвердости от состава в системе $In_2Te_3-In_2Se_3$.

высокотемпературной моноклинной модификации In_2Se_3 , может быть получена с концентрацией In_2Te_3 свыше 10 мол. % закалкой от $740^\circ C$. Температура превращения ϵ -фазы в δ -фазу, представляющую собой твердый раствор на основе кубической модификации In_2Se_3 , снижается с ростом содержания теллурида индия. Растворимость In_2Te_3 в δ -фазе значительно ниже (не более 6 мол. %). В сплавах с содержанием теллурида индия от 5 до ≈ 35 мол. % превращение ϵ -фазы в δ -фазу проходит по реакции эвтектического типа при $732^\circ C$. Растворимость In_2Te_3 в β -фазе, представляющей собой твердый раствор на основе среднетемпературной гексагональной модификации селенида индия, также достигает по крайней мере 10 мол. %. Температура $\delta \rightleftharpoons \beta$ -превращения растет с увеличением концентрации теллурида индия. В сплавах с содержанием In_2Te_3 от 5 до 50 мол. % с переходом δ -фазы в β -фазу связана перитектическая реакция при $660^\circ C$.

Растворимость теллурида индия на основе низкотемпературной модификации In_2Se_3 (γ -фаза) не более 2 мол. %. Температура $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения быстро падает с ростом концентрации In_2Te_3 . Сплавы с содержанием теллурида индия от 5 до 10 мол. % при комнатных температурах представляет собой β -фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Радауцан, О. П. Дерид, Изв. Молд. филиала АН СССР, 3 (69), 10, 5, (1960).
2. О. П. Дерид, С. И. Радауцан, В. М. Миргородский, М. М. Маркус, Изв. АН СССР, т. XXVIII, № 6, 1053 (1964).
3. О. П. Дерид, С. И. Радауцан, Материалы первой науч.-техн. конф. КПИ. Кишинев, стр. 68, 1965.
4. С. И. Радауцан, Е. И. Гаврилица, О. П. Дерид, М. М. Маркус, Р. А. Масляно, Краткое изложение докладов на XX Международн. конгр. по теорет. и прикл. химии, на англ. яз., 1965.
5. J. C. Woolley, P. N. Keating, J. Less Common Metals, 3, 194 (1960).
6. А. И. Заславский, В. М. Сергеева, ФТТ, II, вып. 11, 2872 (1960).
7. Г. К. Славнова, Н. П. Лужная, З. С. Медведева, ЖНХ, 8, 153 (1963).

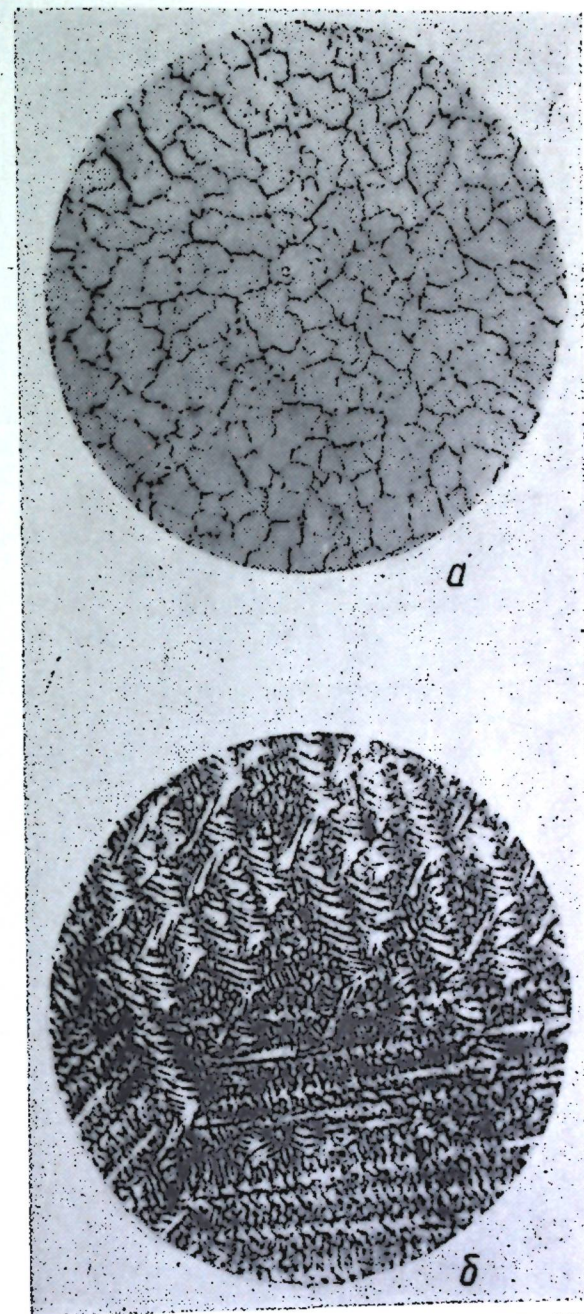


Рис. 3. Микроструктура твердого раствора на основе In_2Te_3 (а; ув. $\times 200$) и эвтектического сплава (б; ув. $\times 500$).

ЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА И СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Введение

Недавно в работах [1, 2] были предприняты исследования с целью выяснения возможностей создания оптических квантовых генераторов на полупроводниковых кристаллах группы II—VI (CdS, CdTe). Успешное развитие подобных работ несомненно зависит от уровня знаний о спектре экситонных и примесных состояний и характере междоузельных переходов. Как известно [3—13], низкотемпературные линейчатые спектры поглощения в области длинноволнового края собственного поглощения гексагональных монокристаллов группы II—VI имеют весьма сложный вид, особенно для кристаллов CdS и CdSe. Несмотря на многочисленные и, часто, подробные исследования, в объяснениях происхождения, установлении точного расположения и структуры линий поглощения наблюдаются значительные расхождения и неясности. Поэтому назрела необходимость в сопоставлении экспериментальных данных разных работ и получении новых опытных данных о краевых линейчатых спектрах поглощения кристаллов CdS и CdSe.

Методика эксперимента

Изучение спектров поглощения и отражения проводилось при $T=4,2$ и $77,3^\circ\text{K}$ (образцы погружались непосредственно в жидкий гелий или азот в стеклянных криостатах) на спектральных приборах с эшелеттом ($D=3$ и $6 \text{ \AA}/\text{мм}$ во втором и первом порядке соответственно; светосила 1:15) и призмами ($D \approx 20 \text{ \AA}/\text{мм}$ в области 5000 \AA) на фотопластинках фирмы «Agfa» («gelb rapid», «rot rapid»). Монокристаллы CdS и CdSe получены методом Фрерихса и представляют собой специально отобранные тонкие плоскопараллельные пластинки с зеркальной поверхностью ($d \approx 0,2 \div 20 \text{ мк}$); оптическая ось \bar{c} находится в плоскости пластинок; кристаллы помещались в специальные держатели с диафрагмами так, чтобы они оставались свободными от возможных деформаций со стороны диафрагмы при охлаждении вплоть до $4,2^\circ\text{K}$ (в случае очень тонких образцов $d \approx 0,2 \text{ мк}$ в качестве подложек были использованы прозрачные микропористые стекла, к которым тонкий кристалл «не садится» на оптический контакт). В настоящей работе исследованы только «чистые» кристаллы*), т. е. кристаллы без преднамеренно введенных примесей в процессе роста или после выращивания, без возможных прогревов в различных газовых атмосферах. Образцы выращи-

*) За любезное предоставление монокристаллов автор благодарен С. М. Рывкину, О. Матвееву, Л. Масловой.

валясь из люминесцентно чистых бинарных порошков или из многократно перегнанных в вакууме компонент; в процессе роста из газовой фазы происходила дальнейшая естественная очистка от примесей. Поэтому можно надеяться, что концентрация примесей в CdS и CdSe весьма мала (порядка 10^{-6} г/г). Поляризатором служила высококачественная призма николя. Спектры отражения обычно изучались при угле падения около 20° .

Экспериментальные результаты

I. Спектры поглощения сульфида кадмия

При $T = 77,3^\circ\text{K}$ во всех кристаллах обнаружена интенсивная и поляризованная (с $\vec{E} \perp \vec{c}$) линия λ 4868,5 Å, изменяющая расположение от кристалла к кристаллу на $\pm 0,5$ Å; в очень тонких образцах ($d < 1$ мк) наблюдается линия 4830 Å и узкие полосы $\lambda\lambda$ ÅÅ 4843, 4852 (образец № 8) и 4839, 4847 (образец № 7), а также очень слабая линия λ 4881,4 Å. Поляризацию линий, за исключением λ 4868,5 Å, установить не удается из-за наложения при $\vec{E} \perp \vec{c}$ в той же области интенсивного сплошного фона поглощения. В спектрах отражения четко обнаруживается два максимума при $\lambda\lambda$ ÅÅ 4871 и 4841 (см. табл. 1).

Таблица 1

Список линий поглощения и отражения монокристаллов CdS при $T = 77,3^\circ\text{K}$ в Å

Поглощение		Отражение		Природа линий
наши данные	данные [19]	наши данные	данные [6]	
4881,4	—	—	—	P ₁
4868,5	4870	4871	4873	A ₁
4852	—	—	—	P ₂
4847	—	—	—	B ₁
4843	—	—	—	
4839	4840	4841	4844,5	
4830	—	—	—	A ₂
—	4790	—	—	B ₂ ?
—	4730	—	4740	C ₁

Таблица 2

Список линий поглощения (в Å) монокристаллов CdS № 3, 7, 12, 13, 17, 18 и 21 при $T = 4,2^\circ\text{K}$

№ 12	№ 17	№ 7	№ 3	№ 21	№ 13	№ 18
—	4888,5	4888,25	—	—	—	—
—	4882,5 ?	—	—	—	—	—
—	4870,36	4870,2	4870,3	—	—	—
—	—	—	—	—	4869,7	—
—	4869,4	—	—	—	—	—
4869,1	4869,05	4868,9	4869,1	—	4869,1	—
4868,05	4869,17	—	—	—	—	—
—	4867,0	—	—	—	4866,8	—
—	4866,44	4866,4	—	—	—	—
—	—	4865,1	—	—	—	—
—	4864,8	—	—	—	—	—
4864,5	—	—	—	—	—	—
—	4863,7	4863,65	—	—	—	—
—	4863,06	—	—	—	—	—
—	4862,42	4862,35	—	—	—	—
4861,76	4861,76	—	—	—	—	—
—	4860,6	4860,7	4860,7	—	—	—
4860,33	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4859,8	—	—	—

Продолжение						
№ 12	№ 17	№ 7	№ 3	№ 21	№ 13	№ 18
4859,48	—	—	—	—	—	—
—	4859,23	—	—	При $\vec{E} \perp \vec{c}$ полоса $\lambda\lambda$ 4851,4 — 4859,2	—	—
—	—	—	—		—	4859,0
—	—	—	4858,57		—	Четыре слабые линии
—	—	4857,85	—		—	
4857,5	—	—	4857,47		—	4857,48
4857,15	—	—	—		4857,23	—
—	4856,86	—	—		—	4856,81
—	—	4854,25	—		4854,35	—
—	4854,05	—	4854,05		—	—
4853,35	—	—	4853,27		—	—
4852,9	4852,8	4852,87	—		4853	4853
—	—	4845,25	—		4845	—
—	4838,6	—	—	—	—	
4830,46	Сплошное поглощение	Сплошное поглощение	Сплошное поглощение	При $\vec{E} \perp \vec{c}$ полоса $\lambda\lambda$ 4822—4832	Сплошное поглощение	Сплошное поглощение
4829,25						
4827,30						
4824,4						
4821,8						
4820,32						
4818,75						
4815,3						
4814,5						
4813,1						
4810,45						
4809						
4807,6						
4805,46						
4805						
4798,55						
4785						

При охлаждении кристаллов до $T = 4,2^\circ\text{K}$ проявляется гораздо более сложный спектр; в некоторых образцах удается обнаружить более сорока линий поглощения (см. табл. 2, в которой представлены данные некоторых типичных образцов CdS). В различных образцах может наблюдаться неодинаковое число линий: в области $\lambda > 4859 \text{ \AA}$ в кристаллах типа № 18 и № 21 нет ни одной линии, в кристаллах типа № 3 и № 13 — всего лишь три-четыре линии, в кристаллах типа № 17 — до пятнадцати линий. В сравнительно толстых кристаллах ($d > 10 \text{ мк}$; № 3, № 7, № 13, № 17, № 18) удается проследить линейчатую структуру вплоть до $\lambda 4835 \text{ \AA}$, а в очень тонких образцах ($d < 1 \text{ мк}$; № 12 и № 21) — до $\lambda 4780 \text{ \AA}$.

Все линии в области $\lambda > 4859 \text{ \AA}$ очень узкие и сравнительно слабые; отличительная особенность этих линий заключается в том, что их интенсивность поглощения не зависит от толщины монокристаллов. В области $\lambda < 4859 \text{ \AA}$ также обнаружены изменчивые сравнительно слабые линии поглощения ($K \leq 10^4 \text{ см}^{-1}$); особенно выделяются линии $\lambda\lambda 4845,1 \text{ \AA}$, $4838,6 \text{ \AA}$, $4820,32 \text{ \AA}$, $4818,75 \text{ \AA}$ и $4807,6 \text{ \AA}$.

На узких полосах поглощения $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4851,4—4859,2 и 4821—4831 наблюдается сложная структура, а в более коротковолновой области спектра кроме нескольких линий обнаружены узкие полосы $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4798,55—4805 и 4780,8—4789 и структурное поглощение в виде ступеньки 4809,2—4810,45. В интенсивной полосе $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4821—4831 с центром тяжести около $\lambda 4826,5 \text{ \AA}$ при $\vec{E} \parallel \vec{c}$ наблюдаются две компоненты — $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4821,8 и 4830,46, а при $\angle(\vec{E}, \vec{c}) \approx 60^\circ$ три компоненты — $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4823,4; 4827,3 и 4829,25.

Очень интенсивная при $\vec{E} \perp \vec{c}$ полоса $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4851,4—4859,2 также обнаруживает весьма сложную структуру при $\angle(\vec{E}, \vec{c}) \neq 90^\circ$.

В некоторых кристаллах выделяются сплошное поглощение между линиями $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4857,47 и 4858,57; 4859,8—4860,7 (№ 3) и широкая полоска с центром тяжести $\lambda 4882,5 \text{ \AA}$ (№ 17); в некоторых местах кристалла № 7 почти все линии поглощения расщеплены в дублеты с $\Delta \lambda \approx 1 \text{ \AA}$, а в некоторых местах кристалла № 18 линии $\lambda\lambda \text{ \AA\AA}$ 4856,81 и 4857,48 исчезают (при этом неодинаковым образом).

II. Спектры поглощения селенида кадмия

Ранее [3, 4] нами был обнаружен весьма сложный спектр линейчатого поглощения CdSe при $T = 160; 77,3$ и $4,2^\circ\text{K}$ (табл. 3 и табл. 5). Дальнейшие тщательные исследования позволили выявить новые следующие явления.

Таблица 3
Список линий поглощения в \AA
монокристаллов CdSe
при $T = 77,3^\circ\text{K}$

Наши данные	Данные [20]	Природа линий
6829	—	A ₁
6815	6820	
6775	6785	A ₂
6740	—	B ₁
6730	6725	
6717	—	
—	6640	?
5500	5510	C ₁

1. В некоторых тонких кристаллах ($d < 1 \text{ мк}$) в области прозрачности при $T = 4,2^\circ\text{K}$ вблизи линий поглощения первой экситонной серии наблюдаются очень узкие интерференционные полосы (при $T = 77,3^\circ\text{K}$ подобные полосы не обнаружены). На спектральных приборах со средней дисперсией ($D \approx 20 \text{ \AA/мм}$ в области $\lambda 5000 \text{ \AA}$) при $T \approx 4,2^\circ\text{K}$

в области $\lambda 5200-6600 \text{ \AA}$ в тончайших кристаллах ($d \approx 0,2 \text{ мк}$) помимо экситонных линий четко проявляется группа широких поляризованных максимумов и минимумов пропускания света с цен-

трами тяжести при $\lambda 5270, 5500, 5720, 6060$ и 6470 \AA (максимумы пропускания $\vec{E} \parallel \vec{c}$) и $5370, 5610, 5890$ и 6280 \AA (минимумы пропускания, $\vec{E} \parallel \vec{c}$); при изменении поляризации с $\vec{E} \parallel \vec{c}$

на $\vec{E} \perp \vec{c}$ минимумы переходят в максимумы; нагревание кристалла до $T = 77,3^\circ\text{K}$ не влияет существенно на положение максимумов и минимумов пропускания, хотя их четкость умень-

шается. Средние расстояния между минимумами и максимумами пропускания света оказались равными $0,11 \pm 0,01 \text{ эв}$ и $0,11 \pm 0,02 \text{ эв}$ соответственно.

2. При $T = 4,2^\circ\text{K}$ в тончайших монокристаллах при дисперсии $6,5 \text{ \AA/мм}$ вместо ранее известных линий поглощения $\lambda 6804, 6798, 6792, 6789$ и $6714, 6705, 6698, 6682 \text{ \AA}$ нами были обнаружены линии $\lambda 6805,5; 6799; 6796,6; 6795,0; 6792,2; 6790,2; 6789,0$ и $6710,8; 6708,0; 6705,3; 6700,4; 6697,5; 6694,6; 6682,0, \text{ соответственно}^*$). Длинноволновая группа линий резко поляризована с $\vec{E} \perp \vec{c}$; сравнительно слабые линии $\lambda 6710,8; \text{ и } 6708,0 \text{ (и } 6705,3?) \text{ в поляризации } \vec{E} \perp \vec{c}$ проявляются с большей интенсивностью, чем в $\vec{E} \parallel \vec{c}$; наоборот, очень сильные линии $\lambda 6700,4; 6697,5; 6694,6$ более интенсивны при $\vec{E} \parallel \vec{c}$, чем при $\vec{E} \perp \vec{c}$. Положение в спектре всех линий определено с большей точностью, чем ранее [3,4].

В компоненте $\vec{E} \parallel \vec{c}$ обнаружены «следы» линий поглощения $\lambda 6789$ и 6746 .

*) В табл. 5, посвященной сопоставлению известных данных по поглощению CdSe при $T = 4,2^\circ\text{K}$, для простоты указаны наши прежние данные [3, 4].

Обсуждение опытных данных

1. Сульфид кадмия

Вначале остановимся на рассмотрении данных при $T = 4,2$ и 20°K ; разделим область длин волн на три группы: 1) $\lambda > 4857,5 \text{ \AA}$; 2) $4852,5 < \lambda < 4857,5 \text{ \AA}$; 3) $\lambda < 4852 \text{ \AA}$.

Обнаруженное нами краевое структурное поглощение монокристаллов CdS оказалось гораздо сложнее, чем это было известно [5—12] (см. табл. 2; кристаллы № 12 и № 21 тонкие, а № 3, № 7, № 13, № 17 и № 18 — относительно толстые со сплошным краевым поглощением при $\lambda < 4830 \text{ \AA}$; см. также табл. 4, в которой представлены все известные данные по линейчатому поглощению CdS работ Гросса и др. [5, 7, 8, 13], Томаса и Хаффилда [6, 9, 10], Броуде и др. [11]*), а также наши данные). Действительно, в области $\lambda > 4857,5 \text{ \AA}$ нами обнаружены 23 линии вместо известных, например, в [8], 13 линий; в области $\lambda 4857,5-4852$ — семь линий вместо трех известных; в области $\lambda 4852-4785$ — двадцать линий вместо девяти известных. В общей же сложности наблюдается, по-видимому, около 60 линий и полос.

В ряде работ [6, 9, 10] было убедительно показано, что в линейчатом поглощении CdS проявляются три (A, B и C) экситонные серии: A₁ ($4854,5 \text{ \AA}$), A₂ (4813 \AA и 4814 \AA), A₃ ($4805,5 \text{ \AA}$), B₁ ($4826,5 \text{ \AA}$), B₂ (4785 \AA), B₃ ($4777,5 \text{ \AA}$?), C₁ (4710 \AA), C₂ (4660 \AA).

Тщательное сопоставление всех известных данных об экситонном поглощении CdS позволило нам прийти к следующим выводам:

1. В разных кристаллах экситонные линии сохраняют свое положение в спектре с большой стабильностью ($\Delta A_1 = 0,2 \text{ \AA}$, $\Delta A_2 = 0,1 \text{ \AA}$, $\Delta A_3 = 0,02 \text{ \AA}$, $\Delta B_1 = 0,1 \text{ \AA}$, $\Delta B_2 = 0,1 \text{ \AA}$, C₁ и C₂ — широкие полосы, и их центры тяжести определяются гораздо менее точно). 2. Слабые линии при \vec{E} почти $\parallel \vec{c}$ $\lambda 4857,5 \text{ \AA}$, $4857,2 \text{ \AA}$, $4856,8 \text{ \AA}$, $4853,3 \text{ \AA}$ и $4852,9 \text{ \AA}$, интенсивные (со сложной поляризацией) линии $4830,5 \text{ \AA}$, $4829,25 \text{ \AA}$, $4827,3 \text{ \AA}$, $4823,4 \text{ \AA}$ и $4821,4 \text{ \AA}$, слабые частично-поляризованные линии $4815,3 \text{ \AA}$, $4814,5 \text{ \AA}$ и $4813,1 \text{ \AA}$ обусловлены сложной тонкой структурой экситонных состояний A₁, B₂ и A₂ соответственно, а слабая полоса $4805,0-4998,55 \text{ \AA}$ — перекрытием линий серии A с квантовым числом $n > 3$. 3. «Изменчивые» слабые и частично-поляризованные линии $\lambda 4845,1 \text{ \AA}$, $4838,6 \text{ \AA}$, $4820,32 \text{ \AA}$, $4818,75 \text{ \AA}$, $4807,6 \text{ \AA}$ и узкая полоса $4809,2-4810,45 \text{ \AA}$ наблюдаются не во всех кристаллах. Поэтому большинство из них имеет, по-видимому, «примесное» или «экситонно-примесное» происхождение. 4. Экситонные линии серии A наблюдаются не только при $\vec{E} \perp \vec{c}$ (в большинстве работ [5—13] проводилось выделение серии A на основе сильной поляризации линий при $\vec{E} \perp \vec{c}$), но и при $\vec{E} \parallel \vec{c}$; интересно отметить, что линии с $n > 1$ в поляризации $\vec{E} \parallel \vec{c}$

*) Результаты работы [11] при 20°K удается сопоставить с известными данными при $4,2^\circ\text{K}$ в предположении, что смещение линий при изменении температуры от 20 до $4,2^\circ$ равно около $4-5 \text{ \AA}$ (в табл. 4 представлены данные [11], экстраполированные нами к $T = 4,2^\circ\text{K}$). Однако в работе [9] утверждается, что это смещение намного меньше и равно 1 \AA .

проявляются относительно сильнее, чем линия с $n=1$. Теоретически ожидалось, что первая серия строго поляризована при $\vec{E} \perp \vec{c}$. Качественно частичную поляризацию и уменьшение степени поляризации с увеличением n линий серии А можно объяснить, по-видимому, сильным влиянием на них, слабо поляризованных экситонных состояний серии В*).

Одно из самых неясных и интересных явлений в линейчатом поглощении CdS представляют «изменчивые» линии. В работах [8, 15, 16, 9, 10] были обнаружены следующие их свойства: 1) количество линий сильно меняется от кристалла к кристаллу; 2) коэффициент поглощения линий может меняться в пределах $K=0-1000 \text{ см}^{-1}$ и слабо зависит от толщины кристалла; 3) линии с $\lambda > 4857 \text{ \AA}$ и $\lambda < 4850 \text{ \AA}$ почти все сильно

поляризованы при $\vec{E} \perp \vec{c}$ и слабо поляризованы, соответственно; 4) при понижении температуры от 4,2 до 20°К или далее до 77,3°К исчезают многие или все линии; 5) интенсивность многих линий зависит от спектральной области волн, которой облучается кристалл (эффект инфракрасной подсветки).

На основании первых трех указанных свойств и моделей Ламперта [11] были предложены схемы «экситонно-примесного» происхождения «изменчивых» линий поглощения CdS [8, 9]: линии обусловлены возникновением экситонных состояний на нейтральных или ионизированных акцепторах и донорах. Это, по-видимому, в общем верное представление**) до сих пор не конкретизировано. В действительности нет даже двух «изменчивых линий», которые одновременно проявлялись бы в любом кристалле (табл. 2); каждая линия, по-видимому, связана со своим центром; утверждение работы [8] о том, что линии $\lambda \lambda \text{ \AA} 4864, 4861$ и $4888,6$ обусловлены одним центром (так как они все присутствуют или отсутствуют), не верно (см. табл. 2).

Нам представляется, что основные свойства «изменчивых» линий можно объяснить общими схемами «экситонно-примесных» комплексов, если принять во внимание теорию, объясняющую увеличение поглощения примесей на несколько порядков (уровни примесей и экситонов очень близки) [18]: 1) поглощающие центры возникают не в объеме, а на поверхности кристалла; природа и концентрация центров зависят от состояния поверхности кристалла (т. е. его истории) и окружающей атмосферы; 2) уровни центров проявляются в поглощении в виде узких линий благодаря аномальному усилению их сил осцилляторов [18].

По-видимому, самый прямой путь дальнейших исследований по выяснению природы «изменчивых» линий заключается в том, чтобы изучить влияние контролируемых поверхностных состояний на свойства этих линий (см. [23]).

По спектрам возбуждения краевого излучения в [11] установлено семь интенсивных полос поглощения в области $\lambda \lambda \text{ \AA} 4775-4440$ (см. табл. 4), причем происхождение пяти полос остается неясным.

*) Однако эффекты, связанные со смешиванием экситонных состояний разных серий, достаточно строго и четко объяснить, по-видимому, трудно. Достаточно здесь указать на пока совершенно не ясное явление резкой поляризации линий всех трех экситонных серий в кристалле ZnO [14].

**) Энергия связи «экситонно-акцепторных» центров (E_c) равна около $0,018 \text{ эВ}$ [9]. Непонятно поэтому исчезновение многих «изменчивых» линий при $T=77,3\text{К}$ (тепловая энергия при этой температуре примерно в 3 раза меньше E_c).

Таблица 4

Список линий поглощения в \AA монокристаллов при $T=4,2^\circ\text{К}$

Данные работ [5, 7, 8]	Данные [6, 9, 10]	Наши данные	Данные [11]	Природа линий
—	—	—	4896	Экситонно-примесные комплексы (ЭПК)
$4888,6 \pm 0,3$	4888,6	$4888,5 \pm 0,25$	4888,5	
—	—	—	4874	
4870,4	—	$4870,3 \pm 0,1$	—	
4869,7	—	4869,7	4869,5	
—	—	4869,4	—	
$4869,0 \pm 0,3$	4868,7	$4869,0 \pm 0,1$	—	
—	—	$4868,1 \pm 0,1$	—	
4867,7	—	—	—	
4866,7	4867,2	$4866,9 \pm 0,1$	4867	
$4866,0 \pm 0,2$	—	4866,4	—	
—	—	4865,1	—	
—	—	4864,8	—	
—	—	4864,5	—	
$4864 \pm 0,2$	4863,7	$4863,7 \pm 0,05$	4863,5	
4862,8	—	4863,0	—	
—	—	$4862,4 \pm 0,02$	—	
—	4861,7	4861,8	4862	
4861,1	4860,8	4860,7	—	
4860,5	—	4860,3	—	
$4860 \pm 0,1$	—	4859,8	—	
—	—	4859,5	—	

Продолжение

Данные работ [5. 7. 8]	Данные [6. 9. 10]	Наши данные	Данные [11]	Природа линий
—	—	4859,2	—	ЭПК
—	—	4859,0	—	
4858,4	—	4858,6	—	
—	—	4857,85	—	
—	—	4857,5	—	
4857 ± 0,2	4857	4857,2 ± 0,05	4857	A ₁
—	—	4856,8	—	
4854,8	4854,5	4854,3 ± 0,05	4855	
—	—	4854	—	
—	—	4853,3	—	
4853,0 ± 0,2	4852,9	4852,9	4853	
—	—	4845,1 ± 0,1	4844,5	
4838	4837	4838,6 ± 0,1	—	ЭПК
—	—	4830,5	4830,5	B ₁
—	—	4829,25	—	
—	—	4827,3	—	
4826,5	4826,4	4826,5	4826,5	
—	—	4823,4	—	
—	—	4821,8	—	
4820,5	—	4820,32	—	

Продолжение

Данные работ [5. 7. 8]	Данные [6. 9. 10]	Наши данные	Данные [11]	Природа линий
4818,3	—	4818,75	—	ЭПК
4815 ?	—	4815,3	4815,5	A ₂
4814	4814,2	4814,5	—	
4813	4812,93	4813,1	4813	
—	—	4810,45 4809,2	—	ЭПК
—	—	4807,6	—	ЭПК
4805,5	4805,5	4805,46	—	A ₃
4804 4800	4803,3	4805,0 4998,55	4803	A ₄
4785		4784,9		4785
4777,5	—	Сплошное поглощение	—	B ₃
—	—		4773	?
4710	4710		4714	C ₁
4660	4660		4656	C ₂
—	—		4584,5	?
—	—		4528	?
—	—		4455	?
—	—		4406	?

Далее кратко остановимся на линейчатой структуре краевого поглощения кристалла CdS при $T = 77,3^\circ\text{K}$.

Проведенное нами сопоставление данных работ по поглощению и отражению [19, 6] которых оказалось всего несколько, также указывает на слабое изучение спектра CdS при $T = 77,3^\circ\text{K}$. Действительно, в работе [19] упоминается, что спектр поглощения CdS при $T = 77,3^\circ\text{K}$ состоит из четырех полос — $\lambda\lambda$ 4870 Å, 4840 Å, 4790 Å, 4730 Å, а в работах [6] определены три пика отражения при $\lambda\lambda$ 4873 Å, 4844,5 Å и 4740 Å. По поляризации, величине коэффициента отражения и расположению в спектре три пика отражения представляют, по-видимому, головные линии ($n = 1$) трех экситонных серий CdS (A, B и C); в спектре поглощения им соответствуют полосы 4870, 4840 и 4730 Å [19]. Если принять, что экситонная линия A_1 расположена при λ 4870 Å ($77,3^\circ\text{K}$) и λ 4854,5 Å ($4,2^\circ\text{K}$), то четыре линии поглощения работы [19] должны иметь величины температурного смещения, равные 15,5 Å, (A_1), 13,5 Å (B_1), 5 Å (B_1), 5 Å ($B_2?$), 20 Å (C_1); из этих данных следует, что положения полос B_2 и C_1 определены в работе [19] не очень точно. В работах [6, 9] предполагается, что невозможность убедительного обнаружения при $T = 77,3^\circ\text{K}$ экситонных состояний с $n > 1$ обусловлено ионизацией этих состояний или большой полушириной самих полос.

В отличие от работ [19, 6] нам удалось вместо двух линий обнаружить в области $\lambda\lambda$ 4885—4820 Å сложный спектр: во всех кристаллах четко проявляются три линии — $\lambda\lambda$ 4868,5 Å, 4843 Å и 4830 Å; в некоторых кристаллах наблюдается дублетная структура линии λ 4843 Å — $\lambda\lambda$ 4847 и 4839, а также две «изменчивые» линии $\lambda\lambda$ 4881,4 Å и 4852 Å. Если принять, что линия λ 4868,5 Å принадлежит состоянию A_1 , то остальные обнаруженные нами линии хорошо сопоставляются с данными при $4,2^\circ\text{K}$: 4881,4 → 4866,4 (P_1 , ~15 Å), 4868,5 → 4854,5 (A_1 , 14 Å), 4852 → 4838 (P_2 , 14 Å), 4847 → 4831 (B_1 , 16 Å), 4843 → 4826,5 (B_1 , 16,5 Å), 4839 → 4823 (B_1 , 16 Å), 4830 → 4814 (A_2 , 16 Å). Таким образом, нами впервые в кристалле CdS при $T = 77,3^\circ\text{K}$ обнаружены «изменчивые» линии (P_1 и P_2), возбужденное состояние серии A (A_2) и сложная структура экситонного уровня B_1 . В наших спектрах отражения при $T = 77,3^\circ\text{K}$ проявляются лишь состояния A_1 и B_1 , как и в работе [6].

II. Селенид кадмия

В настоящей работе приведены новые экспериментальные данные о линейчатом краево́м поглощении CdSe при $T = 4,2^\circ\text{K}$. Нам представляется, что линии поглощения $\lambda\lambda$ 6805,5 Å, 6799 Å, 6796,6 Å, 6795 Å, 6792,2 Å, 6789 Å, 6790,2 Å и 6810,8 Å, 6708 Å, 6705,3 Å, 6700,4 Å, 6697,5 Å, 6694,6 Å, 6682 Å обусловлены (все или большинство из них) сложной структурой экситонных состояний A_1 и B_1 соответственно. К сожалению, для кристалла CdSe пока нельзя провести такое же детальное сопоставление опытных данных, как для CdS. В работах [20, 21] обнаружены лишь некоторые основные самые интенсивные линии из общего сложного спектра; многие относительно слабые линии не выявле-

Таблица 5

Список линий поглощения (в Å) монокристаллов CdSe при $T = 4,2^\circ\text{K}$

Наши данные	Данные [20]	Данные [21]	Природа линий
6804	—	—	A_1
6798	—	6800	
6792	—	—	
6789	—	6790	
—	6775	—	?
6759	—	—	A_2
6752	—	—	
6746	6746	6746,4	
6738	—	6739	
6714	—	—	B_1
6705	—	—	
6698	—	6697,5	
—	6687	—	
6682	—	—	B_2
6671	—	—	
6661	—	—	
6657	—	6657	
—	—	6652	?
6646	—	—	
6620	—	—	?
5494	5490	5490	C_1

ны (табл. 5); линии поглощения работы [21] с большой точностью (до 1 Å) совпадают с наиболее интенсивными нашими линиями, за исключением λ 6652 Å; данные работы [20] в общем сильно расходятся с нашими, за исключением положения A_2 и C_1 . Линейчатый крайовой спектр CdSe при $77,3^\circ\text{K}$ можно объяснить следующим образом: линии $\lambda\lambda$ 6829 Å и 6815 Å ($77,3^\circ\text{K}$) → 6804 — 6798 Å Å и 6792—6789 Å Å ($4,2^\circ\text{K}$) — A_1 ; линия λ 6775 Å ($77,3^\circ\text{K}$) → 6746 Å ($4,2^\circ\text{K}$) — A_2 ; линии $\lambda\lambda$ 6740 Å, 6730 Å и 6717 Å ($77,3^\circ\text{K}$) → линии 6714 Å, 6705 Å, 6698 Å, 6682 Å ($4,2^\circ\text{K}$) — B_1 . Таким образом, как и для CdS, для CdSe нами было показано [3], что при $T = 77,3^\circ\text{K}$ могут наблюдаться экситонные состояния с $n > 1$ (A_2) и сложная структура уровней A_1 и B_1 . В работах [20] были обнаружены при $77,3^\circ\text{K}$ состояния A_1 , A_2 , B_1 , B_2 и C_1 , но их положение в спектре сильно отличается от наших данных (до 40Å?)^{*}.

^{*} Возможно, что в работах [20] изучены сильно деформированные кристаллы CdSe (этим и можно объяснить такое большое отличие разных данных): в противоположность известной [3, 5] сильной зависимости спектрального положения линий в CdS и CdSe от деформаций, в работах [20] на кристаллах CdSe это явление не обнаружено.

Необходимо отметить, что в противоположность кристаллу CdS, в CdSe «изменчивые» линии не обнаружены*). Экспериментально установленные факты наличия «изменчивых» линий в CdS и их отсутствие в CdSe дополнительно свидетельствуют о связи этих линий с состоянием поверхности кристаллов: в изоморфных кристаллах CdS и CdSe трудно ожидать больших различий для объемного распределения и наличия примесей и дефектов, но для поверхности имеются различия, существенные при абсорбции посторонних примесей из окружающей атмосферы (см. работу [22] по травлению CdS и CdSe).

Установление природы происхождения «изменчивых» линий может служить новым весьма чувствительным методом определения малых концентраций соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Басов, О. В. Богданкевич, А. Г. Девятков, ДАН СССР, 155, 783, (1964).
2. В. С. Вавилов, Э. Л. Нолле, В. Д. Егоров, С. И. Винтовкин, ФТТ, 6, 1406 (1964).
3. Е. Ф. Гросс, В. В. Соболев, ЖТФ, 26, 1622 (1965); ФТТ, 2, 2406 (1960).
4. В. В. Соболев, ДАН СССР, 152, 1342 (1963); ЖОС, 16, 76 (1964).
5. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, М. А. Якобсон, ЖТФ, 27, 1149 (1957); Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, ЖТФ, 27, 2173 (1957).
6. D. G. Thomas, J. J. Hopfield, Phys. Rev., 116, 579 (1959); 122, 35 (1961).
7. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, ФТТ, 64, 207 (1962).
8. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, В. И. Соколов, ФТТ, 4, 3673 (1962).
9. D. G. Thomas, J. J. Hopfield, Phys. Rev. 128, 2135 (1962).
10. D. G. Thomas, J. J. Hopfield, Phys. Rev., 124, 657 (1961).
11. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 430 (1961). В. Л. Броуде, В. В. Еременко, Э. И. Рашба, ДАН СССР, 114, 520 (1957).
12. М. С. Бродин, М. И. Страшников, ФТТ, 4, 2454 (1962).
13. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, В. И. Сафаров, ДАН СССР, 140, 11285 (1961).
14. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, Phys. Chem. Solids, 12, 276 (1960).
15. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, С. А. Пермогоров, ДАН СССР, 147, 338 (1962).
16. Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, Б. С. Разбирин, ДАН СССР, 154, 1306 (1964).
17. M. A. Lampert, Phys. Rev. Lett., 1, 450 (1958).
18. Э. И. Рашба, ЖОС, 26, 568 (1957), Э. И. Рашба, ФТТ, 4, 3301 (1962); Э. И. Рашба, Г. Э. Гургенишвили, ФТТ, 4, 1029 (1962).
19. Е. Ф. Гросс, В. В. Новиков, ФТТ, 1, 357 (1959).
20. R. B. Parsons, W. Wardzynski, A. D. Yoffe, Proc. Roy. Soc., A, 262, 120 (1961); L. T. Chaderton, R. B. Parsons, W. Wardzynski, A. D. Yoffe, J. Phys. Chem. Solids, 23, 416 (1963).
21. J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, J. Appl. Phys. Suppl., 32, 2271 (1961).
22. H. C. Sato, M. O. Lavine, E. P. Warecois, A. M. Mariano, J. Appl. Phys., 33, 600 (1962).
23. L. R. Furlong, C. F. Ravillions, Phys. Rev., 98, 955 (1955).
24. В. В. Соболев, Автореф. канд. дисс., ГОИ им. С. И. Вавилова, Л., 1962.

*) В «примесных» монокристаллах CdSe при $T = 4,2^\circ\text{K}$ нами наблюдалась одна слабая линия поглощения $\lambda, 6820 \text{ \AA}$ [24].

Ю. С. БОЯРСКАЯ, Р. П. ЖИТАРУ

О ВЛИЯНИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ И АДДИТИВНОГО ОКРАШИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. Введение

Многочисленные исследования, посвященные изучению влияния различного рода излучений на механические свойства щелочногалоидных кристаллов, показали, что под влиянием облучения происходит упрочнение кристаллов [1—8]. Оно проявляется в увеличении микротвердости, в возрастании пределов текучести и прочности, в торможении движения дислокаций (укорачивание лучей дислокационных розеток, возникающих при вдавлении индентора).

Небольшое повышение микротвердости наблюдалось и при аддитивном окрашивании щелочногалоидных кристаллов [9].

По мнению ряда авторов, упрочнение связано не с отдельными точечными дефектами типа F -центров, которые не оказывают заметного влияния на механические свойства, а с группами дефектов, с коллоидальными частицами [2, 4, 5, 8]. В некоторых же работах повышение твердости сопровождалось ростом концентрации F -центров [7].

С другой стороны, группа исследователей [10—13] при облучении рентгеновскими лучами и при аддитивном окрашивании наблюдала разупрочнение, которое проявлялось в уменьшении различных типов твердости. На основании полученных данных был сделан вывод, что с ростом концентрации F -центров кристаллы становятся более пластичными и уменьшается их сопротивляемость разрушению.

В некоторых случаях было также обнаружено понижение предела прочности при кратковременном облучении рентгеновскими лучами [1].

Из изложенного ясно, что как экспериментальные данные, так и выводы различных авторов противоречат друг другу. Поэтому необходимо проведение новых опытов для устранения этих противоречий.

2. Влияние рентгеновского облучения на микротвердость щелочногалоидных кристаллов

Облучение проводилось на установках УРС-70, УРС-60 и УРС-75. В качестве антикатодов применялись медь, серебро, кобальт, молибден.

Прежде всего были исследованы кристаллы KCl, для этих кристаллов наблюдалось повышение микротвердости для большой концентрации F -центров в одном случае [9] и понижение микротвердости в другом [11].

Образцы, выколотые из одного большого куска*) поплоскости спай-

* Кристаллы были получены из ГОМЗа.

ности, помещались непосредственно перед окном рентгеновской трубки и облучались в течение различного времени.

Затем при помощи прибора ПМТ-3, производилось измерение микротвердости H на поверхностях, подвергавшихся облучению. Наконечник прибора ориентировался так, что диагонали отпечатков были параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$. Нагрузка на наконечник равнялась 10 г.

Полученные данные содержатся в табл. 1 (твердость необлученных кристаллов KCl равнялась 13 кг/мм^2).

Таблица 1

Антикатод—Ag, 65 kv; 10 ma		Антикатод—Cu 30 kv; 18 ma		Антикатод—Mo, 42 kv; 18 ma	
Время облучения	$H, \text{ кг/мм}^2$	Время облучения	$H, \text{ кг/мм}^2$	Время облучения	$H, \text{ кг/мм}^2$
1 мин.	$12,9 \pm 0,3$	1 мин.	$13,6 \pm 0,3$	20 мин.	$13,5 \pm 0,2$
2 мин.	$13,2 \pm 0,3$	30 мин.	$13,1 \pm 0,2$	30 мин.	$12,7 \pm 0,5$
3 мин.	$12,6 \pm 0,5$	1 час.	$13,0 \pm 0,5$	2 час.	$13,0 \pm 0,45$
5 мин.	$13,2 \pm 0,4$	1,5 час.	$12,9 \pm 0,4$	7 час.	$13,3 \pm 0,5$
4 час.	$13,2 \pm 0,3$	5 час.	$13,1 \pm 0,6$	10 час.	$13,1 \pm 0,35$
8,5 час.	$13,5 \pm 0,3$	45 час.	$15,4 \pm 0,6$	11 час.	$13,4 \pm 0,2$
21 час.	$14,3 \pm 0,3$			15 час.	$13,3 \pm 0,4$
54 час.	$14,4 \pm 0,3$			25 час.	$13,4 \pm 0,3$
				31 час.	$13,9 \pm 0,5$

Из таблицы следует, что микротвердость KCl при облучении незначительно меняется. Эффект разупрочнения при этом не наблюдается. Отмечается лишь повышение микротвердости, наступающее при длительном облучении.

Так как известно, что у кристаллов с большей энергией решетки радиационные эффекты выражаются резче [2], мы провели исследования на NaCl и LiF. Результаты этих исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

NaCl, $P=10 \text{ г}$, $H_0=20 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$ Антикатод—Cu, 30 kv; 18 ma		NaCl, $P=10 \text{ г}$, $H_0=20,4 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$ Антикатод—Co, 25 kv; 4 ma		LiF, $P=50 \text{ г}$, $H_0=116 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$ Антикатод—Mo, 42 kv; 14 ma	
Время облучения	$H, \text{ кг/мм}^2$	Время облучения	$H, \text{ кг/мм}^2$	Время облучения	$H, \text{ кг/мм}^2$
1 мин.	$20,6 \pm 0,4$	1 мин.	$21,3 \pm 0,6$	3 час.	$127 \pm 1,8$
3 мин.	$20,6 \pm 0,4$	10 мин.	$21,3 \pm 0,4$	10 час.	$129 \pm 1,3$
20 мин.	$21,3 \pm 0,4$	25 мин.	$23,6 \pm 0,7$	17 час.	$140 \pm 3,2$
1 час.	$21,6 \pm 0,6$	3 час.	$25,0 \pm 0,5$		
1,5 час.	$23,0 \pm 0,5$	11 час.	$29,6 \pm 0,7$		
45 час.	$30,4 \pm 0,8$	27 час.	$31,4 \pm 0,4$		

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: P —нагрузка на наконечник, H_0 —микротвердость необлученных кристаллов.

Из табл. 2 следует, что на NaCl и на LiF при облучении рентгеновскими лучами наблюдается лишь упрочнение. Разупрочнения, даже при небольших временах облучения, нет.

Так как кристаллы, окрашенные рентгеновским облучением, обесцвечиваются на свету, то представлялось интересным проверить, не исчезает ли эффект разупрочнения, наблюдавшийся другими авторами, из-за того, что во время измерений происходит уменьшение концентрации F -центров. В связи с этим были проведены измерения микротвердости облученных кристаллов NaCl в условиях темноты—прибор ПМТ-3 помещали в темную комнату. Результаты измерений приведены в табл. 3 (антикатод — Cu, 25 kv, 4 ma, $P=10 \text{ г}$, $H_0=22 \pm 0,5 \text{ кг/мм}^2$).

Таблица 3

Время облучения	7 мин.	10 мин.	30 мин.	1 час.	3 час.	5,5 час.	8 час.	13 час.
$H, \text{ кг/мм}^2$	$22,4 \pm 0,7$	$24,4 \pm 0,8$	$24,2 \pm 0,4$	$25,8 \pm 0,4$	$27,4 \pm 0,7$	$27,6 \pm 0,8$	$29,0 \pm 0,7$	$31,0 \pm 0,3$

Таким образом, и в этом случае наблюдается лишь упрочнение под влиянием облучения.

Помимо измерений микротвердости на облучаемой поверхности, в некоторых случаях измерения производились на сколе, перпендикулярном этой поверхности. При этом в соответствии с данными работы [5] было получено, что по мере удаления от облучаемой поверхности микротвердость уменьшается. Например, для NaCl (облучение 16 час., Ag, 65 kv, 10 ma) около облучаемой поверхности $H=21,0 \pm 0,3 \text{ кг/мм}^2$, а на расстоянии 6—7 мм от этой поверхности $H=19,9 \pm 0,3 \text{ кг/мм}^2$. На LiF (облучение 17 час., Mo) твердость в этих же условиях менялась от $129 \pm 4,3 \text{ кг/мм}^2$ до $123 \pm 3,6 \text{ кг/мм}^2$.

Интересно отметить, что на самой облученной поверхности твердость была заметно выше — $140 \pm 3 \text{ кг/мм}^2$.

Помимо повышения микротвердости при рентгенизации наблюдалось и повышение хрупкости. Последний эффект был замечен на облучаемой поверхности при больших временах облучения. Об изменении хрупкости судили следующим образом.



Рис. 1. Царапины на грани (001) необлученного кристалла LiF при $P=50 \text{ г}$. Царапина без выколов идет вдоль [100]

При помощи прибора ПМТ-3 наносились царапины по направлениям [100] и [110]. Наконечник — алмазная пирамидка прибора. При этих условиях царапины на щелочногалонидных кристаллах обычно являются пластичными* (т. е. обусловлены пластической деформацией вещества) и твердость по направлению [100] меньше, чем по направлению [110]. Направление [110] в щелочногалонидных кристаллах является более хрупким (рис. 1), поэтому при повышении хрупкости кристалла у царапин, идущих по этому направлению, начинает появляться более сильное хрупкое раз-

* Из исследованных кристаллов лишь на LiF при больших нагрузках на пирамиду появляются хрупкие выколы вещества около царапин.

рушение, чем у царапины вдоль [100]. Тогда анизотропия твердости по царапанию или исчезает, или меняется на обратную, т. е. твердость вдоль [110] становится меньше, чем твердость вдоль [100]. При рассмотрении этого вопроса на KCl (антикатод — Ag) были получены следующие результаты.

При временах облучения 4 часа и 8 часов царапины по обоим направлениям были пластичными. При облучении в течение 21 часа наблюдались хрупкие (т. е. сопровождающиеся хрупкими разрушениями) и пластичные царапины. Если вести измерения по пластичным царапинам, то получается обычная анизотропия:

$$H_{\parallel [100]} = 4,4 \text{ кг/мм}^2$$

$$H_{\parallel [110]} = 5,2 \text{ кг/мм}^2$$

Если же измерять хрупкие царапины, то анизотропия исчезает:

$$H_{\parallel [100]} = 4,4 \text{ кг/мм}^2$$

$$H_{\parallel [110]} = 4,4 \text{ кг/мм}^2$$

При времени облучения 54 часа все царапины сопровождаются хрупкими разрушениями и анизотропия твердости меняется на обратную:

$$H_{\parallel [100]} = 5,1 \text{ кг/мм}^2$$

$$H_{\parallel [110]} = 4,4 \text{ кг/мм}^2$$

Интересно отметить, что эта картина наблюдалась лишь на облучаемой поверхности. На сколе, перпендикулярном к этой поверхности, царапины были пластичными даже около самой облучаемой поверхности. Обо всем сказанном можно наглядно судить по рис. 2 и 3.

3. Влияние аддитивного окрашивания на микротвердость KCl

Метод аддитивного окрашивания является удобным для исследования влияния F-центров на механические свойства KCl, так как, варьируя температуру окрашивания, можно получать кристаллы, содержащие различную концентрацию F-центров, вплоть до предельной — $1,2 \times 10^{18}$ ц/см^3 [2]. При этом другие центры окраски получают в гораздо меньших количествах, о чем можно судить по спектрам поглощения этих

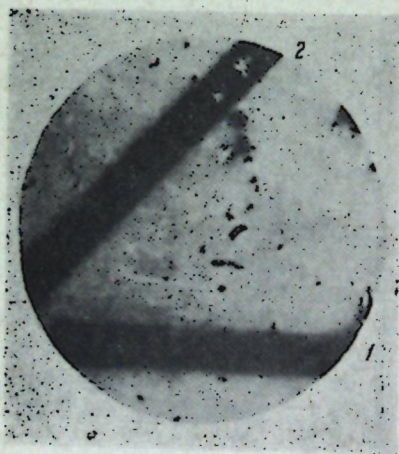


Рис. 2. KCl, облученный рентгеном (антикатод — Ag) в течение 54 часов. Царапины на облученной поверхности. $P=2$ г:
1—вдоль [100]; 2—вдоль [110]

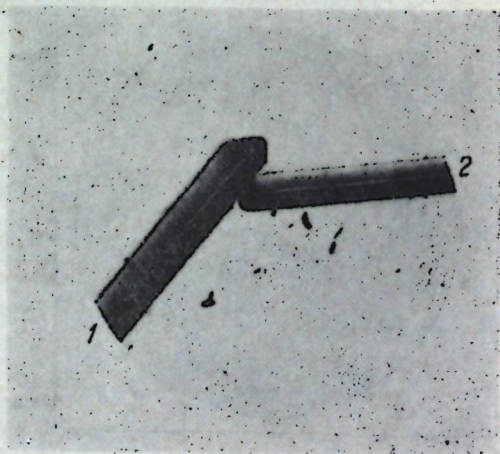


Рис. 3. KCl, облученный рентгеном (антикатод — Ag) в течение 47 часов. Царапины на сколе, перпендикулярном облучаемой поверхности. $P=2$ г:
1—вдоль [100]; 2—вдоль [110]

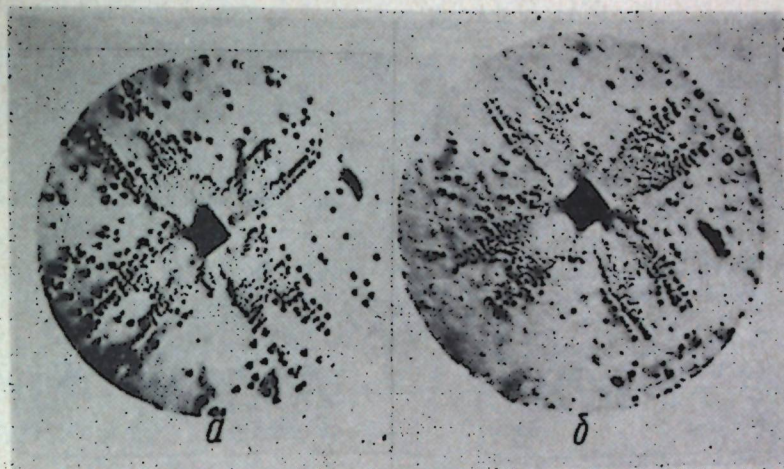


Рис. 4. Дислокационные розетки, возникающие при вдавливании пирамиды ($P=5$ г), на окрашенном (а) ($N_F \sim 7,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и неокрашенном (б) кристаллах KCl

кристаллов. Кроме того, F-центры, возникающие при аддитивном окрашивании, являются более устойчивыми, чем при облучении рентгеновскими лучами.

Для аддитивного окрашивания была собрана обычная установка.

После окрашивания кристаллы раскалывались, на каждой поверхности скола были окрашенная и неокрашенная области. Производилось сравнение микротвердости этих областей. Микротвердость измерялась при нагрузке 5 или 10 г. Отпечатки ориентировались так, что их диагонали были параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$. Полученные данные содержатся в табл. 4. Из таблицы видно, что при более низких температурах окрашивания микротвердость окрашенных кристаллов слегка понижена. Однако это уменьшение столь невелико, что лежит в пределах ошибок эксперимента. При более же высоких температурах наблюдается увеличение микротвердости окрашенных кристаллов по сравнению с неокрашенными. Причем для ряда образцов это увеличение лежит за пределами ошибок измерения.

Изучение спектров поглощения кристаллов, окрашенных при невысоких температурах (рис. 4), показало, что концентрация F-центров для этих кристаллов лежит в пределах $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (спектры были сняты на спектрофотометре СФ-5).

Для кристаллов же, окрашенных при более высоких температурах, как было получено ранее [9], концентрация F-центров лежит в пределах $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Вид кривых поглощения свидетельствует о том, что F-центры являются основными центрами, возникающими при аддитивном окрашивании. Поэтому из полученных результатов можно сделать вывод, что F-центры, даже при высокой концентрации, оказывают весьма слабое влияние на микротвердость.

Из литературы известно, что в тех случаях, когда микротвердость меняется мало, очень существенно меняются лучи дислокационных розеток, возникающих вокруг отпечатков, образующихся при вдавлива-

* В работе [9] при вычислении концентрации F-центров по спектрам поглощения была допущена ошибка. Правильные значения таковы: $N_F(610^\circ\text{C}) = 1,9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $N_F(690^\circ\text{C}) = 7,1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $N_F(715^\circ\text{C}) = 1,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

нии. Поэтому было начато изучение дислокационных розеток на аддитивно окрашенных кристаллах КСl. Пока получены лишь первые данные по этому вопросу (табл. 5).

Таблица 4

№ образца	Температура окрашивания	Н, кг/мм ²	
		Окрашенная область	Неокрашенная область
1	590°C, первый скол	12,9±0,5	13,3±0,3
	590°C, второй скол	13,1±0,3	12,8±0,3
2	600°C, первый скол	13,4±0,6	13,8±0,6
	600°C, второй скол	13,0±0,5	13,2±0,6
3	640°C	13,2±0,5	11,9±0,7
4	680°C, первый скол	13	13,5
	680°C, второй скол	12,9	13,1
	680°C, третий скол	13,6	14,0
5	700°C	14,1±0,5	13,8±0,6
6	700°C	13,6	13,0
7	730°C, первый скол	13,0±0,3	12,0±0,3
	730°C, второй скол	14,4±0,4	13,5±0,2
8	730°C	13,6	13,0
9	730°C, густо окрашенная область	15,7±0,4	3,0±0,3
	730°C, слабо окрашенная область	14,6±0,2	13,0±0,3
10	730°C	14,2±0,5	14,0±0,4

Таблица 5

№ образца	Характеристика кристалла	l , ммк	l_1 , ммк
1	Неокрашенный кристалл	48,0±2,4	83,5±3,8
	Окрашенный (730°C) кристалл с большой плотностью дислокаций $N_F \sim 10^{18}$	44,0±1,3	70,0±4,8
2	Неокрашенный кристалл	48,5±2,3	81,0±2,7
	Окрашенный (700°C) кристалл $N_F \sim 10^{17}$	43,0±1,5	85,5±1,5
3	Окрашенный (660°C) кристалл $N_F \sim 10^{17}$	48,0±1,0	75,0±3,7
	Тот же кристалл, неокрашенная область	46,0±1,0	81,5±2,7

Здесь l_1 — длина сплошной массы луча дислокационной розетки, l — длина всего луча.

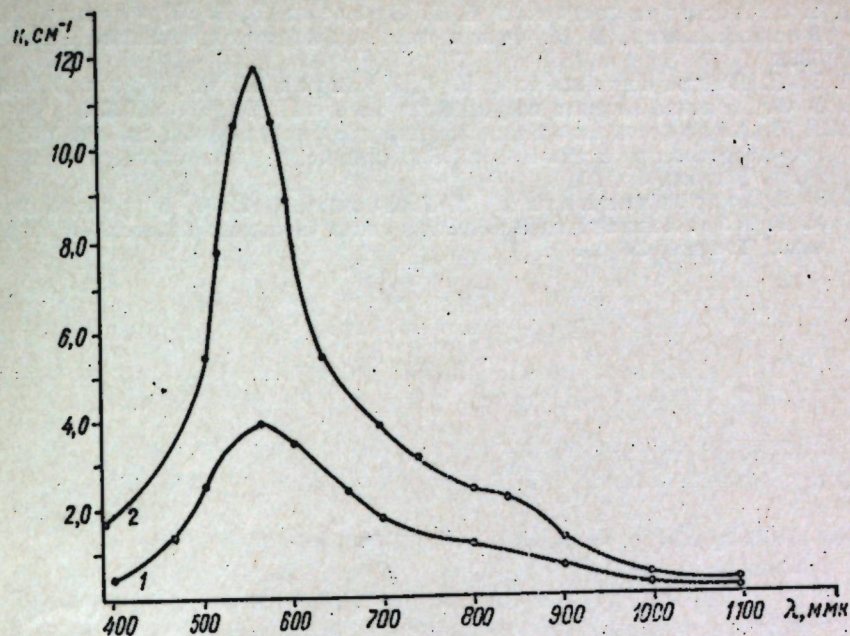


Рис. 5. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов КСl: 1 — t 640°C, $N_F \sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$; 2 — t 660°C, $N_F \sim 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Приведенные в таблице данные относятся к розеткам, возникающим при нагрузке на пирамиду 5 г. Из таблицы следует, что длина лучей розеток, как и микротвердость, довольно мало чувствительна к окрашиванию кристаллов, даже при высокой концентрации F -центров. Это наглядно иллюстрируется фотографиями, приведенными на рис. 5.

Из полученных данных можно сделать предварительный вывод (необходимо еще продолжить изучение дислокационных розеток на аддитивно окрашенных кристаллах), что наличие F -центров почти не влияет на пластичность монокристаллов КСl.

В заключение авторы выражают свою признательность сотрудникам группы рентгеноструктурного анализа ИПФ Академии наук МССР за помощь при облучении кристаллов, а также Д. З. Грабко за снятие спектров поглощения аддитивно окрашенных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Пратт, В сб. Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах, стр. 123—159, Металлургиздат, М., 1961.
2. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев, Действие излучений на ионные структуры, Госатомиздат, М., 1962.
3. И. Г. Берзина, А. А. Блистанов и Л. Т. Цинзерлинг, ФТТ, 6, 11, 3402, (1964).
4. И. Г. Берзина и И. Б. Берман, Кристаллография, 9, 11, 260 (1964).
5. E. Aerts, S. Amelinckx and W. Dekeyser, Acta Metal., 7, № 1, 29 (1959).
6. W. H. Vaughan, J. W. Davisson, Acta Metal., 6, № 8, 554 (1958).
7. K. H. Brauer und F. Fröhlich, Naturwissenschaften, Heft 6 193 (1959).
8. J. J. Gilman and W. G. Johnston, J. Appl. Phys. 29, № 6, 877 (1958).
9. Ю. С. Боярская, Ученые записки КГУ, 39, 99 (1959).

10. Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Политов, В. В. Мумладзе, Л. Ф. Ворожейкина, В сб. Физика щелочногалондных кристаллов, Рига, 287, 1962.
11. Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Политов, Л. Ф. Ворожейкина, В сб. Действие ядерных излучений на материалы, М., 268 (1962).
12. Э. Л. Андроникашвили, Влияние ядерных излучений на свойства щелочногалондных кристаллов, В сб. Электронные и ионные процессы в твердых телах, Тбилиси, 5 (1964).
13. Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Политов, Л. Ф. Ворожейкина, М. Г. Абрамишвили, В сб. Электронные и ионные процессы в твердых телах, Тбилиси, 13 (1964).

Д. З. ГРАБКО, М. А. КЕРДИВАРЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ KCl

Одним из широко распространенных методов для исследования дислокационной структуры кристаллов является метод избирательного травления.

Хотя в литературе имеются указания относительно подбора травителей для различных кристаллов [1—6], однако во многих случаях травители приходится подбирать чисто эмпирически.

В связи с этим в данной работе была сделана попытка исследовать кинетику и механизм химического травления кристаллов.

Объектом исследования были выбраны монокристаллы KCl, травителем служил насыщенный раствор $PbCl_2$ в смеси этилового и бутилового спиртов, взятой в соотношении 1,5 объема C_2H_5OH : 1 объем C_4H_9OH . Концентрация насыщенного раствора $PbCl_2$ в спиртах была найдена полярографическим методом и оказалась равной $4,6 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

Для изучения кинетики травления вначале проводилось исследование процессов, происходящих в травителе при помещении в него KCl.

С этой целью методом интерферометрирования на приборе ИТР-1 находили кинетические кривые травления и сопоставляли их с калибровочными.

Реакцию проводили в термостатированной ячейке. Необходимая температура поддерживалась термостатом ТС-15 М, скорость перемешивания устанавливалась магнитной мешалкой ММ-2. Время травления определялось секундомером типа С-1-2а с точностью до 0,1 сек. Травлению подвергалась всегда одна и та же грань (001) монокристалла KCl, остальные грани изолировались оргстеклом. Площадь кристалла, подвергаемая травлению, во всех опытах была постоянной: 47 мм².

Раствор травления интерферометрировался, и одновременно на микроскопе МИМ-7 исследовалась кристаллическая структура поверхности.

Нами были сняты зависимости показателей преломления (Δn *) раствора после реакции и величины диаметров ямок (d) травления от времени травления (τ), скорости перемешивания реакционной жидкости (v), температуры (t), при которой происходило травление.

Сложность проблемы стала ясной с момента снятия калибровочных кривых.

Известно, что если между растворяемым веществом и растворителем нет химического взаимодействия, а происходит простое физическое растворение, то с увеличением концентрации вещества в растворе показатель преломления (Δn) возрастает.

*) Фактически Δn означает разность показателей преломления между чистым растворителем и раствором. Но для краткости его называют просто показателем преломления.

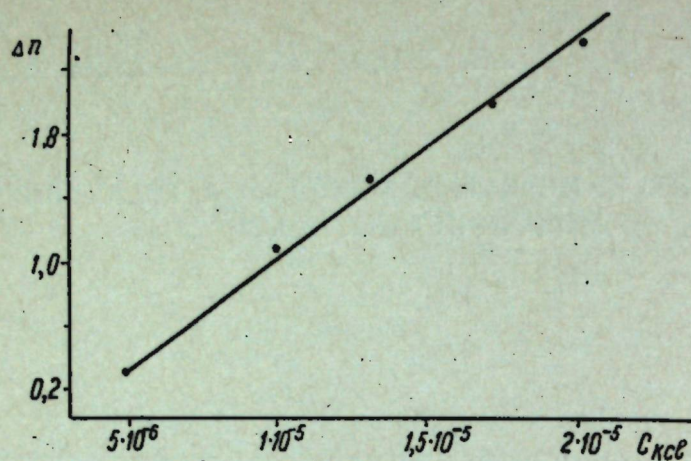


Рис. 1. Калибровочная зависимость изменений показателя преломления спиртового раствора от концентрации KCl (в мол/л)

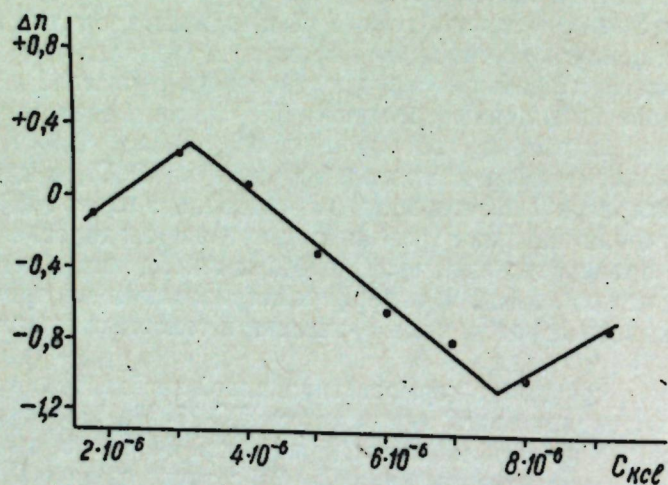


Рис. 2. Калибровочная зависимость изменений показателя преломления травителя от концентрации KCl (в мол/л).

Такая зависимость и была получена нами для различных концентраций KCl в указанной смеси спиртов, без содержания в ней $PbCl_2$ (рис. 1).

Однако гораздо сложнее выглядела калибровочная кривая изменения Δn с увеличением концентрации KCl в смеси травителя. Она имела аномальный вид. Так, вначале с увеличением концентрации KCl Δn возрастает до концентрации KCl, равной $\sim 3,2 \cdot 10^{-6}$ мол/л. Дальнейшее увеличение концентрации KCl приводит к понижению показателя преломления, и наконец, начиная с концентрации $\approx 7,6 \cdot 10^{-6}$ мол/л, Δn снова начинает возрастать (рис. 2).

Этот факт говорит о том, что KCl, переходя в раствор, вступает с травителем во взаимодействие, вероятно, с образованием комплексов. При таком аномальном виде калибровочных кривых нельзя непосредственно использовать их для расшифровки кинетических кривых травления.

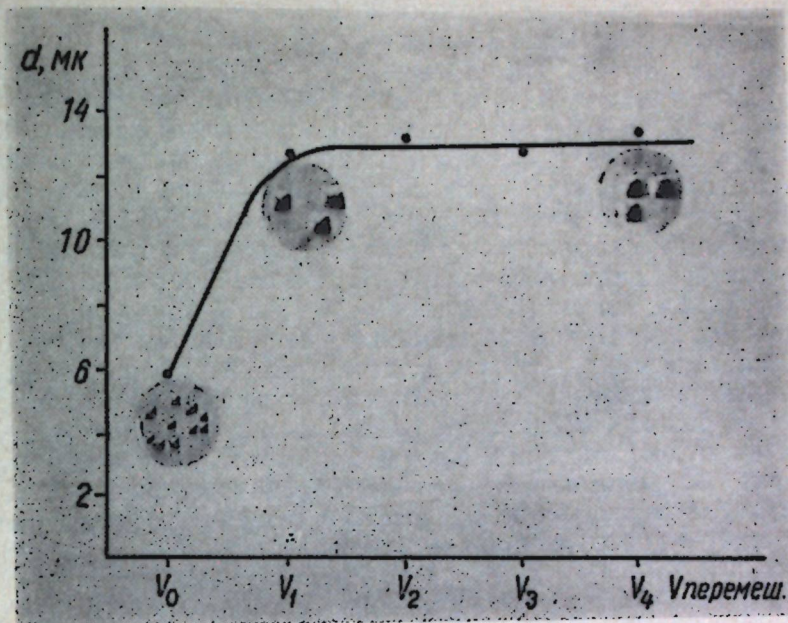


Рис. 3. Влияние скорости перемешивания травителя на диаметр ямок, образующихся за 5 минут травления при $18^\circ C$: V_0 — травление без перемешивания; V_1, V_2, V_3, V_4 — скорости перемешивания по шкале ММ-2

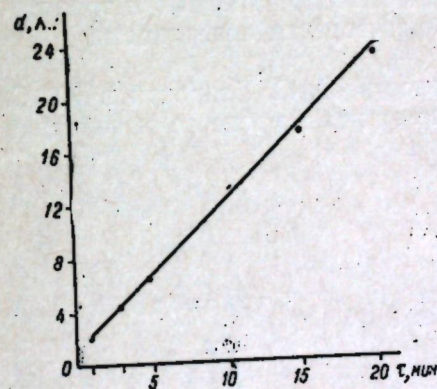


Рис. 4. Зависимость диаметра ямок (в мк) от времени травления (мин) при $18^\circ C$ без перемешивания травителя

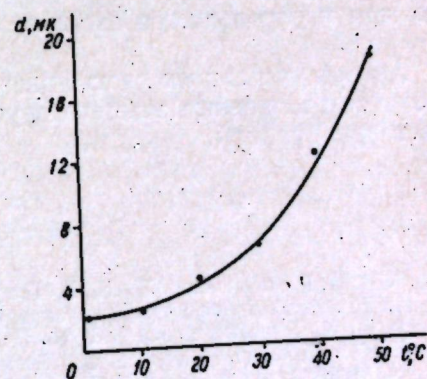


Рис. 5. Зависимость диаметра ямок от температуры, образующихся за 3 минуты травления, без перемешивания травителя

Исследования твердой фазы дали более ясную картину хода процесса. Так, было найдено, что при травлении без перемешивания раствора диаметр ямок травления значительно меньше, чем при перемешивании. Начиная с первой скорости перемешивания (по шкале ММ-2), процесс протекает в кинетической области (рис. 3).

Графики зависимости d ямок от τ и t показаны на рис. 4 и 5. Величина диаметров ямок находится в прямолинейной зависимости от времени травления. Из рис. 5 видно, что с увеличением температуры травления скорость растворения заметно увеличивается. Форма ямок травления во всех случаях сохранялась квадратной.

Интерферометрическое исследование показало, что все кинетические кривые ложатся выше калибровочной кривой. Ввиду этого можно предположить, что в процессе травления на поверхности кристалла откладывается некоторая часть свинца. Действительно, калибровочные кривые для КСІ в смеси травителя, насыщенного $PbCl_2$, лежат несколько выше, чем в растворах, насыщенных хлористым свинцом.

Высказанное предположение о поведении свинца проверялось полярографически. Был применен пульсполярограф КАП-225 у.

Вначале снимались полярограммы раствора травителя до реакции и определялась высота пика свинца. На пределе 8 она составляла 23 мм при потенциале восстановления $V = -0,45$ в. Затем полярографировался этот же раствор после травления в нем КСІ. Высота пика свинца оказалась меньше — 16 мм. Наконец, полярографировали раствор, полученный растворением протравленного кристалла КСІ в растворе фона (1 М раствор КСІ в воде). Высота пика свинца составила 6 мм.

Изменение высоты пика свинца не противоречит высказанному мнению о его высаживании на поверхность травимого кристалла КСІ.

Выяснение механизма взаимодействия свинца с поверхностью кристалла требует дальнейшего исследования.

Выводы

1. Оценен нижний предел интенсивности перемешивания травителя, после которого этот фактор перестает влиять на кинетику травления.
2. Процесс химического травления кристалла КСІ сопровождается высаживанием на травимую поверхность катионов добавки к травителю, чем и определяется избирательное растворение поверхности.

Авторы выражают свою признательность Ю. С. Боярской и Ю. С. Ляликову за ценные советы, полученные от них в процессе выполнения настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Рожанский, Е. В. Парвова, В. М. Степанова и А. А. Предводителей, Кристаллография, 6, 5, 704 (1961).
2. В. Н. Рожанский, Е. В. Парвова, В. М. Степанова и А. А. Предводителей, В сб. Физика щелочногалогидных кристаллов, Рига, 453, 1962.
3. Н. Ф. Костин, С. В. Лубенец и К. С. Александров, Кристаллография, 6, 5, 737 (1961).
4. Н. Ф. Костин, С. В. Лубенец, К. С. Александров, В сб. Физика щелочногалогидных кристаллов, Рига, 459, 1962.
5. С. В. Лубенец и Н. Ф. Костин, Кристаллография, 7, 2, 328 (1962).
6. P. R. Moran, J. Appl. Physik, 29, 1768 (1958).

Ю. И. МАКСИМОВ, С. Л. ПЫШКИН

УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

Фосфид галлия является одним из наиболее перспективных полупроводниковых соединений, применение которого в электронике позволяет создавать различные приборы, обладающие большой эффективностью при работе в агрессивных средах, при повышенной радиации и высоких температурах [1].

Известно несколько методов получения кристаллов фосфида галлия [2]. До настоящего времени предпочтение отдается методу получения пластинчатых монокристаллов из раствора галлия, поскольку в этом методе значительно понижается температура, при которой растут кристаллы [2]. При этом качество кристаллов определяется степенью совершенства установки, в которой они получают. Подобная установка должна удовлетворять следующим важнейшим требованиям:

- 1) установка должна позволять получать в рабочем объеме печи температуру $\sim 1300^\circ\text{C}$;
- 2) установка должна быть снабжена устройством, позволяющим накладывать механические вибрации на ампулу во время синтеза фосфида галлия, предшествующего получению кристаллов;
- 3) установка должна иметь автоматическое управление, позволяющее с высокой степенью точности и по любой программе изменять температуру в рабочем объеме печи.

Целью настоящей работы являлось создание установки, удовлетворяющей перечисленным требованиям, и получение крупных высококачественных пластинчатых монокристаллов фосфида галлия.

Блок-схема установки представлена на рис. 1. Основными узлами установки являются:

1. Устройство I, позволяющее плавно регулировать подаваемое в печь напряжение по заданной программе и автоматически выработать команды, связанные с включением и выключением отдельных узлов установки и всей установки в целом в процессе выполнения программы работы. Устройство состоит из автоматического электронного программного регулирующего и задающего устройства РУ5-01М, работающего в комплексе с потенциометром ЭПВ2-06 и датчиком э. д. с. Д. В программное устройство встроено механическое контактное устройство, вырабатывающее электрические команды, связанные с выполнением программы.

2. Устройство II, позволяющее корректировать температуру в рабочем объеме с большой точностью по заданной программе. Устройство состоит из экранированного терморезистивного датчика э. д. с. ДТ, расположенного в рабочем объеме, программного датчика ДП и индикатора нуля И. Программный датчик сконструирован на основе следящего

устройства, примененного в РУ5-01М, и представляет собой устройство, работающее аналогично термопаре, расположенной в рабочем объеме. Э. д. с., выдаваемая программным датчиком, соответствует термо-э. д. с. термопары в рабочем объеме печи. Когда температура в печи меняется по заданной программе. Устройство II в случае отличия температуры в рабочем объеме от заданного значения вырабатывает сигнал, направленный на устранение отклонения температуры.

3. Блок управления и сигнализации III, распределяющий команды, выработанные в устройстве I, не представляет интереса и может быть легко выполнен без подробного описания.

4. Печь (нагреватель) запитывается от вариатора типа РНО250-10, выход которого соединен последовательно с выходом понижающего трансформатора $Tr-p$. Напряжение на первичную обмотку вариатора поступает через магнитный пускатель ПМ типа ПЗ22М, а на первичную обмотку понижающего трансформатора — со второй секции вариатора. Выходное напряжение вариатора регулируется с помощью двигателя типа РД-09 Д1, связанного с программным устройством; выходное напряжение понижающего трансформатора подбирается в процессе работы двигателем РД-09 Д2 и составляет 3—5% от выходного напряжения вариатора. Фаза выходного напряжения понижающего трансформатора переключается автоматически, с помощью трехпозиционного контактного устройства УК в соответствии с командами, поступающими из устройства II.

5. В качестве нагревателя использовали стандартную силитовую печь марки СШОЛ. Печь снабжена электромагнитным вибратором В для наложения механических вибраций на ампулу.

Установка работает следующим образом. При включении магнитного пускателя ПМ включается устройство I, которое регулирует подаваемое в печь напряжение по заданной программе. При достижении 300°C включается электромагнитный вибратор В, который автоматически отключается после окончания растворения фосфора в галлии и

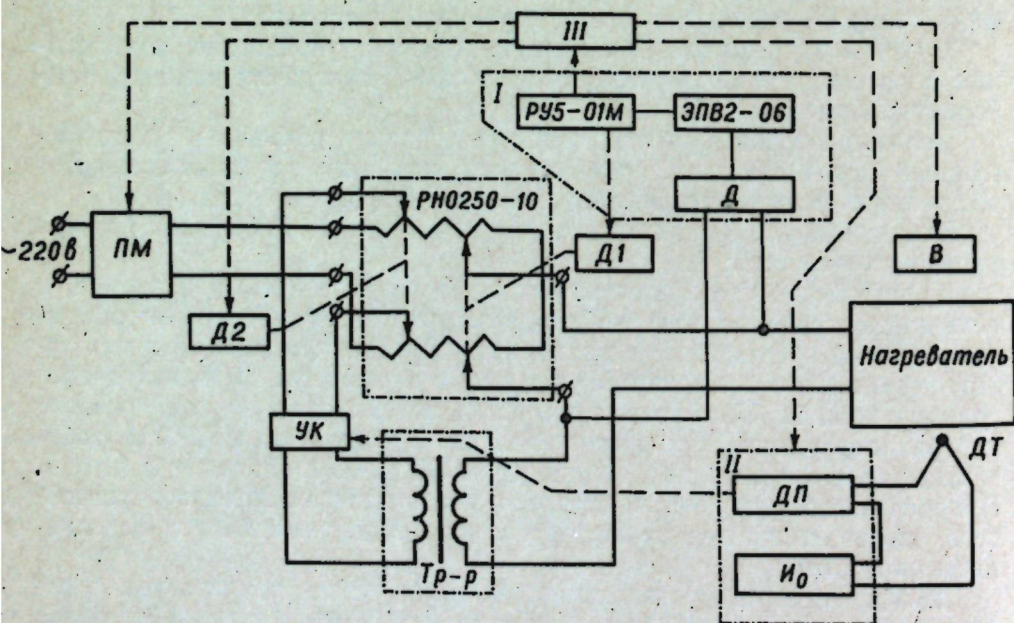


Рис. 1. Блок-схема установки для выращивания монокристаллов фосфида галлия:

Силовые цепи обозначены жирной линией, измерительные — светлой, командные — пунктирной.



Рис. 2. Внешний вид кристаллов фосфида галлия

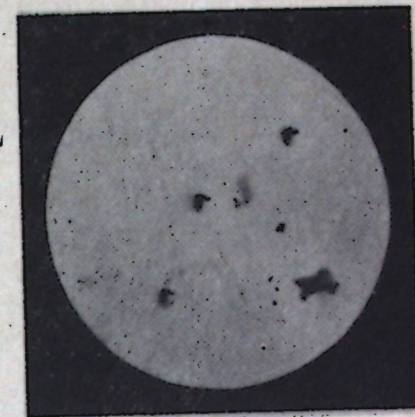


Рис. 3. Микроструктура поверхности кристаллов после травления. $\times 340$

достижения температуры, на 70—80°C превышающей точку ликвидуса. Одновременно с выключением вибратора включается устройство II, корректирующее снижение температуры по заданной программе с большой точностью. При снижении температуры до $\approx 500^\circ\text{C}$ установка автоматически отключается от сети.

Установка опробована в рабочем режиме, и получены крупные, пластинчатые, совершенные монокристаллы фосфида галлия. Максимальные размеры кристаллов ~ 25 мм и плотность дислокаций $\sim 10^3$ см $^{-2}$. Внешний вид кристаллов фосфида галлия представлен на рис. 2. Микроструктура поверхности кристаллов после травления в травителе (состав: едкое кали — 6 г, красная кровяная соль — 4 г, вода — 50 мл [2]) изображена на рис. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Шмарцев, А. С. Борщевский, А. А. Вайполи, Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники, Металлургиздат, 1964.
2. Г. А. Калюжная, Канд. дисс., Л., 1964.

А. А. ГАМАЗОВ

ДЕРЖАТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящей статье описывается конструкция держателя, обеспечивающая необходимые условия для измерения электропроводности и эффекта Холла полупроводников на плоских образцах произвольной формы. Методика измерений, расчетные формулы и график приведены в работе [1].

На рис. 1 представлен общий вид держателя. Держатель состоит из основания 1, на конце которого закрепляются винтами две скобы 2. Скобы, основание и винты сделаны из сплава ЭЯ1Т. Этими скобами к основанию прижимаются две пластинки из стеатита или керамики 3. По углам верхней пластинки расположены контактные лепестки из молибденовой фольги толщиной 0,1 мм, выводы от которых проходят между пластинками. Для этого в верхней пластинке сделаны две прорезы. К концам этих выводов приварены точечной контактной сваркой выводные проводнички, которые помещаются в кварцевые трубочки 4, скрепляемые скобой 5. В скобах 2 сделаны углубления, в которые свободно помещаются колодочки из керамики, которые прижимаются винтами 6 к контактным лепесткам.

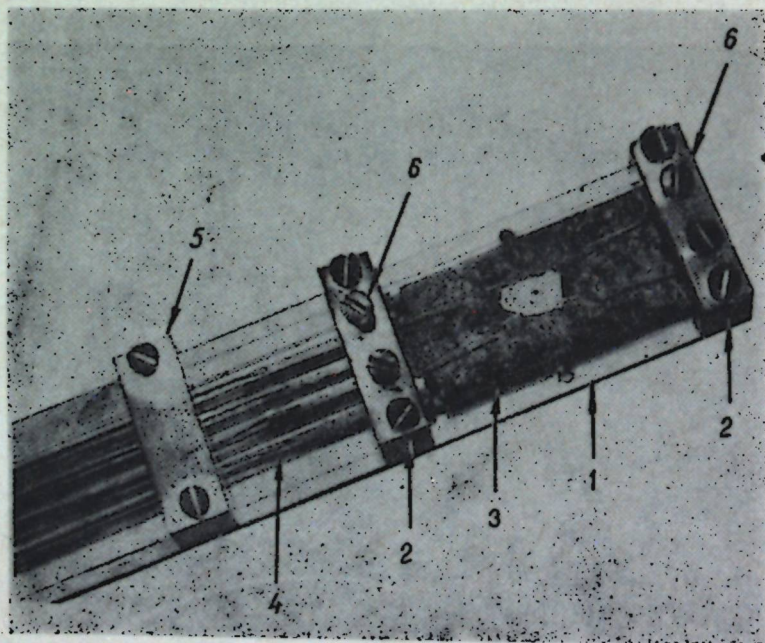


Рис. 1. Общий вид держателя

Зонды вставляются между колодочками и контактными лепестками и после установки острия в необходимой точке на поверхности кристалла прижимаются винтами. Этим достигается электрический контакт между зондами и выводами. Электрический контакт между зондами и образцом может формироваться электрическим способом или, если этот метод не дает желаемых результатов, можно использовать метод сплавления. Для этого зонды покрывают сплавляемым материалом (электролитическим осаждением, напылением, залуживанием и т. д.), устанавливают в держатель вместе с образцом и помещают в один конец трубчатой печи. К другому концу печи подводят водород, который, пройдя печь, поджигается. Это дает возможность по пламени судить о его наличии и расходе. Ход сплавления и образования контакта с линейной вольтамперной характеристикой можно контролировать в процессе сплавления с помощью любой осциллографической схемы для наблюдения вольтамперных характеристик.

Держатель изготовлен в мастерских ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР и испытывался на кристаллах GaP и его твердых растворах с GaAs *n*-типа. Использовались зонды из отожженной константановой проволоки диаметром 0,1 мм. Зонды заострялись электролитически и залуживались оловом. Сплавление происходило при 720—730° в течение 1—1,5 мин. после чего держатель охлаждался до 300—350°C в атмосфере водорода и затем на воздухе. Описанный держатель позволяет быстро и надежно готовить образцы к измерениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts., 13, 1—9 (1958).

СОДЕРЖАНИЕ

Ю. Н. Петров, В. Н. Нудьга. Влияние ультразвукового поля на некоторые катодные процессы при электрокристаллизации хрома	3
Ю. Н. Петров, Е. А. Мамонтов, В. Ф. Гологан. Сравнительные исследования износостойкости электролитических железных покрытий	10
И. И. Сафронов, Ю. П. Келоглу. О природе и механизме образования слоя, нанесенного электронскровым способом	14
И. И. Сафронов. Исследование твердости и износостойкости металлических поверхностей после электронскрового легирования карбидами, нитридами и боридами тугоплавких соединений	22
И. А. Кожухарь, М. К. Болога, Ю. Т. Бурбуля. Теплоотдача вертикального цилиндра при свободной конвекции жидкости в электрическом поле	28
К. Н. Семенов, М. К. Болога. Теплоотдача тонких цилиндров при свободной конвекции воздуха в электрическом поле различной частоты	33
Э. В. Решетько, Ю. А. Щеглов. Методы определения степени дробления растительного сырья	38
В. К. Андрейчук, А. Е. Безносос, Л. И. Дегтярь. Определение предела выносимости деталей с электролитическими покрытиями по Локати	42
Ю. Н. Пауков, М. К. Болога. Пульсация зоны срывной кавитации при пропускании электрического тока	49
С. П. Фурсов, А. Е. Гитлевич, А. А. Факторович. Об электронскровой обработке полупроводников	56
Б. П. Котрубенко, В. Н. Ланге, С. И. Радауцан. Гомогенные твердые растворы на основе In As в тройной системе In—As—Te	60
С. И. Радауцан, О. П. Дерид. Диаграмма состояния псевдобинарной системы $In_2Te_3-In_2Se_3$	62
В. В. Соболев. Линейчатые спектры поглощения гексагональных кристаллов сульфида и селенида кадмия	65
Ю. С. Боярская, Р. П. Житару. О влиянии рентгеновского облучения и аддитивного окрашивания на механические свойства щелочных кристаллов	79
Д. З. Грабко, М. А. Кердиваренко. Изучение кинетики и механизма травления монокристаллов KCl	87
Ю. И. Максимов, С. Л. Пышкин. Установка для получения пластинчатых монокристаллов фосфида галлия	91
А. А. Гамазов. Держатель для электрических измерений	94

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР
№ 8 1966 г.

Редактор Л. Мальцева. Художественный редактор Л. Донец. Технический редактор Д. Шектер.
Корректоры: М. Капес, Т. Соломонович.

Сдано в набор 11.IV.1966 г. Подписано к печати 14.II.1967 г. Формат 70×108¹/₁₆. Печатных листов 8,4.
Издательских листов 6,7. Тираж 500. Цена 45 коп. АБ09677. Заказ № 1125.

Издательство «Каря Молдовеняскэ», Кишинев, Жуковского, 44.

Кишинев, Полиграфкомбинат, ул. Т. Чорбы, 32.