

K. Wang

ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING USING VIBRATILE TUNGSTEN WIRE FOR HIGH-ASPECT-RATIO MICROSTRUCTURES

*College of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China,
kunwang@tongji.edu.cn*

Introduce

Metallic micro devices have advantages over silicon-based microdevices when subjected to high stresses, high temperatures, and other harsh conditions. Metallic microstructures with high-aspect-ratio serves as basic blocks for metallic microdevices, such as micro gears, micro electromagnetic relays and microchannel heat exchangers.

There are a few technologies and processes for high-aspect-ratio microstructures in metallic materials: (1) in LIGA or LIGA-Like, metallic microstructures are usually fabricated based on the metallic ion electrochemical deposition on a cathode. For example, a nickel-based microchannel cooling plate, with aspect ratio up to 3.6:1, has been successfully fabricated using a modified UV-LIGA process [1]. Line-and-space structures with an aspect ratio up to 5 were successfully transferred from the mother PMMA patterns to the nickel microstructures [2]. Typical high-aspect-ratio copper micro parts in the scale of several hundred microns have been produced by micro electrochemical deposition using a movable mask [3]. X-ray lithography fabrication for polymer structures and metal replica with submicron feature size were determined [4]. However, practical materials made by electrochemical deposition are limited to a few metals such as nickel, copper and their alloys (2). Microcasting technology was investigated to product metallic micro parts with high aspect ratio [5–6]. Three-dimensional precision microcasting requires complex shape mold, however, limit its availability (3). In micro EDM, electrical discharges generated at the gap between the tool (electrode) and workpiece, while both are immersed in a liquid dielectric, remove workpiece material. Various high aspect ratio miniature structures including a microstructure array by micro wire-EDM using a micro wire with diameter of 20 μm [7]. Because of the tool wear, however, micro EDM has great limitations for its applications in micromachining in the future.

Electrochemical micromachining is an electrochemical dissolution process that can remove electrically conductive materials regardless of their hardness and toughness. It has been reported that material removal is strongly localized when ultra short voltage pulses current is used instead of low frequency pulse current [8–9].

This paper is focused on developing a novel technology of electrochemical machining, in which microscale tungsten wire instead of complex shape electrodes is employed to fabricate high-aspect-ratio metallic microstructures. Moreover, a slight vibration of the tungsten wire for effectively refreshing the electrolyte in micro high-aspect-ratio gap is also investigated to improve the stability of the proposed machining process. The technology offers some unique advantages over competing technologies such as no tool wear, better stability, low cost and higher aspect ratio of microstructures. Metallic microstructures with aspect ratio of 10 and with groove width of 15 μm have been obtained electrochemically.

Principle of micromachining

Fig.1 illustrates the principle of the electrochemical micromachining process using a tungsten wire. In the machining process ultra short voltage pulses are applied between workpiece and wire electrode. Electrolyte flows through the micro wire electrode accompanying bubbles up, which is byproduct of electrochemical dissolution process, such as hydrogen. Workpiece is electrochemically removed and narrow groove is produced as the cathode wire moves towards the anode workpiece. The motion track of the micro wire electrode is controlled by computerized numerical control system, and complex shape parts can be fabricated.

Fig. 2 illustrates the sketch of gap in machining process where d is the diameter of the micro tungsten wire, Δb is the inter-electrode frontal gap, and Δs is the inter-electrode side gap. The machining gap between the workpiece (anode) and the wire electrode (cathode) is reduced to microscale. Machining region where the electrodes are in close proximity is strongly charged by the voltage pulses, whereas the charging of the non-machining region is comparatively weaker.

As potential is applied between the two electrodes, the potential profile in the double layers becomes

similar to that of an equivalent circuit that consists of capacitors and resistors. The equivalent circuit of double layer is shown in Fig. 2. C_d is the capacity of double layer, R_r is the resistivity of double layers, R_e is the resistivity of electrolyte in processing area, R_e' is the resistivity of electrolyte outside processing area. During the harging process of double layers, over potential η is always in the transient and varying state.

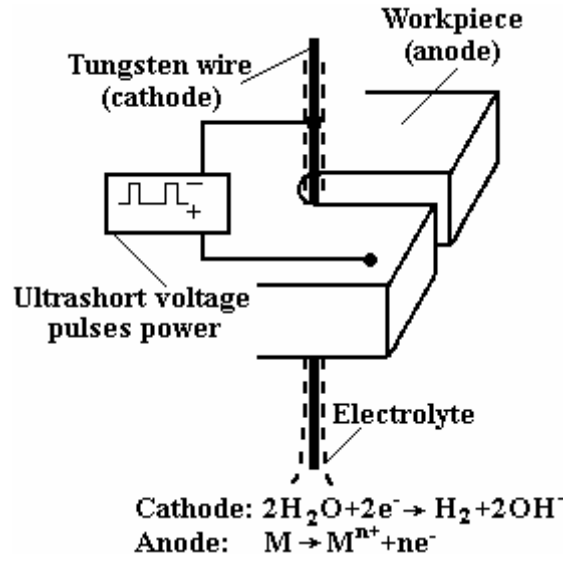


Fig. 1. Schematic of machining process

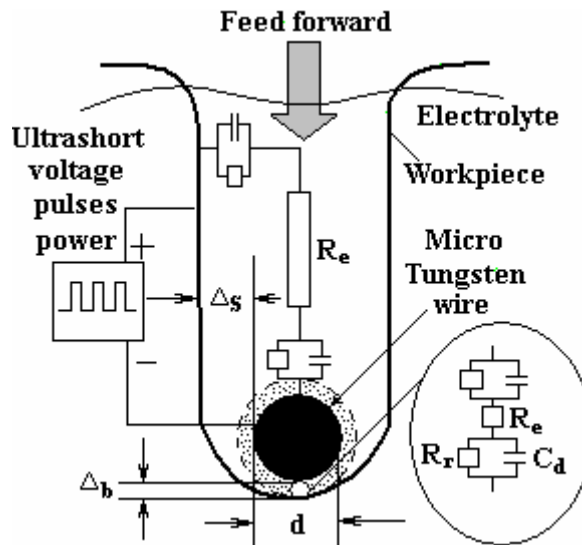


Fig. 2. Sketch of gap in machining process

$$\eta = \eta_{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (1)$$

Where η_{∞} is the stationary value of over-potential, t is polarization time, and τ is time constants of the equivalent circuit. While $t > 5\tau$, η would reach 99% of η_{∞} . The exponent item of Eq. 1 is evolved with Thaler series, and a pre-digest equation is gotten.

$$\eta = \eta_{\infty} \frac{t}{\tau} \quad (2)$$

The time constant of the equivalent circuit is

$$\tau = R \cdot C \quad (3)$$

where R is the equivalent circuit resistance of double layers, C is capacity of double layers. R is determined by the component, concentration of electrolyte and inter-electrodes gap. At machining region, both electrodes are in close proximity and resistance R is the lowest due to the shortest current path. The time constant τ_1 is relatively small. In contrast, in the non-machining region, the time constant τ_2 is larger than τ_1 due to the far-

ther distance between the electrodes and the greater electrolyte resistance. Therefore, at the different area of workpiece, the over potential η of the double layers will reach different values.

The smaller gap distance between the wire electrode and workpiece is, the less time constant for double layers charging is. So the charged potential in processing area is higher than that outside processing area. From the Butler-Volmer equation, during the chemical reaction, current is

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\beta n F}{H M} \eta\right) \quad (4)$$

Where i_0 is the exchange current density, β is the transfer coefficient, F is the Faraday constant, H is the gas constant and M is the temperature.

The potential of electrochemical double layers at the processing area is in comparison with that outside processing area. From Eq. 4, the current in processing area is far more than that outside the processing area. Ultra short pulse current is employed to improve the machining accuracy, and the machining gap is reduced to the microscale. The machining rate can be controlled by the feed rate of wire electrode, pulse conditions and the concentration of electrolyte because that the current is proportional to the dissolution rate. In addition, the diameter of the wire electrode is decisive for the reduction of both the machining gap and the groove width.

Machining system

The developed wire electrochemical micromachining system is schematically shown in Fig. 3. It consists of electrodes, electrolyte cell, servo control feed unit and unit of online fabrication of wire electrode. The ultrashort pulse voltage was applied to the electrodes. 0.1Mol/l HCl was preferred because the acid electrolyte usually produces much less byproduct than common salt electrolytes, which is important for a steady machining process in so tiny machining gap. The machining control system consisted of a precise XYZ stage and servo-control feed unit. The motion parts of X, Y and Z axes were driven by servo motors with the resolution of 0.1 μ m. A hall current sensor was used to detect the machining current signal, so status of the micro gap can be detected in real-time. When machining current jumps up, short circuit occurs between the micro wire electrode and workpiece.



Fig. 3. Photo of machining system

Before the process of fabricating microstructures, the position of the wire electrode must be located in order to set the initial inter-electrode gap. The wire electrode with low voltage (about 0.1 V) was controlled automatically to feed forward. When it touch the workpiece, the current would rise suddenly, while the wire electrode was held in position, where the gap was zero. Then the wire electrode retracted 5 μ m from the initial machining gap.

Experiments and discussion

The stability is most important for this micromachining process with the gap of several micrometers. Micro gap in wire electrochemical machining process is often clogged by the bubbles, especially in fabrication of high aspect ration micro structure. The clogging will lead to short circuit in machining process. The

times of short-circuit in machining process per unit time was considered as the evaluating indicator of machining stability. The slight vibration of micro tungsten wire took place along the direction of the wire electrode length can eliminate the clogging effectively, as shown in Fig. 4. Because of back-and-forth movement of wire electrode forms mechanical agitation in micro gap, the slight vibration of the wire effectively can refresh electrolyte in the machining area. Experiments of the wire electrochemical micromachining were carried out to demonstrate the effects of the vibration of wire on the machining stability by fabricating a series of grooves in length of 100 μm . Machining feed rate of the wire was 0.125 $\mu\text{m}/\text{s}$. The ultra short voltage pulses with pulse amplitude of 5V and pulse period of 1 μs was used in machining process. The frequency of slight vibration of the wire was 5HZ. Fig. 5 shows that micro wire electrode with the slight vibration leads to the decrement of times of short-circuit, i.e. the improvement of machining stability.

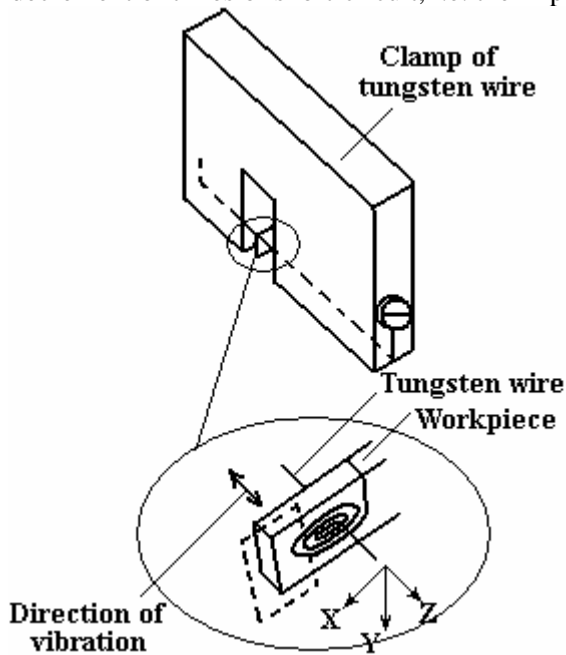


Fig. 4. Sketch of vibratile tungsten wire

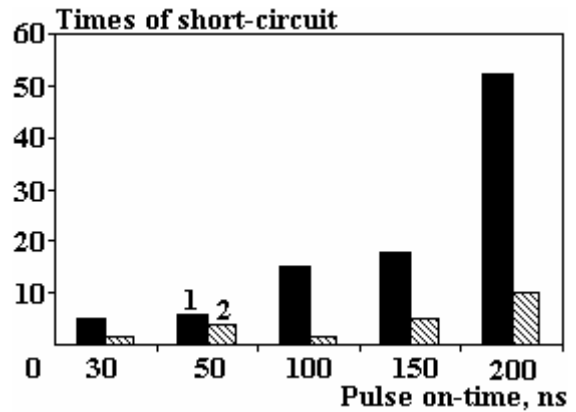


Fig. 5. Effect on machining stability with vibration of tungsten wire

The machining gap, which was estimated as the half of the difference between the slit width and the tool diameter, was considered as the evaluating indicator of machining accuracy. Experiments of the wire electrochemical micromachining were carried out to demonstrate the effects of machining parameters on the machining gap.

The diameter of the wire electrode is decisive for the reduction of both the machining gap and the slit width. To investigate the effects of diameter of wire electrode on the machining gap, a series of 100 μm length slits of a nickel plate with the thickness of 80 μm were machined with various diameter of wire electrode in 0.1 Mol/l HCl electrolytes. Fig. 6 shows that the thinner wire electrode leads to the decrement of machining gap, i.e. the improvement of machining accuracy. So the wire electrode as thin as possible is suggested for the improvement of the machining accuracy. At the same time, it has been observed that the machining gap width increased with the increase in pulse on-time. The trend was the consequence of more increment of machining gap width at long pulse on-time.

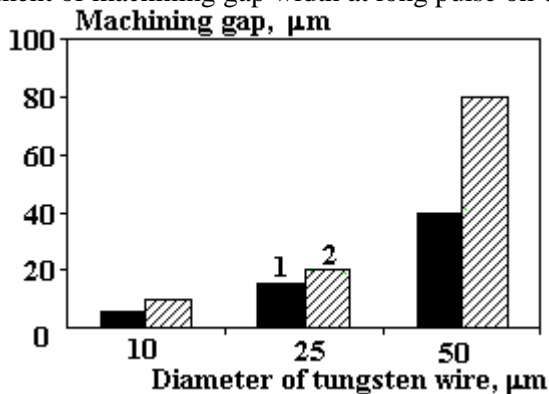


Fig. 6. Variation in machining gap with the diameter of tungsten wire

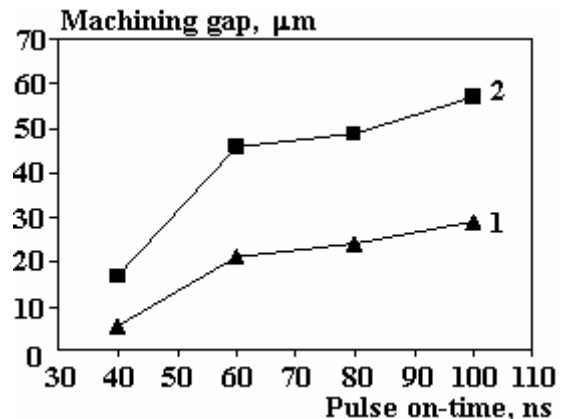


Fig. 7. Variation in machining gap with pulse on-time

Experiments were performed by changing the pulse on-time and the voltage with the identical pulse period of $1\mu\text{s}$ and wire electrode with diameter of $10\mu\text{m}$. Fig. 7 shows that the machining accuracy becomes poor as the pulse on-time increase. However, decreasing the pulse on-time excessively will reduce the energy supply for the dissolution per unit time, and thus more short circuit will occurs with the identical feed rate of wire electrode. Therefore, the pulse on-time as short as possible under a steady machining process is suggested for the improvement of the machining accuracy.

Fig. 8 shows that microstructure with the width of $15\mu\text{m}$ was machined. Profile of slits was divided into micro line segments, the wire electrode fed forward at constant speed. Machining feed rate of the wire was $0.125\mu\text{m/s}$. The ultra short voltage pulses with pulse amplitude of 4V , pulse on-time of 40ns and pulse period of $1\mu\text{s}$ was used in machining process, and the slight vibration of wire with the frequency of 5HZ was employed for improving machining stability.

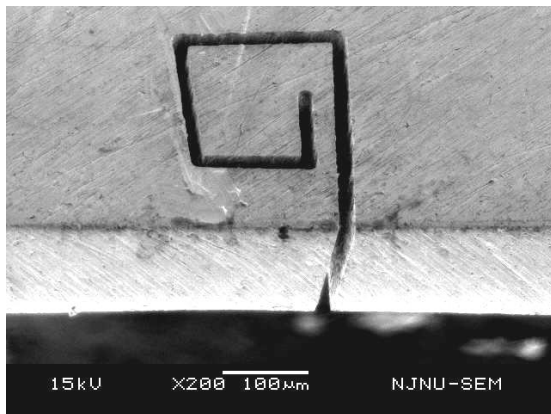


Fig. 8. Micro grooves with high aspect ratio by electrochemical micromachining

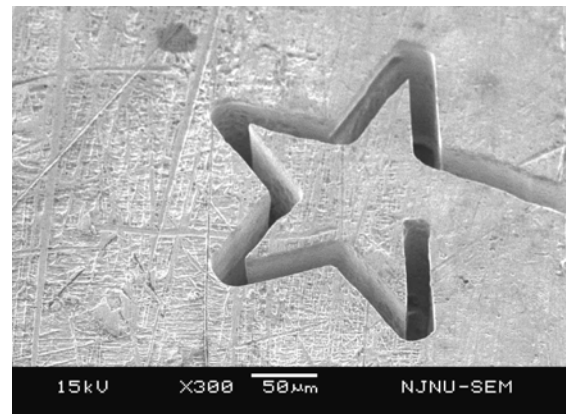


Fig. 9. Micro sharp tips with high aspect ratio by electrochemical micromachining

The motion track of the micro tungsten wire is controlled to move with constant speed following an envelope track, which was offset from the profile of the micro structure. Because the speed of micro wire is constant, the duration of dissolution in per length with dissimilar curvature radius is different. Therefore greater dissolution rates normally occur at the sharp tip than that one elsewhere. There is an approach to solve the problem obviously: accelerating the speed of wire electrode when etching the material with tiny curvature radius. Fig. 9 shows that micro sharp tips with the width of $20\mu\text{m}$ were etched electrochemically in Nickel board with thickness of $200\mu\text{m}$ using the proposed method. The aspect ratio of the micro structure is 10, and the curvature radius of the sharp tips is less than $1\mu\text{m}$. Machining feed rate of the wire was $0.125\mu\text{m/s}$. The ultra short voltage pulses with pulse amplitude of 4.2V , pulse on-time of 50ns and pulse period of $1\mu\text{s}$ was used in machining process, and the slight vibration of wire with the frequency of 5HZ was employed for improving machining stability.

Conclusion

A novel method for fabricating high-aspect-ratio metallic microstructures by electrochemical micromachining using vibratile tungsten wire was proposed in this paper. According to the principle of electrochemical reactions, the theoretic model of machining process has been developed. The slight vibration of micro tungsten wire took place along the direction of the wire electrode length can improve the machining stability. The wire electrode as thin as possible and the pulse on-time as short as possible under a steady machining process are suggested for the improvement of the machining accuracy. Micro groove with the width of $15\mu\text{m}$ was machined, and micro sharp-angles structure with aspect ratio of 10 was obtained experimentally.

Acknowledgments

The work was financially supported by the “Chen Guang” project supported by Shanghai Municipal Education Commission and Shanghai Education Development Foundation (No. 10CG20).

REFERENCES

1. Yu, W., Desmulliez, M. P. Y., Drufke, A., Leonard, M., Dhariwal, R. S., Flynn, D., Bognar, G., Poppe, A., Horvath, G., Kohari, Z., and Rencz M. High-aspect-ratio metal microchannel plates for microelectronic cooling applications // J. Micromech. Microeng., 2010, vol. 20, no. 025004.

2. Seki Y., Furuta Y., Nishikawa H., Watanabe T., Nakata T., Satoh T., Ishii Y. and Kamiya T. Electroplating using high-aspect-ratio microstructures fabricated by proton beam writing, *Microelectron // Eng.*, 2009, vol. 86, pp. 945–948.
3. Zhu D., and Zeng Y. B., Micro electroforming of high-aspect-ratio metallic microstructures by using a movable mask, *CIRP Ann-Manuf. Techn.*, 2008, vol. 57, pp. 227–230.
4. Mappes T., Achenbach S. and Mohr J. X-ray lithography for devices with high aspect ratio polymer sub-micron structures // *Microelectron. Eng.*, 2007, vol. 84, pp. 1235–1239.
5. Yang C., Li B. S., Ren M. X. and Fu H. Z. Micro precision casting based on investment casting for micro structures with high aspect ratio, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 2009, vol. 19, pp. 521–525.
6. Baumeister G., Mueller K., Ruprecht R. and Hausselt J. Production of metallic high aspect ratio microstructures by microcasting // *Microsyst. Technol.*, 2002, vol. 8, pp. 105–108.
7. Liao Y. S., Chen S. T., Lin C. S. and Chuang T. J. Fabrication of high aspect ratio microstructure arrays by micro reverse wire-EDM // *J. Micromech. Microeng.*, 2005, vol. 15, pp. 1547–1555.
8. Kock M., Kirchner V. and Schuster R. Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses-a versatile method with lithographical precision // *Electrochim. Acta.*, 2003, vol. 48, pp. 3213–3219.
9. Schuster R., Kirchner V., Allongue P. and Ertl G. Electrochemical micromachining // *Science*, 2000, vol. 289, pp. 98–101.

Received 14.06.10

Summary

Electrochemical micromachining can remove electrically conductive materials with the transferring of ions, so that high precision is achievable. A novel method for fabricating high-aspect-ratio microstructures by electrochemical micromachining using vibratile tungsten wire was proposed in this paper. The slight vibration of tungsten wire can improve the machining stability. The relations between the machining accuracy and machining parameters were experimentally studied. Micro groove with the width of 15 μm was machined, and micro sharp-angles structure with aspect ratio of 10 was obtained experimentally.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДА НА СОСТАВ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, vip@isc-ras.ru*

***ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия*

Введение

Ультрадисперсные медьсодержащие порошки широко применяются для создания на их основе различных материалов, обладающих свойствами, ценными для практического использования [1]. Свойства материалов на основе ультрадисперсных медьсодержащих порошков в значительной степени определяются размером частиц и составом соединений порошкообразного компонента [1, 2]. Медьсодержащие порошки с большей удельной поверхностью обеспечивают более равномерное распределение частиц порошка в полимерной матрице или смазочном материале, высокую каталитическую активность, придают антимикробные свойства модифицированным ими материалам.

Обычным электрохимическим методом получают медные порошки с размером частиц 1–500 мкм [3–7]. Получение более тонких порошков сопряжено со значительными трудностями, обусловленными их низкой химической и агрегативной устойчивостью. Введение в состав электролита органического растворителя позволяет получать порошки с размером частиц менее 100 нм, которые химически и агрегативно устойчивы.

Существенное влияние на размеры частиц и химический состав катодного порошкообразного осадка оказывают: плотность тока, концентрация электролита и органического растворителя, время проведения эксперимента, материал используемых электродов. В работах [8–11] показана возможность получения наноразмерного медьсодержащего порошка с размером частиц менее 100 нм из водно-органических растворов электролитов с использованием нерастворимого оксиднорутениево-титанового анода. Однако свойства наноразмерных порошков, полученных с использованием растворимого медного анода, изучены недостаточно.

Подбор материала электродов – одна из важнейших задач проведения электрохимического синтеза и в значительной степени влияет на его результат. Электродный материал должен обладать хорошей электропроводностью, достаточной механической прочностью, сохранять свои первоначальные свойства при длительной эксплуатации. Нерастворимый оксиднорутениево-титановый анод (ОРТА) удовлетворяет вышеперечисленным требованиям и позволяет получать чистый продукт без содержания примесей. Однако длительность процесса синтеза без корректировки электролита ограничивается не более 1,5 часа. Критерием окончания процесса является бурное выделение водорода. Электролиз с растворимым (медным) анодом позволяет проводить процесс довольно длительное время (~ 24 часа) без корректировки электролита, что более экономично и перспективно в технологическом плане.

В настоящей работе исследовано влияние материала анода на химический состав и размеры частиц ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим синтезом из водно-органических растворов сульфата меди, и показана возможность эффективного использования растворимого анода для электрохимического получения медьсодержащих порошков с размером частиц менее 100 нм.

Методика эксперимента

Ультрадисперсный медьсодержащий порошок получен электрохимическим осаждением из водных и водно-изопропанольных растворов сульфата меди без принудительного перемешивания при поддержании постоянного напряжения на электродах. Катодом служил стальной цилиндрический стержень. Медьсодержащий катодный осадок получен с использованием инертного (нерастворимого) оксиднорутениево-титанового анода и растворимого анода, изготовленного из электролитически чистой меди.

Предварительно были проведены поляризационные исследования катодного осаждения меди из водно-органических растворов сульфата меди с различной концентрацией органического растворителя и электролита с целью определения рабочих концентрационных диапазонов органического растворителя, сульфата меди и величины начальной рабочей плотности тока. Из анализа поляризационных кривых установлены оптимальные концентрации изопропилового спирта и сульфата меди для получения ультрадисперсных порошков с размером частиц менее 100 нм [12].

По окончании электролиза полученный осадок отделяли от рабочего электролита фильтрованием, многократно промывали бидистиллированной водой до постоянного значения электропроводности промывочных вод и сушили на воздухе до порошкообразного состояния с постоянным весом.

Для установления формы и размера частиц полученных порошков использовался просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение от 50 до 100 кВ, разрешение 3 Å). Химический состав порошков определен методами электронографии, рентгенографии и термогравиметрии.

Дифракционную картину ускоренных электронов также снимали на ЭМВ-100Л. Из электронограмм найдены радиусы колец (r) и рассчитаны значения d/n . Полученный набор межплоскостных расстояний сравнивался с данными атласа [13] (см. таблицу). Точность измерений по электронограммам составляет около 0,1 % от измеряемой величины межплоскостных расстояний.

Рентгенофазовый анализ этих порошков проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ нм) излучения в интервале углов $20\text{--}70^\circ$. Дифракционные спектры получены при шаге съемки $0,01^\circ$ и скорости сканирования 2 град./мин по шкале. Химический состав определяли сопоставлением полученных из дифрактограмм величин межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей дифракционных максимумов с величинами, представленными в базе рентгенографических данных PDF (Powder Diffraction File) объединенного комитета стандартов – JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards) [14].

Термогравиметрические исследования медьсодержащих порошков проводились на «Микро-термовесах TG 209 F1» в температурном диапазоне от 20 до 960°C . Скорость нагрева образца составляла 10 К/мин. Нагревание порошков производилось в атмосфере воздуха и атмосфере аргона. При выбранных условиях эксперимента погрешность составляла: при изменении температуры образца $\pm 0,1$ К; при изменении массы образца $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ мг.

Калориметрические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) марки DSC 204 F1 фирмы NETZSCH в интервале температур от 20 до 600°C в атмосфере воздуха и аргона. Погрешность определения ΔH процесса составляла $\pm 0,1$ Дж/г.

Результаты и обсуждение

Катодные осадки, полученные с использованием растворимого и нерастворимого анода, по внешнему виду не отличались. По результатам анализа большой серии электронно-микроскопических фотографий строили гистограммы распределения частиц по размерам. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что количество частиц порошка с размерами менее 100 нм практически не зависит от материала анода. На гранулометрический состав порошков значительное влияние оказывает концентрация органического растворителя (рис. 1). Установлено, что при достижении определенной концентрации изопропилового спирта в водном растворе электролита происходит значительное уменьшение размера их частиц. Частицы порошка, полученного из водного раствора сульфата меди, значительно крупнее частиц порошка, полученного из водно-изопропанольного раствора электролита. При получении порошка из водного электролита ~ 70% частиц имеют размер 1–5 мкм. Порошок, полученный из водно-изопропанольного раствора сульфата меди с оптимальной концентрацией, имеет 85–90% частиц с размерами 20–100 нм, количество более крупных частиц составляет ~ 10–15% от общей суммы.

По результатам анализа гранулометрического состава медьсодержащих порошков можно сделать заключение, что решающую роль в формировании ультрадисперсных частиц играет органический соразтворитель, в частности изопропиловый спирт, материал анодов практически не влияет на количество частиц порошка с размером менее 100 нм.

Порошок с наибольшим количеством частиц размером менее 100 нм исследовался методами электронографии, рентгенографии и термогравиметрии.

Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 2), материал анода практически не влияет на химический состав полученных ультрадисперсных порошков. В состав порошков входят Cu и Cu_2O , различие обнаружено только в соотношении их количества. По соотношению интенсивностей пиков определено, что в составе порошков, полученных с использованием нерастворимого

анода, содержится ~ 90% меди и ~ 10% Cu_2O ; в составе порошков, полученных с использованием медного анода, Cu_2O ~ 70%, Cu ~ 30%.

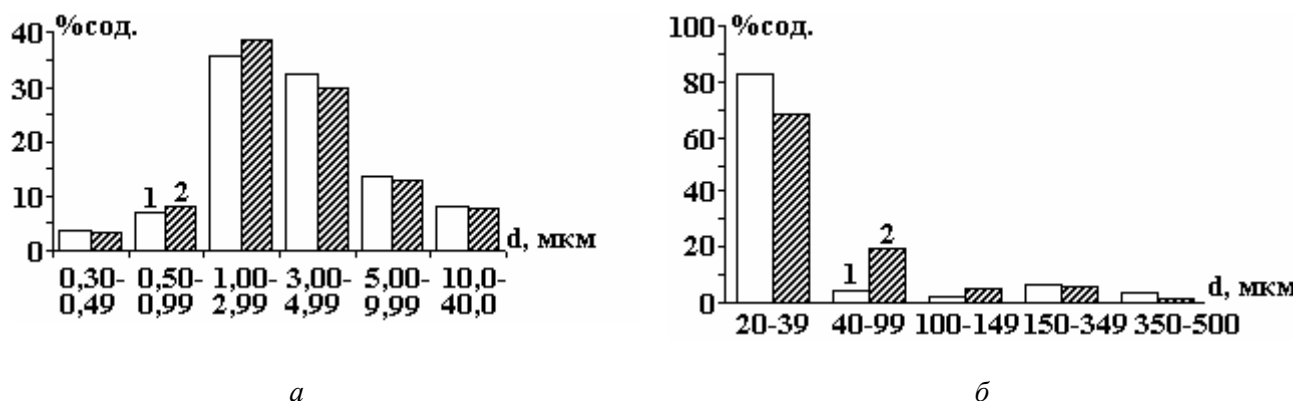


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам для порошков, полученных: без добавки органического растворителя (а); с добавкой изопропилового спирта (б): 1 — порошок, полученный с использованием нерастворимого анода; 2 — порошок, полученный с использованием растворимого анода

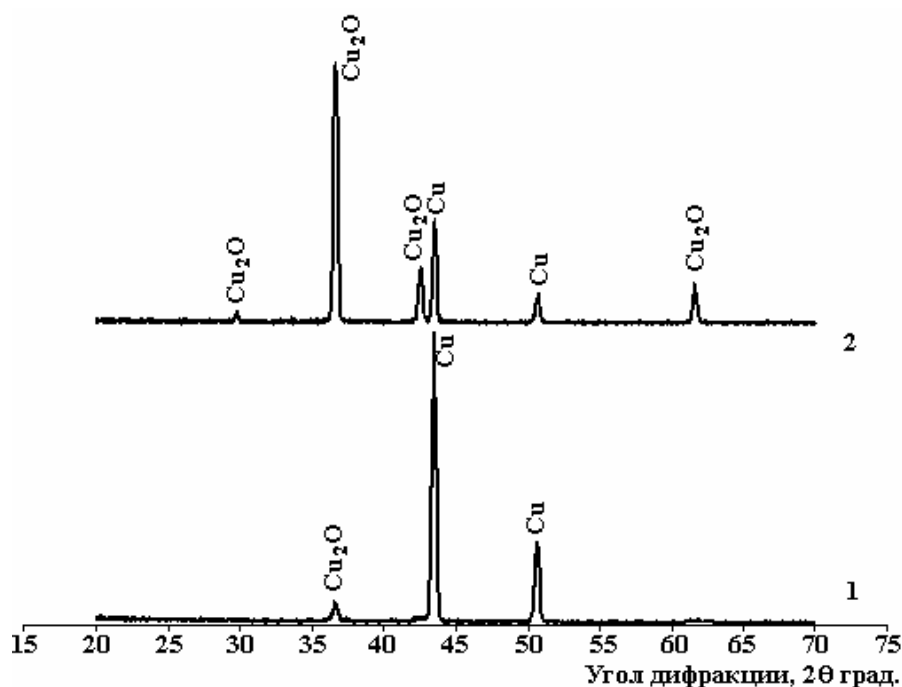


Рис. 2. Рентгенограммы медьсодержащих порошков, полученных с использованием нерастворимого (оксиднорутениево-титанового) (1) и растворимого (медного) анодов (2)

Результаты электрографических исследований (рис. 3) показывают наличие в составе порошков, независимо от способов получения, металлической меди и двух ее оксидов: Cu_2O и CuO (см. таблицу). Отсутствие на рентгенограммах пиков, соответствующих оксиду меди (II), обнаруженному методом электрографии, вероятно, связано с тем, что оксид меди (II) покрывает медьсодержащие частицы тонким слоем и его количество недостаточно для определения методом рентгенофазового анализа. Нижний порог чувствительности рентгенографического метода составляет 2–10 масс.%. Электрографический метод более чувствительный, чем рентгенографический. Вероятно, количество оксида меди (II) меньше этой величины, поэтому его наличие в порошке рентгенографическим методом не идентифицируется. Структуру ультрадисперсной частицы порошка можно охарактеризовать в виде друзы поликристаллической меди с окисленной поверхностью. Примененные методы взаимодополняют друг друга и позволяют дать максимально объективную и полную оценку качественного состава полученных порошков. В состав порошков входят: медь и оксиды меди (CuO , Cu_2O), причем оксида меди (II) не более 10 масс. %.

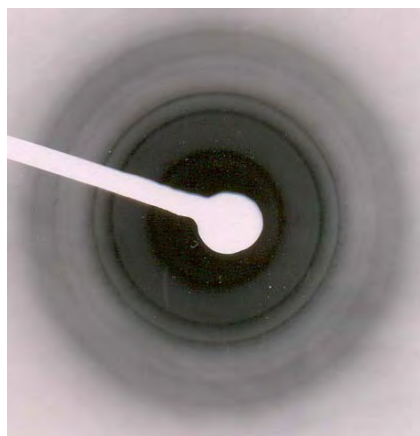


Рис. 3. Электронограмма исследуемого порошка

Радиусы, найденные из электронограмм, рассчитанные межплоскостные расстояния и справочные данные для Cu, Cu₂O, CuO

№	R, мм	$d_{\text{HKL}}, \text{Å}$	Соединение	Справочные данные [13]	
				$d_{\text{HKL}}, \text{Å}$	I %
1	17,54	2,06	Cu	2,08	100
2	20,00	1,81	Cu	1,81	53
3	33,15	1,09	Cu	1,09	33
4	34,75	1,04	Cu	1,04	9
5	12,00	3,01	Cu ₂ O	3,00	3
6	14,87	2,43	Cu ₂ O	2,45	100
7	24,00	1,51	Cu ₂ O	1,51	44
8	28,00	1,29	Cu ₂ O	1,28	31
9	14,50	2,49	CuO	2,51	100
10	19,32	1,87	CuO	1,85	20
11	21,00	1,72	CuO	1,70	8
12	23,00	1,57	CuO	1,57	8
13	37,00	0,98	CuO	0,98	3

Как следует из данных термогравиметрического анализа, представленных на рис. 4 и 5, на кривой изменения массы образца в атмосфере воздуха можно выделить два участка для порошка, полученного с использованием как растворимого, так и нерастворимого анодов. Первый участок находится в интервале температур до 200°C, который показывает незначительное уменьшение массы образца, связанное с испарением растворителя. Второй участок при температурах выше 200°C соответствует увеличению массы образца вследствие окисления компонентов порошка. На кривой изменения массы образца при нагревании в атмосфере аргона для порошка, полученного с использованием растворимого анода, во всем температурном диапазоне (от 20 до 940° C) наблюдается уменьшение массы образца, связанное с постепенным испарением растворителя.

Результаты исследования методом ДСК порошка, полученного с использованием растворимого анода, показали, что на кривой ДСК также можно выделить два интервала (рис. 6). В диапазоне температур от 20 до 220°, на кривой (рис. 6) отмечается минимум, соответствующий эндотермическому процессу (испарение растворителя). При дальнейшем увеличении температуры до 600°C наблюдаются перегиб и максимум, соответствующие интенсивным экзотермическим процессам, связанным с окислением компонентов порошка. При температуре ~400°C происходит окисление меди до CuO: $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$. При дальнейшем нагревании наблюдаются доокисление Cu₂O до CuO и окисление меди до Cu₂O: $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$, $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$. По окончании термогравиметрических экспериментов в тигле остается порошок черного цвета, соответствующий CuO.

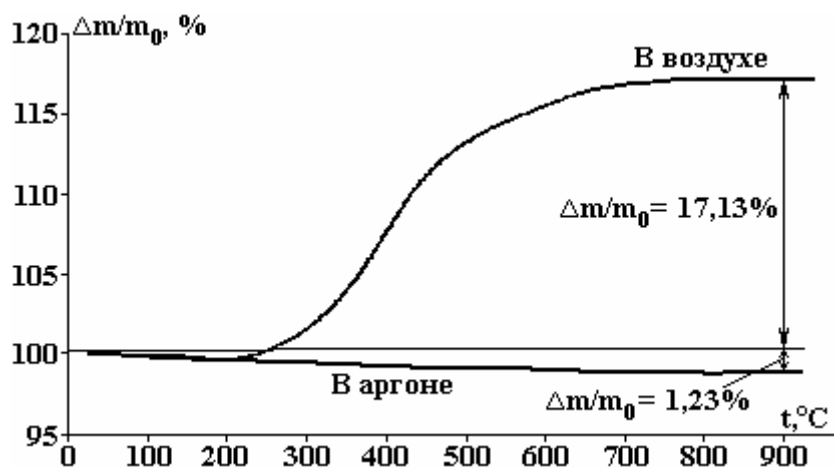


Рис. 4. Термограмма порошка, полученного с использованием растворимого анода

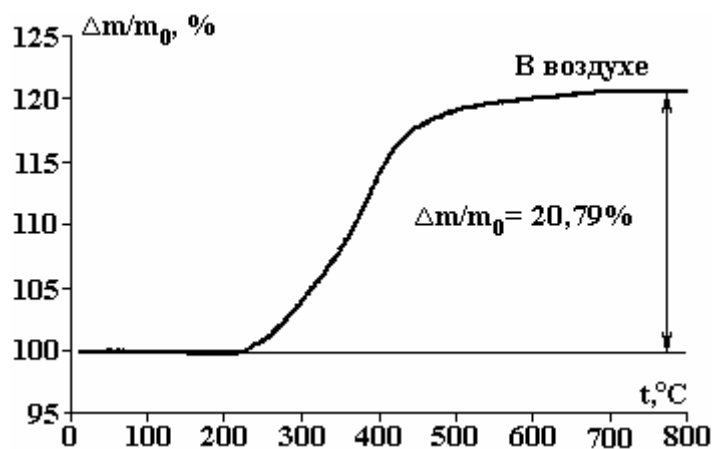


Рис. 5. Термограмма порошка, полученного с использованием нерастворимого анода

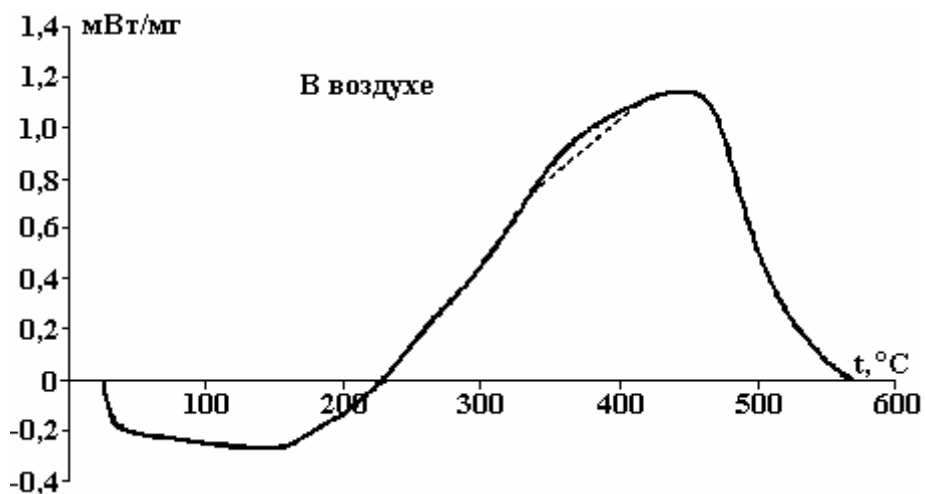


Рис. 6. Результаты дифференциального сканирующего калориметрирования порошка, полученного с использованием растворимого анода

Выводы

По результатам проведенных исследований физико-химических свойств ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим катодным осаждением, установлено, что материал анода практически не влияет на их химический состав и размерные характеристики. Показана возможность эффективного использования растворимого анода для электрохимического получения наноразмерного медьсодержащего порошка с размером частиц менее 100 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 192 с.
2. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
3. Помосов А. В., Котовская Н. Л. Электролизер для получения высокодисперсной порошкообразной меди // Порошковая металлургия. 1966. № 10. С. 79–83.
4. Курвякова Л. М., Помосов А. В. О влиянии плотности тока и материала катода на электрокристаллизацию порошкообразной меди // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 3. С. 283–287.
5. Мурашова И. Б., Коркин С. Л., Помосов А. В., Никольская Н. Ю., Сулопаров Д. Г. Электроосаждение дисперсной меди в условиях линейно возрастающего тока // Порошковая металлургия. 1986. № 10. С. 8–14.
6. Смирнов Б. Н., Попова Л. И., Артемьев А. Д., Галиева Л. М. Механизм катодного процесса при формировании порошкообразного медного осадка // Порошковая металлургия. 1987. № 3. С. 1–4.
7. Кожанов В. Н., Смирнов Б. Н., Философова А. Б., Путилина О. В. Изменение морфологии поверхности медного электролитического осадка в процессе его роста. II. Формирование закованного слоя // Порошковая металлургия. 1989. № 8. С. 12–18.
8. Парфенюк В. И., Тесакова М. В. Электрохимический синтез ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных из растворов нитратов меди в водно-изопропанольных растворителях // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 272–276.
9. Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Физико-химические свойства наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водно-изопропанольных растворов дихлорида меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 49–54.
10. Чуловская С. А., Лилин С. А., Гиричев Г. В., Парфенюк В. И. Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.
11. Чуловская С. А., Кузьмин С. М., Парфенюк В. И. Влияние изопропилового спирта на размерный и качественный состав ультрадисперсных медьсодержащих порошков // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 11. С. 1791–1795.
12. Тесакова М. В., Парфенюк В. И. Электрокристаллизация ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 2. С. 54–58.
13. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматиздат, 1961. С. 863.
14. База рентгенографических данных PDF (Powder Diffraction File) объединенного комитета стандартов – JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards) [<http://database.iem.ac.ru>].

Поступила 21.04.10

Summary

The influence anode material on dimensioning specifications and chemical composition of ultra dispersed copper-contained powders obtained by electrochemical method from water-organic copper sulphate solutions was investigated. Complex physical-chemical investigation of obtained powders was carried out. Particles size of obtained powders was determined according to analysis of electron microscope image results. The qualitative composition of powder was determined by results of electron-diffraction, radiographic and thermogravimetric methods.

H. Cesiulis*, N. Tsyntsaru**, A. Budreika*, N. Skridaila*

ELECTRODEPOSITION OF CoMo AND CoMoP ALLOYS FROM THE WEAKLY ACIDIC SOLUTIONS

**Vilnius University, Dept. Phys.Chem.,
Naugarduko 24, Vilnius LT-03225, Lithuania, henrikas.cesiulis@chf.vu.lt*

*** Institute of Applied Physics of ASM,
Akademiei str. 5, Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova*

Introduction

The procedures for the electrodeposition of Co-Mo alloys have been intensively developed because these alloys possess premium hardness, high melting point, reasonable resistance to corrosion and wear of these coatings [1–5]. Some of them also show catalytic properties and might be used for hydrogen generation [6–12]. Introduction of 5 to 11 wt % molybdenum into cobalt electrodeposits leads to obtaining of materials with good low-coercitivity properties [13–16]. The magnetic and mechanical properties of Co-Mo alloys make them promising for application in the microelectronics, e.g. in microelectromechanical systems (MEMS) applications. The electrochemical forming of MEMS have many advantages over other physical processes, such as a room temperature operation, low energy requirements, fast deposition rates, fairly uniform deposition over complicated shapes, low cost, simple scale-up and easily maintained equipment. MEMS are integrated micro devices or systems combining electrical and mechanical components fabricated using integrated circuit (IC) compatible batch-processing techniques and range in size from micrometers to millimeters. The properties of the deposit can be “tailored” by controlling solution compositions and deposition parameters [17]. In this case the deposition processes have to be compatible with other MEMS processing operations. The magnetic deposits must have good adhesion, low stress, corrosion resistance and thermal stability at operating temperatures without contaminating ICs. In addition, the stresses in deposit is important factor, because may result cracks or deformations of electroformed MEMS devices.

Several types of baths are used for the electrodeposition of Co-Mo films. Co-Mo alloys are deposited from citrate and citrate-ammonium electrolytes [13–16]. The theoretical model proposed in [18] of deposition from citrate baths allow to describe the behavior of cobalt-molybdenum electrodeposition process. Different hypotheses presented in [18] that deduced the theoretical expressions and compare the theoretical and experimental *i-t* curves are available. Also a mathematical model of the induced co-deposition of molybdenum and the iron family metals from citrate-ammonia baths was proposed in [19, 20]. The appearance of obtained coatings from a citrate - chloride bath was worse than in the case of the coatings obtained from a citrate-sulphate bath. Probably, it was the result of chloride ions adsorption on the Co-Mo deposit during electrodeposition process [21]. The citrate and citrate ammonia bath are widely used [13, 14, 22, 23]. The amount of Mo in alloys electroplated from these baths contains about 20 at % of molybdenum. The pH of the solution has effect on the current efficiency, morphology and composition of the alloys. The alloy composition is just slightly dependent from solution pH, but at higher pH values powder-like coatings are formed [24]. The ammonia salts is used to intensify the process, but for Co alloys instead of ammonia salts the hydrazine could be used [25]. Weakly alkaline pyrophosphate baths are also used for electrodeposition of molybdenum alloys [26–28]. Comparative characteristics of the Co-Mo alloys electroplating from citrate, pyrophosphate and mixed citrate-pyrophosphate baths are given in [29]. The research of current efficiency influence on composition, morphology and microhardness of Co-Mo alloys deposited from citrate bath with Na₂EDTA is available for e.g. in [30]. Also investigation on practical use of the electroplating of ternary alloys containing molybdenum and phosphorus from the same type of baths has been carried out. The relation between the composition, morphology, corrosion resistance and physicomechanical properties of CoMoP coatings has been studied in [31, 32].

The aim of the present study is to investigate the electrodeposition of Co-Mo and Co-Mo-P alloys from the weakly acidic citrate bath and clarify factors influencing the deposition rate and composition of ob-

taining alloys, as well as their structure. The values of pH are concerned taking into account the potential applicability of the bath for template-assisted electroforming of devices using photoresist layers unstable in alkaline media, e.g. AZ4562.

Experimental

Electrodeposition was carried out from the electrolytes of the following composition:

Solution 1: CoSO_4 (0.3 M) + $\text{Na}_3\text{Citr.}$ (0.2 M) + Na_2MoO_4 (0,005 M);

Solution 2: CoSO_4 (0.3 M) + $\text{Na}_3\text{Citr.}$ (0.2 M) + Na_2MoO_4 (0,012 M);

Solution 3: CoSO_4 (0.3 M) + $\text{Na}_3\text{Citr.}$ (0.2 M) + Na_2MoO_4 (0,012 M)+ NaH_2PO_2 (0,1M);

Solution 4: CoSO_4 (0.3 M) + $\text{Na}_3\text{Citr.}$ (0.2 M).

All experiments were carried out at the temperature of 20 °C and in the range of current densities of 2.5 – 25 mA/cm^2 pH 3-5. For the deposition a plating cell with two separated anodic compartments was used. The substrate was made of pure copper foil of working area 2–8 cm^2 . Before the electrodeposition the surface was mechanically polished, degreased and then activated in dilute sulfuric acid. A platinum plated titanium mesh was used as the counter electrode. The total current density was controlled using AUTOLAB302 system.

The coating morphology was investigated by scanning electron microscopy (Philips XL 30 FEG). Qualitative elemental analysis of the obtained alloys was carried out by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). X-ray diffraction analyses were performed to characterize the electrodeposited coatings. A Dron (type 3.0) instrument with Ni filtered Cu-K α 1 radiation operated at 30 kV and 30 mA ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) was used at a continuous scan speed of 0.02° 2 θ s⁻¹. The obtained XRD patterns were filtered from Cu signals.

Results and discussions

1.1. Co-Mo alloys study

1.1.1. Current Efficiency and Deposition Rate. Figures 1 and 2 show the dependences of current efficiency and the deposition rate on the current density of Co-Mo alloys obtained from Solution 1 and 2. For comparison, the Fig. 3 and 4 show the dependence of the current efficiency and the deposition rate of pure Co coatings from electrolyte: CoSO_4 (0.3 M) + Na_3Citr (0.2 M) at the same current densities. One can be seen that the deposition rates for cobalt–molybdenum coatings are sufficiently lower; this is chiefly due to lower hydrogen overvoltage on Mo-containing electrodes. It is also obvious that the investigating solution have a high throwing power, because in a wide range of applied current densities the current efficiency falling down with the increase in current density at pH 4 and 5 (Fig. 1). At pH 5 (Fig. 2) this dependence give the practically identical rate of deposition that is favourable for electrodeposition in recesses where local current density can be different at this is usually effect the uniformity of deposit grow. From this point of view the deposition of pure Co should give worse results (Fig. 4), nevertheless that deposition rate is higher for this process.

The change of electrodeposition potential by ~0.1-0.15V is evident at the higher current densities and at the beginning of electrodeposition (see Fig. 5). The rise of electrodeposition potential is caused probably by the enrichment of Mo in the depositing alloy after Cu substrate had been covered by first layers of Co-Mo. Further, the electrodeposition potential becomes stable enough, and compositionally uniform alloys can be obtained through entire film thickness of Co-Mo.

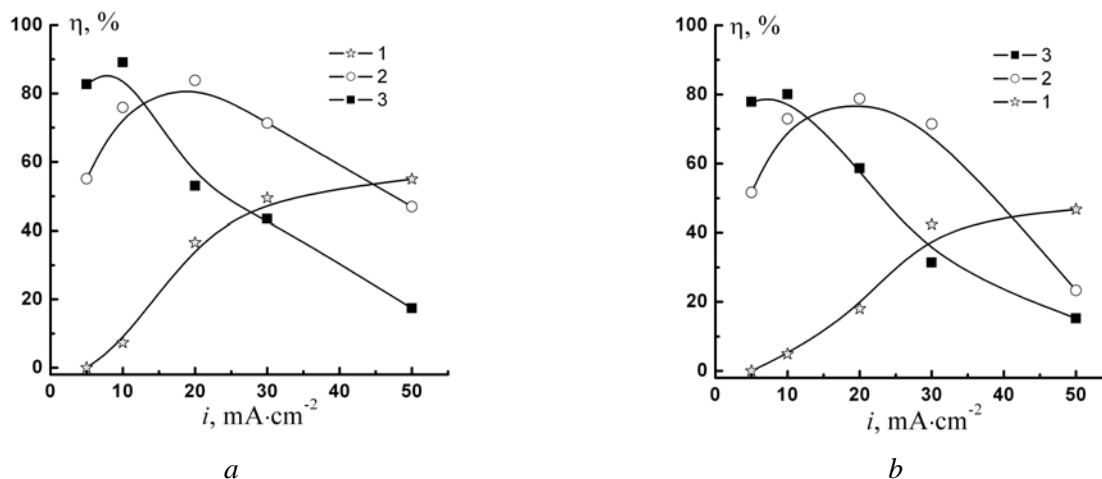


Fig. 1. Influence of current density on current efficiency at various pH for Solution 1 (a) and Solution 2 (b), 1 – pH 3, 2 – pH 4, 3 – pH 5

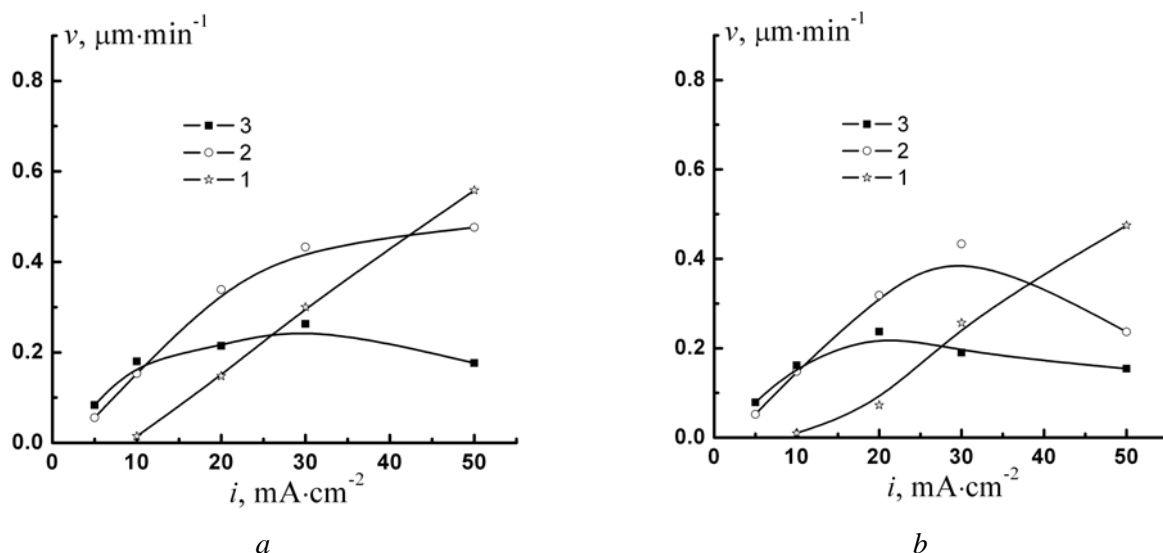


Fig. 2. Influence of current density on deposition rate at various pH for Solution 1 (a) and Solution 2 (b), 1 – pH 3, 2 – pH 4, 3 – pH 5

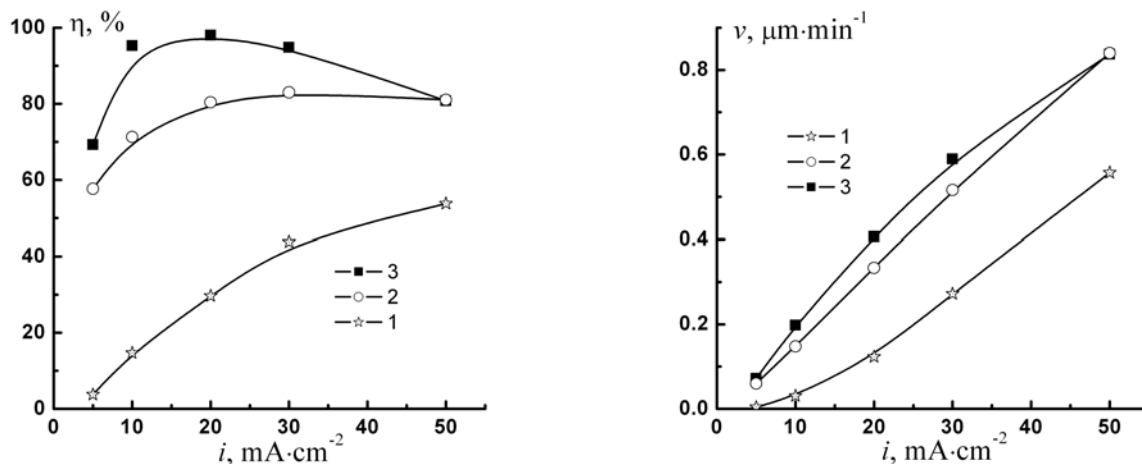


Fig. 3. Influence of current density on current efficiency at various pH for pure Co electrodeposition from Solution 4, 1 – pH 3, 2 – pH 4, 3 – pH 5

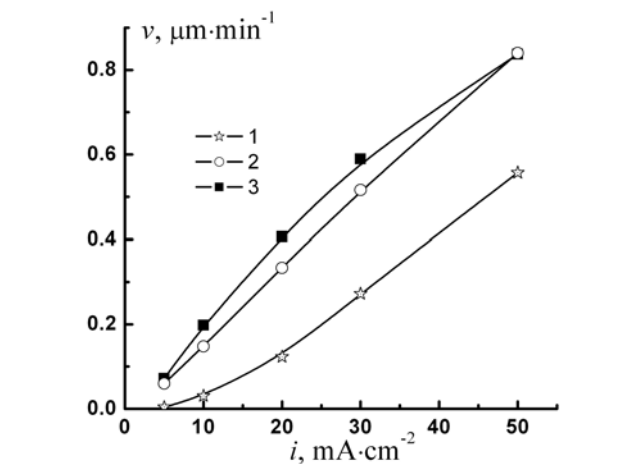


Fig. 4. Influence of current density on deposition rate at various pH for Solution 4, 1 – pH 3, 2 – pH 4, 3 – pH 5

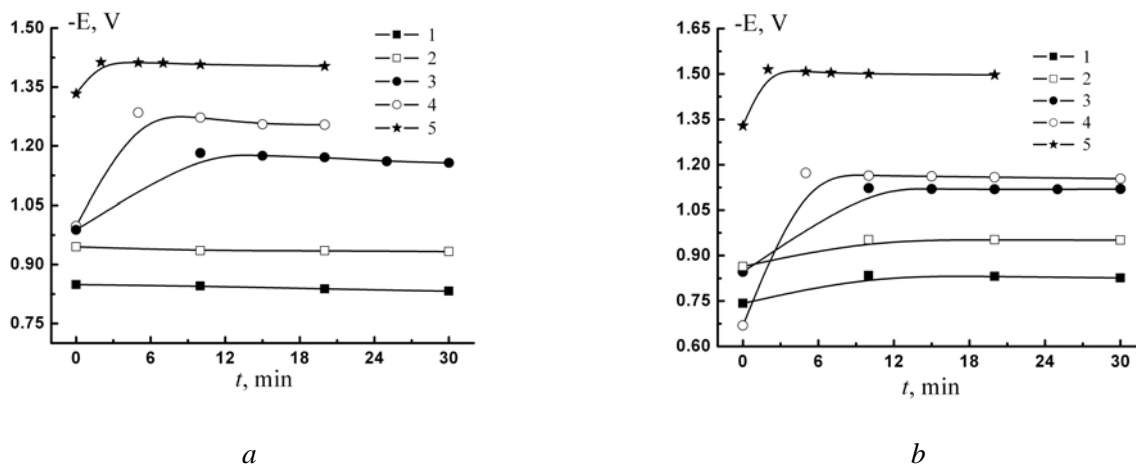


Fig. 5. The changes of electrodeposition potential during electrodeposition from Solution 1 (a) and Solution 2 (b) at pH 4 and different current densities: 1 – 2.5 mA/cm^2 , 2 – 5 mA/cm^2 , 3 – 10 mA/cm^2 , 4 – 15 mA/cm^2 , 5 – 25 mA/cm^2

1.1.2 Morphology, Composition, and Structure of the Coatings. Figure 6 shows the morphology of the obtained coatings and illustrates the influence of molybdenum content on the morphology. An increase in pH from 3 to 5 causes the increase in Mo content from 0.4 to 4.9 at.% (Solution 1). The same trend was obtained in Solution 2 where concentration of sodium molybdate is higher, that results a higher amount of Mo in the alloys. At relatively high (~5) pH and low amount of Mo in alloy, the deposits obtained at low current densities have needle- shaped surface (Fig. 6, Solution 1). The surface becomes more flat when current density increases even at the similar amount of Mo in alloys (pH 4, Solution 1). The increase of Na_2MoO_4 concentration up to 0.012 M results in a flat surface even at low current densities and low amount of Mo in alloy (Fig. 6, Solution 2). Noticeably, the obtained “needle” - shaped structure of Co-Mo alloys also is typical for pure Co electrodeposited from citrate baths (see Fig. 7).

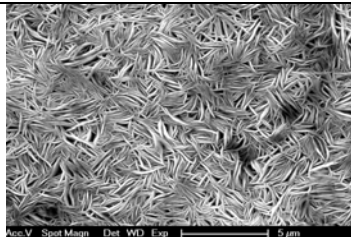
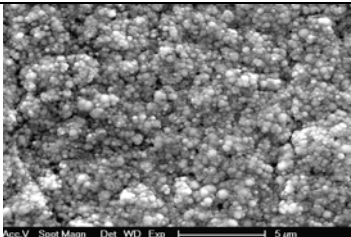
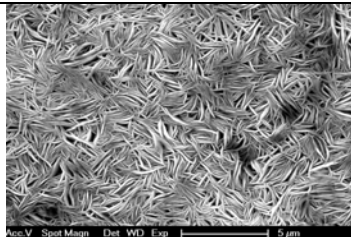
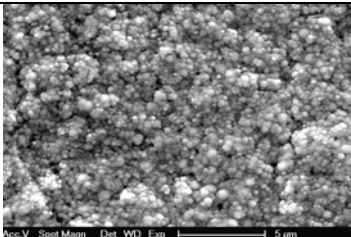
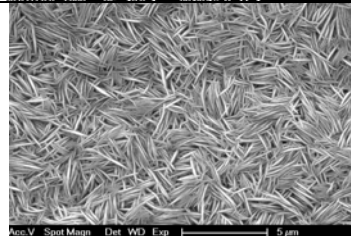
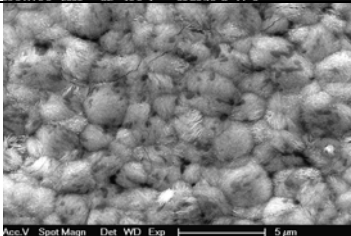
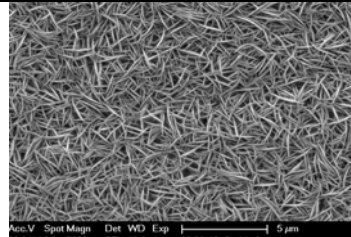
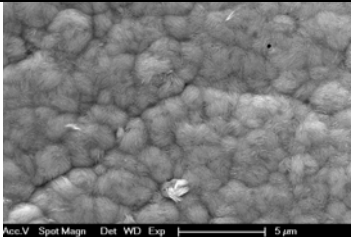
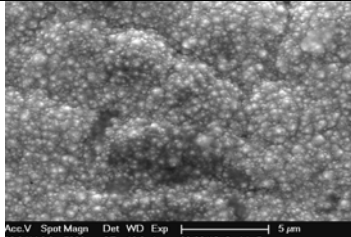
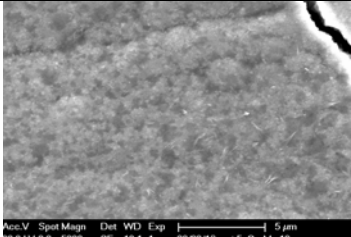
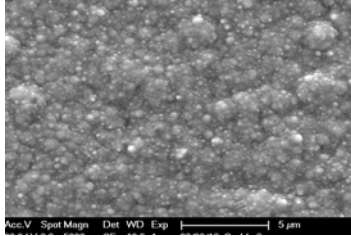
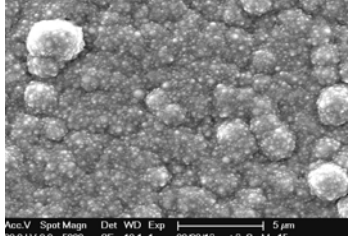
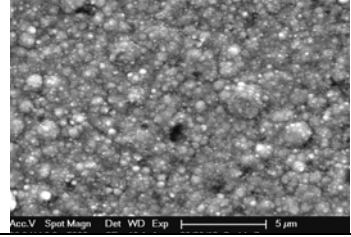
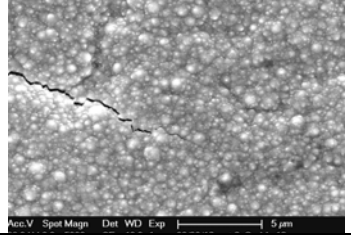
pH	i , mA/cm ²	Solution 1		Solution 2	
			Mo content, at. %		
5	2,5		4.9	11.4	
5	5		3.6	8.1	
4	2,5		1.6	3.9	
4	5		1.8	5.3	
3	12.5		0.7	0.8	
3	25		0.4	1.0	

Fig. 6. SEM images, current efficiencies and molybdenum content of Co-Mo alloys electrodeposited on copper substrate from Solution 1 and 2, at different pH and current densities

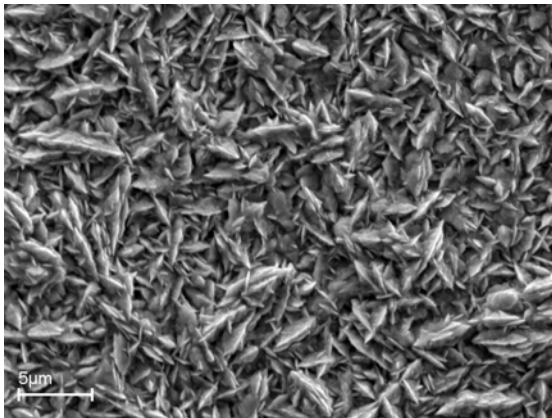


Fig. 7. SEM image of pure Co electrodeposited from the citrate baths

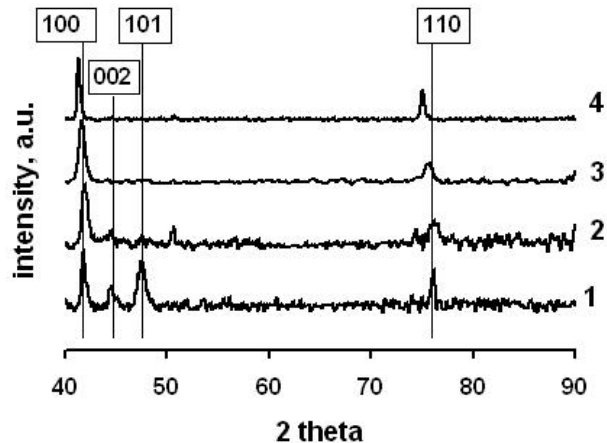


Fig. 8. XRD patterns for the electrodeposited from citrate baths pure Co (at 5 mA cm^{-2}) and Co-Mo alloys. Lines mark positions of peaks attributed to the hexagonal Co in accordance with JCPDC data base. 1 – electrodeposited Co, 2 – Co-1.8 at.% Mo, 3 – Co-4.9 at.% Mo, 4 – Co-9.8 at.% Mo

The metallurgic Co has a structure of cubic lattice, whereas Co electrodeposited from citrate solutions has a hexagonal structure (see Fig. 8). As follows from the XRD patterns obtained for Co-Mo and presented in Fig. 8, positions of XRD peaks may be attributed to the structure of hexagonal Co of dominating planes {100} and {110} as well. At higher concentration of Mo in the alloy (9.8 at. %) the XRD peaks shift to lower angles that is caused by the increase of interplanar distance of formed lattice from 2.16 \AA (pure Co) to 2.18 \AA (Co-9.8 at.% Mo) for texture {100}, and from 1.25 \AA (pure Co) to 1.26 \AA (Co-9.8 at.% Mo) for texture {110}. Also, Co-Mo alloys may form an own structure, and in accordance with JCPDC data base such alloy with lowest content of Mo has a stoichiometry Co_3Mo . However, the positions of peaks for obtained Co-Mo alloys notwithstanding remain shifted by more than one degree from the positions characteristic for the stoichiometric Co_3Mo alloy. Thus, the solid solution of Co in Co_3Mo does not form at the contents of Mo in the alloys below 10 at. %, and mixture of Co and Mo in solid state is formed.

As it is shown in Fig. 8 and elsewhere [33], the broadening of peaks for the electrodeposited Co and electrodeposited Co-Mo alloys is similar; therefore the values of grain size for mentioned metals may be close to the values obtained for pure Co, i.e. $\sim 40 \text{ nm}$.

1.2. Co-Mo-P alloys study concerning template-assisted electrodeposition

The hydrogen overvoltage on Mo and Mo-containing alloys is lower than that for W and W-containing alloys, therefore the current efficiency and deposition rate for Mo-containing alloys is lower than that for corresponding W-containing alloys. Therefore, in some cases accelerators are used for the electrodeposition of Mo alloys, e.g. hydrazine [31, 34–35]. The accelerating rate of electrodeposition is important when template-assisted electrodeposition is concerned especially in the porous membranes or wafers with high aspect ratio. In this study we selected sodium hypophosphite as accelerator, because introduction of some amount of phosphorous into alloys does not have adversary effect on the surface morphology and corrosion properties of alloys even if the introduction of phosphorous occurs in cost of molybdenum [28, 31].

The effect of NaH_2PO_2 on the polarization at various pH is shown in Fig. 9. It can be seen, the accelerating effect in the presence of NaH_2PO_2 is more evident at lower values of pH although at pH 8 the acceleration takes place. It is caused probably by the easier reduction of hypophosphite ion at lower pH [36]:



and incorporation of P into alloy, that change kinetics of the Co and Mo codeposition. The similar effect was obtained in case of the electrodeposition ternary and quaternary tungsten alloys with Co, Ni and P [37].

The plateau is obtained on the polarization curves determined in acidic solutions at current density $4\text{--}5 \text{ mA/cm}^2$. The origin of plateau obtained on the polarization curves needs further investigations. Based on the simple estimations of limiting diffusion current taking into account that concentration of Co(II) is 0.3M , the values of the diffusion limiting current have reach values $45\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$. Preliminary study by

means of electrochemical impedance spectroscopy also does not show the slow diffusion stage because Warburg impedance does not appear in spectra. Most probably, the plateau is caused by the adsorbed intermediate compounds participating in the charge transfer reaction.

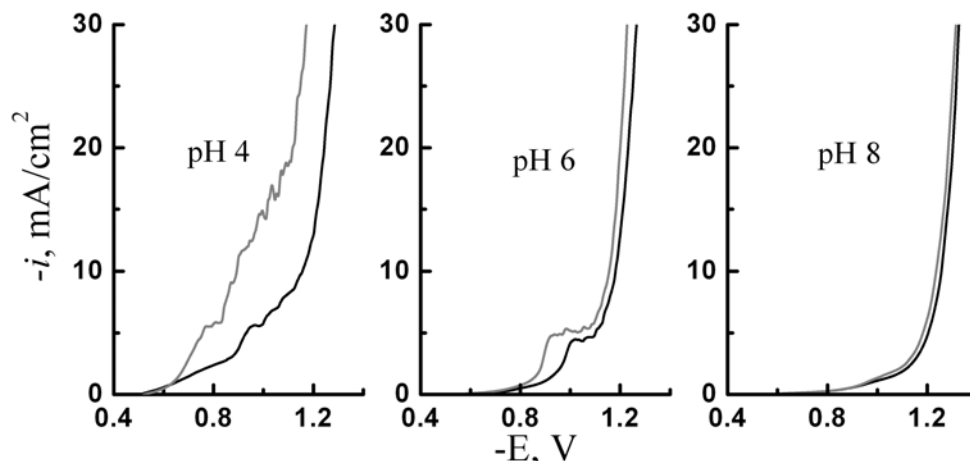


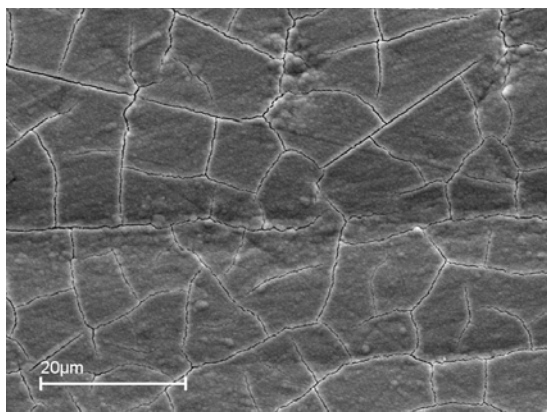
Fig. 9. Polarization curves registered on Co electrode from Solution 2 without NaH_2PO_2 (black curves) and from Solution 3 with NaH_2PO_2 (grey curves) at various pH. Potential scan rate 5 mV s^{-1}

In all cases the currents are higher for electrodeposition in the present of NaH_2PO_2 that is more favorable for electrodeposition in wafers that require long time, but quality of deposits obtained at pH 4 is worse than obtained at higher pH. The summation of the influence of the electrodeposition parameters and presence of hypophosphite on the quality of the obtained coatings at pH 6 is following:

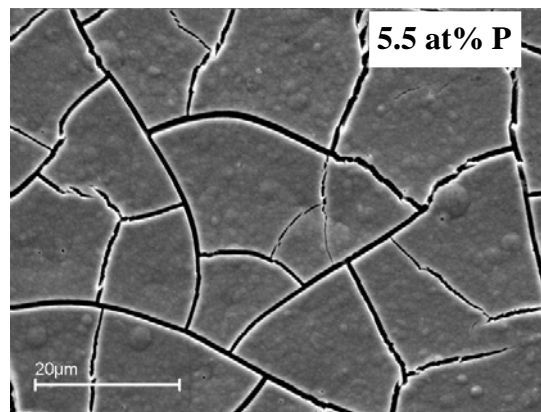
- the presence of phosphorous in the alloys obtained at direct current do not influence on the surface morphology (Fig. 9 a, b), but the deposition rate of ternary alloy is sufficiently higher than binary with molybdenum (table 1);
- ternary alloys containing P and electrodeposited in pulse current mode have less stress and cracks especially electrodeposited at low average current density (Fig. 9 c and d).

1.3. Electrodeposition into wafers

The thickness and content uniformity of electrodeposited metals and alloys applied in interconnect metallization of semiconductor wafers is of importance. Variations must be typically kept below $\sim 3\%$, with only a few mm edge exclusion. A number of process parameters, including the resistive copper seed and the wafer and anode configurations that are controlled by practical design considerations, adversely affect the current distribution [38]. An important issue during MEMS processing is the ability to plate and fill high aspect ratio structures evenly, and void free filled trench. Conformal plating is an even growth from all surfaces resulting in a deposit of equal thickness at all points.



a



b

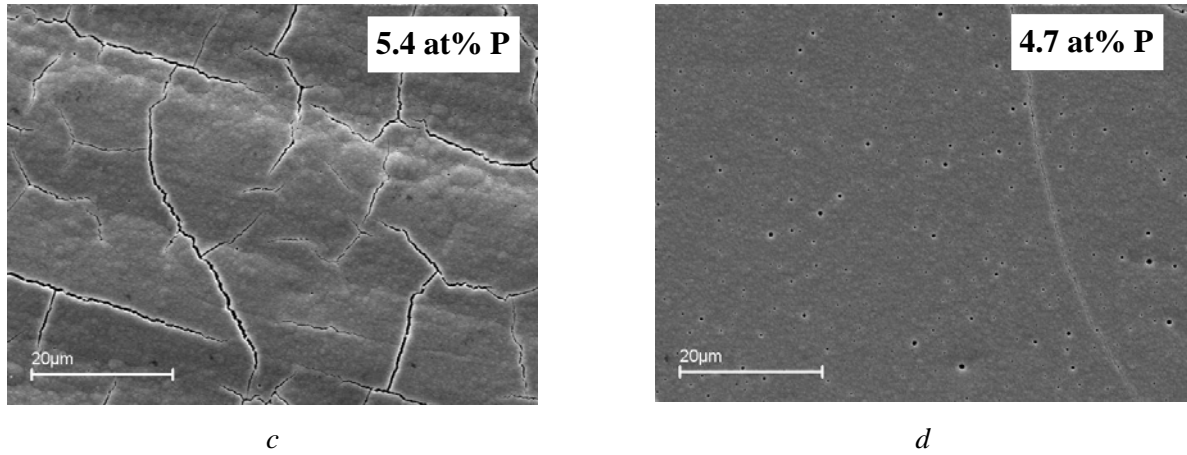


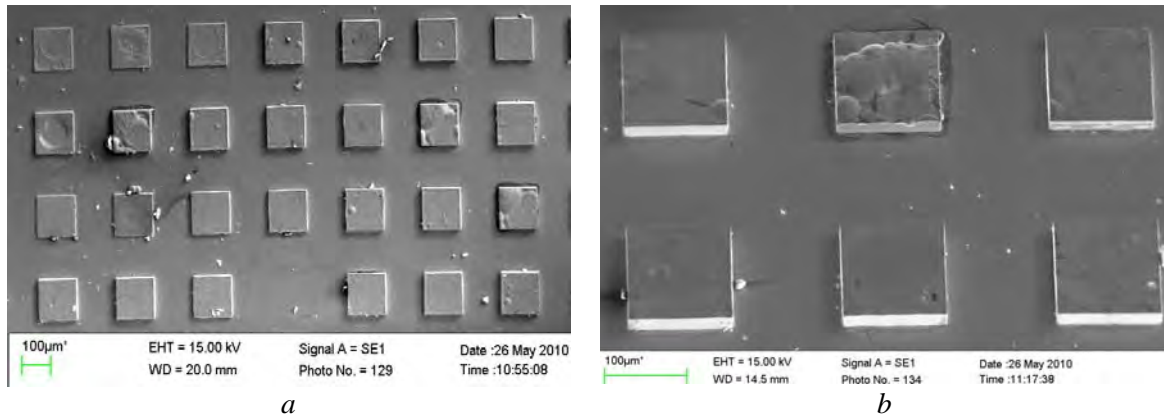
Fig. 10. SEM images of Co-Mo (a) and Co-Mo-P (b-d) alloys electrodeposited at pH 6 as mentioned in table

Table. The deposition parameters and composition of Co-Mo-P alloys obtained from Solution 3

Sample	pH	$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}$ M	i_{avg} , mA/cm ²	i_p , mA/cm ²	t_{ON} , s	t_{OFF} , s	v , µm/min	Composition at. %		
								Co	Mo	P
a	6	0	4	-	continuous	0	0.170	73.9	26.1	-
b		0.1	4	-	continuous	0	0.287	81.9	12.6	5.5
c			4	12	5	10	0.226	86.1	8.5	5.4
d			1.3	4	5	10	0.141	87.7	7.6	4.7

The wafers used in this study have photoresist layer over copper and patterned by the mask. This mask had opening squares whose size is 100 x 100 µm. Finally the Co-Mo-P alloys were plated under such optimal conditions: pH 6, averaged current density $i_{\text{avg}} = 4$ mA/cm², pulse current density, $i_p = 12$ mA/cm² and $t_{\text{ON}}/t_{\text{OFF}}$ is 5s/10s. These conditions correspond to the electrodeposition on bulk samples as shown in Fig. 9,c and table 1, sample c. As follows from the data presented in Table 1, As the amount of phosphorous in the alloys increases, the ratio of Mo:Co is reduced sufficiently, i.e. content of Mo in the alloy decreases sufficiently. The same effect was obtained also during electrodeposition W alloys with P, Co, and Ni, and was explained by surface blocking of adsorbed NaH₂PO₂ intermediate that blocks available sites for the Mo or W intermediate [37].

The general and detailed SEM images of filling recesses after photoresist had been dissolved are shown in Fig. 11. As it is seen, the filling of the recesses is reasonable; the height of obtained posts is the same (Fig. 11,a and b); the surface is flat and consists on the fine crystallites (Fig. 11,e and f). The evenness of alloy composition distribution was estimated by measuring the composition in different places. It was found that for the resulting alloy with composition (in at. %) Co-9.3Mo-3.5P, the variation of analysis data does not exceeds ± 5% of determined value.



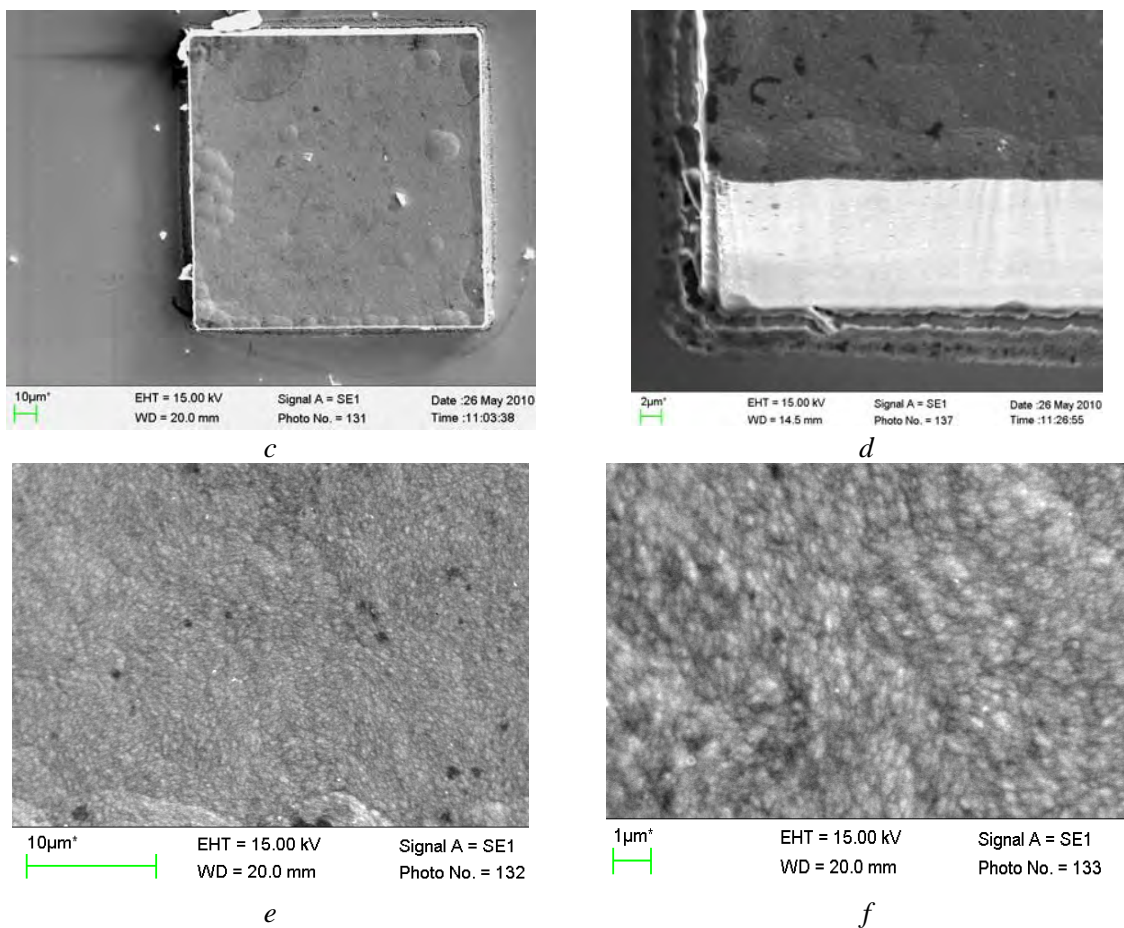


Fig. 11. SEM images of the big fragment of wafer (a), and detailed images of wafer with recesses filled by Co-Mo-P alloy (b, c and d), and the morphology of tops (e and f). Content of alloy Co-9.3 at.% Mo-3.5 at.% P

Conclusions

1. The peculiarities of the Co-Mo and Co-Mo-P alloys electrodeposited from the citrate solutions at pH 4-6 was studied. Sodium hypophosphite was used as a source of phosphorous. The deposition rates for cobalt-molybdenum coatings are sufficiently lower than that for pure cobalt; this is chiefly due to lower hydrogen overvoltage on Mo-containing electrodes. The alloys containing up to 10 at.% of Mo were electrodeposited. The deposition rate increases sufficiently when ternary Co-Mo-P alloys are electrodeposited. The increase in deposition rate in the presence of NaH_2PO_2 is more evident at lower values of pH. It is caused probably by the easier reduction of hypophosphite ion at lower pH and incorporation of P into alloy that change kinetics of the Co and Mo codeposition.

2. At relatively high (~ 5) pH and low amount of Mo in alloy, the coatings deposited at low current densities have needle-shaped surface. The surface becomes more flat when current density increases even at the similar amount of Mo in alloys (pH 4). The increase of Na_2MoO_4 concentration up to 0.012 M results in a flat surface even at the low current densities and the low amount of Mo in alloy.

3. Positions of XRD peaks obtained for Co-Mo alloys are attributed to the structure of hexagonal Co of dominating planes {100} and {110}. At higher concentration of Mo in the alloy (9.8 at. %) the XRD peaks shift to lower angles that is caused by the increase of interplanar distance of formed lattice. The broadening of peaks for the electrodeposited Co and electrodeposited Co-Mo alloys is similar; therefore the values of grain size for mentioned metals may be close to the values obtained for pure Co, i.e. ~ 40 nm.

4. For the electrodeposition in wafers the low frequency current pulse mode was chosen. The alloy having composition (in at. %) Co-9.3Mo-3.5P was electrodeposited. The filling of the recesses is reasonable, and the height of obtained posts is the same, and the surface is flat and consists on the fine crystallites.

Acknowledgements

The study is financed by the Lithuanian Research Council (contract MIP-134/2010) and Academy of Sciences of Moldova Nr. 09.819.05.02F. Also, authors are grateful to Prof. Mike Murphy (Louisiana State University) for wafers supply.

REFERENCES

1. *Friend W.Z.* Corrosion of Nickel and Nickel Alloys // Wiley - Interscience, New York, 1980. vol. 248, p. 95–135.
2. *Chassaing E., Vu Quang K., Wiart R.* Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes // *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989. vol. 19, No. 6, p. 839–844.
3. *Crousier J., Eyraud M., Crousier J.-P., Roman J.-M.* Influence of substrate on the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys // *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992. vol. 22, No. 8, p. 749–755.
4. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced Codeposition. II. // *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. vol. 143, p. 885–892.
5. *Beltowska-Lehman E., Ozga P., Chassaing E.* Pulse electrodeposition of Ni-Cu-Mo alloys // *Surface and Coatings Technology*, 1996. vol. 78, p. 233–237.
6. *Cesiulis H., Budreika A.* Hydrogen evolution and corrosion of W and Mo alloys with Co and Ni // *Physicochemical Mechanics of Materials*, 2010. No. 8, 808–815.
7. *Fan C., Piron D.L., Sleb A., Paradis P.* Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis // *Journal of the Electrochemical Society*, 1994. vol. 141, p. 382–387.
8. *Fan C., Piron D.L., Paradis P.* Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis // *Electrochimica Acta*, 1994. vol. 39, p. 2715–2722.
9. *Taylor W.P., Schneider M., Baltus H., Allen M.G.* A NiFeMo Electroplating Bath for Micromachined Structure // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999. vol. 2, p. 624–626.
10. *Hu C.-C., Weng C.-Y.* Hydrogen evolving activity on nickel-molybdenum deposits using experimental strategies // *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000. vol. 30, p. 499–506.
11. *Sato T., Takahashi H., Matsubara E., Muramatsu A.* Local Atomic Structure and Catalytic Activities in Electrodeposited Mo-Ni Alloys: Special issue on grain Boundaries, Interfaces, Defects and Localized Quantum Structures in Ceramics // *Materials Transactions*, 2002. vol. 43, p. 1525–1529.
12. *Zabinski P.R., Nemoto H., Meguro S., Asami K., Hashimoto K.* Electrodeposited Co-Mo-C Cathodes for Hydrogen Evolution in a Hot Concentrated NaOH Solution // *Journal of the Electrochemical Society*, 2003. vol. 150, C717–C722.
13. *Gómez E., Pellicer E., Vallés E.* Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. vol. 517, p. 109–116.
14. *Gómez E., Pellicer E., Vallés E.* Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt / molybdenum electrodeposition // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003. vol. 556, p. 137–145.
15. *Gomez E., Pellicer E., Valles E.* Microstructures of Soft-Magnetic Cobalt-Molybdenum Alloy Obtained by Electrodeposition Seed Layer/Silicon Substrates // *Electrochemistry Communications*, 2004. vol. 6, p. 853–859.
16. *Gomez E., Pellicer E., Duch M., Esteve J., Valles E.* Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation // *Electrochimica Acta*, 2006. vol. 51, p. 3214–3222.
17. *Myung N. V., Park D. Y., Schwartz M., Nobe K., Yang H., Yang C.-K., Judy J. W.* Electrodeposited Hard Magnetic Thin Films for MEMS Applications, Sixth International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices // *Proceedings of the Electrochemical Society*, 2000. PV 2000–29.
18. *Gomez E., Kipervaser Z.G., Valles E.* A model for potentiostatic current transients during alloy deposition: cobalt/molybdenum alloy // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003. vol. 557, p. 9–18.
19. *Kuznetsov V.V., Bondarenko Z.V., Pshenichkina T.V., et al.* Electrodeposition of a cobalt-molybdenum alloy from an ammonia-citrate electrolyte // *Russian Journal of Electrochemistry*, 2007. vol. 43, No. 3, p. 349–354.
20. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced Codeposition: II. Mathematical Modeling of Ni-Mo Alloys // *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. vol. 143, p. 893–899.
21. *Gomez E., Marin M., Sanz F., Valles E.* Nano- and micrometric approaches to cobalt electrodeposition on carbon substrates // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997. vol. 422, p. 139–147.
22. *Stepanova L.I., Purovskaja O.G., Azarko V.N., Sviridov V.V.* Peculiarities of Ni-Mo alloys electrodeposition from citrate electrolytes // *Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus Series of chemical sciences*, 1997. No. 1, p. 38–43.
23. *Gomez E., Pellicer E., Valles E.* Developing plating baths for the production of cobalt-molybdenum films // *Surface & Coatings Technology*, 2007. vol. 197, p. 238–246.

24. *Subramania A., Sathiya Priya A.R., Muralidharan V.S.* Electrocatalytic cobalt–molybdenum alloy deposits // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. vol. 32, No. 14, p. 2843–2847.
25. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // *Journal of the Electrochemical Society*, 1997. vol. 144, p. 1672–1680.
26. *Krohn A., Brown T.M.* Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Alloys // *Journal of the Electrochemical Society*, 1961. vol. 108, p. 60–64.
27. *Stasov A.A., Pasechnik S.A.* Nickel-molybdenum alloys electrodeposition from pyrophosphate electrolyte // *Izv. Vysh. Uch. Zav. Ser. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1973. vol. 16, No. 4, p. 600–603 (in Russian).
28. *Donten M., Cesiulis H., Stojek Z.* Electrodeposition of amorphous/ nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths // *Electrochimica Acta*, 2005. vol. 50, p. 1405–1412.
29. *Cesiulis H., Donten M., Donten M.L., Stojek Z.* Electrodeposition of Ni-W, Ni-Mo and Ni-Mo-W alloys from pyrophosphate baths // *Materials Science (Medziagotyra)*, 2001. vol. 7, no. 4, p. 237–241.
30. *Sidel'nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z., Dikusar A.I.* Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: Composition, structure, and micromechanical properties // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007. vol. 43, No. 6, p. 425–430.
31. *Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Cesiulis H., Podlaha-Murphy E.* Cobalt–Molybdenum–Phosphorus Alloys: Electroplating and Corrosion Properties // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009. vol. 45, No. 5, p. 588–594.
32. *Sidel'nikova S.P., Dikusar A.I., Tsyntсарu N.I., Celis J.-P.* Effect of the electrodeposition conditions on the morphology, composition and physicomechanical properties of Co-Mo-P alloys // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008. vol. 44, No. 6, p. 428–435.
33. *Vasauskas V., Padgurskas J., Rukuiža R., Cesiulis H., Celis J.-P., Milčius D., Prosyčevs I.* Cracking Behavior of Electrodeposited Nanocrystalline Tungsten-Cobalt and Tungsten-Iron Coatings // *Mechanika (ISSN 1392 – 1207)*, 2008. vol. 72, No. 4, p. 21–27.
34. *Ernst D.W., Halt M.L.* Cathode Potentials during the Electrodeposition of Molybdenum Alloys from Aqueous Solutions // *Journal of the Electrochemical Society*, 1958. vol. 105, p. 686–692.
35. *Gromova V.A., Yapontseva Y.S., Bersirova O.L., Kublanovsky V.S.* The influence of electrolyte composition on the corrosion properties of Co-Mo electrolytic alloys // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 2006. vol. 28, p. 5019–5026.
36. *Sotskaya N.V., Dolgikh O.V.* Kinetics of Cathodic Reduction of Hypophosphite Anions in Aqueous Solutions // *Russian Journal of Electrochemistry* 2005, vol. 41, No. 12, p. 1336–1340.
37. *Cesiulis H., Xie X.G., Podlaha-Murphy E.* Electrodeposition of Co-W Alloys with P and Ni. // *Materials Science-Medziagotyra*, 2009, vol. 15, issue. 2, p. 115–122.
38. *Malyshev E., Landau U., Chivilikhin S.* Modeling the deposit thickness distribution in copper electroplating of semiconductor wafer interconnects // *Presentation at the Metallization Symposium, AIChE Annual Meeting*, Nov. 17–18, 2003.

Received 18.12.09

Summary

The aim of the present study is to investigate the electrodeposition of Co-Mo and Co-Mo-P alloys from the weakly acidic citrate bath and clarify factors influencing the deposition rate and composition of obtaining alloys, as well as their structure. Sodium hypophosphite was used as a source of phosphorous. The deposition rates for cobalt–molybdenum coatings are sufficiently lower than that for pure cobalt. The alloys containing up to 10 at.% of Mo were electrodeposited. The deposition rate increases sufficiently when ternary Co-Mo-P alloys are electrodeposited. The increase in deposition rate in the presence of NaH₂PO₂ is more evident at lower values of pH. It is caused probably by the easier reduction of hypophosphite ion at lower pH and incorporation of P into alloy that change kinetics of the Co and Mo codeposition. Based on XRD data it is concluded that Co-Mo alloys has a structure of hexagonal Co of dominating planes {100} and {110}. At higher concentration of Mo in the alloy (9.8 at. %) the XRD peaks shift to lower angles that is caused by the increase of interplanar distance of formed lattice. The broadening of peaks for the electrodeposited Co and electrodeposited Co-Mo alloys is similar; therefore the values of grain size for mentioned metals may be close to the values obtained for pure Co, i.e. ~40 nm. For the electrodeposition in wafers the low frequency current pulse mode was chosen. The alloy having composition (in at. %) Co-9.3Mo-3.5P was electrodeposited. The filling of the recesses is reasonable, and the height of obtained posts is the same, and the surface is flat and consists on the fine crystallites.

УПРОЧНЕНИЕ И УВЕЛИЧЕНИЕ РЕСУРСА ОБЪЕКТОВ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ МЕТОДОМ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ

*Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта
и эксплуатации машинно-тракторного парка РАСХН,
1-й Институтский проезд, д. 1, г. Москва, 109428, Россия, tehnoinvest-vip@mail.ru*

Среди многих методов упрочнения и увеличения ресурса инструментов и деталей определенное место занимает электроискровое легирование (ЭИЛ). К настоящему времени накоплен значительный опыт его применения, который используется многими предприятиями [1–4 и др.].

Однако использование этого экономичного метода бывает порой недостаточно эффективным, ограничены объемы его применения. Это связано с отсутствием знаний об основных причинах ограниченного ресурса инструментов и деталей, факторах, способствующих увеличению износостойкости, непониманием особенностей электроискрового процесса. Кроме того, нет достаточного практического опыта работы на установках ЭИЛ. Также для успешного использования электроискрового метода упрочнения нет необходимой технологической документации по его применению. При высокой универсальности электроискрового метода нанесения металлопокрытий для создания эффективных упрочняющих технологий требуется система, позволяющая упростить методологию их разработки.

Цель данной работы – классификация объектов упрочнения и восстановления электроискровым методом и выявление для каждой группы объектов методологических и технологических особенностей электроискровой обработки с учетом разрушающего действия на рабочие поверхности основных внешних факторов и преобладающих видов износа. Работа направлена на создание системы, позволяющей упростить методологию разработки упрочняющей и восстанавливающей технологии в пределах технологических возможностей электроискрового метода.

Работоспособность и ресурс инструментов и деталей зависят от многих факторов, в частности от качественных характеристик этих объектов и условий их эксплуатации. Условно их можно разделить на факторы внешнего воздействия и внутренние. К последним отнесем качественные характеристики инструментов и деталей. Они определяются главным образом как прочностными свойствами материала, из которого они изготовлены, так и прочностными свойствами поверхностного слоя, а также параметрами рельефа рабочей поверхности.

Износ и потеря работоспособности инструментов и деталей разного назначения часто связаны с изменениями в поверхностном слое, происходящими в процессе их эксплуатации. В табл. 1 приведены результаты анализа преобладающих видов износа различных объектов с учетом разрушающего действия на рабочие поверхности основных внешних факторов.

Как следует из табл. 1, приведенный широкий типовой ряд инструментов и деталей, подлежащих упрочнению и восстановлению электроискровым способом, работает в условиях, которые различаются в широких пределах по силовому и тепловому воздействию на рабочие поверхности, наличию на контакте твердых элементов, агрессивных сред и проч. Эти условия определяют характерные виды изнашивания поверхностей: абразивный, адгезионный, усталостный, коррозионный, эрозионный и др.

Основой успешного универсального применения ЭИЛ (табл. 1) является возможность варьирования электрическими режимами, электродными материалами, длительностью обработки, составом межэлектродной среды. В результате обеспечивается управление в широких пределах эксплуатационными свойствами формируемых покрытий, их толщиной в пределах от нескольких микрометров до 1 мм и более, а также возможность создания нового рельефа поверхности повышенной несущей способности.

Ниже на базе теоретического анализа и практического опыта (с учетом данных табл. 1) предлагаются основные принципы увеличения износостойкости и ресурса разных объектов, которые приняты авторами в качестве методологической основы электроискровой упрочняющей обработки.

Приведенная классификация объектов применения ЭИЛ создана с учетом широких технологических возможностей этого метода и специфических условий эксплуатации рабочих поверхностей различных металлических изделий – инструментов и деталей (табл. 2).

Таблица 1. Условия эксплуатации и характер износа различных инструментов и деталей

№ п/п	Тип инструмента, детали	Условия эксплуатации	Вид и преобладающий характер износа
1	2	3	4
Инструменты и технологическая оснастка			
1	Металлорежущие инструменты из инструментальных сталей	Трение в контакте с материалом заготовки при высоких локальных давлениях и температурах на режущей кромке и в прикромочной зоне, локальный контакт с ювенильной поверхностью материала заготовки	Затупление (механический износ) режущей кромки, абразивный, адгезионный и тепловой износ рабочих поверхностей
2	Разделительные штампы листовой штамповки из инструментальных сталей		Затупление (механический износ) режущей кромки, абразивный, адгезионный, усталостный и фреттинг-износ рабочих поверхностей
1	2	3	4
3	Формообразующие штампы горячей штамповки	Трение в контакте с разогретым до пластического состояния металлом заготовки и окалиной	Изменение формы и размеров деформирующих элементов (механический, усталостный и тепловой износ), трещинообразование
4	Валки станов горячей прокатки		
5	Валки станов холодной прокатки	Трение в контакте с материалом заготовки при высоких локальных давлениях	Изменение формы и размеров деформирующих элементов, механический, усталостный и абразивный износ рабочих поверхностей
6	Литейные формы	Контакт с расплавом материала отливки	Изменение формы и размеров элементов литформы, тепловой износ и трещинообразование
7	Формы холодного прессования	Трение в контакте с сыпучим металлическим порошком	Изменение формы и размеров элементов рабочих частей, абразивный и усталостный износ
8	Формы горячего прессования	Трение в контакте с сыпучим материалом заготовки при повышенных температурах	Изменение формы и размеров элементов рабочих частей, абразивный, адгезионный или водородный, тепловой и усталостный износ
9	Инструменты для захвата и фиксирования деталей	Трение в условиях преимущественно упругого контакта с различными материалами	Изменение формы и размеров элементов инструмента, абразивный и механический износ
10	Слесарно-монтажные инструменты	Трение в контакте с материалом заготовки при повышенных давлениях	

Детали машин			
11	Различные детали, поверхности которых работают в условиях неподвижных соединений: а) наружные поверхности (вал, ось) б) внутренние поверхности (корпус)	Многоцикловое воздействие малых и средних давлений при микроперемещениях в контакте с другими деталями	Изменение размеров рабочей поверхности, механический, усталостный и фреттинг-износ. Результат: снижение плотности контакта по периметру соединения с сопряженной деталью
12	Различные детали, поверхности которых работают в условиях трения скольжения: а) без смазки (сухое)	Трение скольжения при малых и средних локальных давлениях в контакте с другими деталями	Истирание и увеличение зазора с сопряженной деталью вследствие износа: – механического, адгезионного, абразивного, усталостного
	б) со смазкой		– водородного
13	Различные детали, поверхности которых работают в условиях контакта: а) с потоком газа;	Контакт при нормальной или повышенной температуре: – с потоком газа при наличии капель жидкости и твердых включений	Изменение формы и размеров отдельных рабочих элементов вследствие износа: – эрозионного; коррозионного; абразивного
	б) с жидкостью	– с различными жидкостями	– коррозионного (в т.ч. водородного), эрозионного; кавитационного
	в) с твердой средой	– с сыпучими и несипучими материалами	– абразивного

Таблица 2. Классификация объектов и основные принципы увеличения износостойкости и ресурса при использовании электроискровой обработки

Условный № классов объектов	Основные объекты и их поверхности	Преобладающие факторы, инициирующие износ	Основные принципы увеличения износостойкости
1	2	3	4
I – Поверхности, контактирующие с металлами			
I	Поверхности скольжения пар трения различных механизмов и агрегатов (малонагруженные, $p < 0,2\sigma_s$)	Локальное силовое нагружение	Увеличение несущей способности поверхности
		Адгезионное взаимодействие материалов пары трения	Создание пары трения с рабочими поверхностями из химических элементов и соединений с минимальной взаимной склонностью к свариванию (схватыванию)
		Наличие между контактирующими поверхностями твердых элементов	Увеличение твердости поверхности
		Наличие на поверхности контакта химически активных веществ	Создание пары трения с рабочими поверхностями из химических элементов и соединений, пассивных по отношению к веществам, находящимся на контакте
		Знакопеременное силовое нагружение	Создание в поверхностном слое остаточных напряжений сжатия

II	Поверхности неподвижных соединений (посадочные поверхности под подшипники качения и т.п.) валов, осей и корпусных деталей (средненагруженные, $0,2\sigma_s < p < 0,5\sigma_s$)	Силовое нагружение	Увеличение несущей способности поверхности
		Циклические микроперемещения	– Нанесение на рабочую поверхность слоя смазки или мягкого покрытия – Создание в поверхностном слое остаточных напряжений сжатия
		Наличие между контактирующими поверхностями твердых элементов	Увеличение твердости поверхности
III	Рабочие поверхности инструментов для обработки металлов и сплавов <u>резанием</u> (черновой и точной размерной обработки) и <u>давлением</u> (холодной и горячей прокатки и штамповки, прессования, волочения) (высоконагруженные, $p > \sigma_s$)	Силовое нагружение	Увеличение твердости поверхности и оптимизация ее рельефа
		Тепловое нагружение	Создание на рабочей поверхности слоя с теплопроводностью, существенно отличающейся от материала заготовки
		Относительное перемещение заготовки и инструмента	Оптимизация рельефа рабочей поверхности
		Адгезионное взаимодействие материалов заготовки и инструмента	Создание на рабочей поверхности слоя из химических элементов и соединений с минимальной склонностью к свариванию с материалом заготовки
		Наличие между контактирующими поверхностями твердых элементов	Увеличение твердости поверхности
IV	Поверхности контакта с расплавленным металлом литейной оснастки (теплонагруженные)	Тепловое нагружение	Создание на рабочей поверхности теплоизолирующего слоя из химических элементов и соединений с минимальной склонностью к свариванию с расплавом
		Химическое взаимодействие с расплавом металла	
II – Поверхности, контактирующие с неметаллическими материалами			
V	Рабочие поверхности деталей и инструментов, контактирующие с абразивной средой	Силовое нагружение	Увеличение твердости поверхности
		Относительное перемещение абразивной массы и рабочей поверхности детали или инструмента	
VI	Рабочие поверхности деталей и инструментов, контактирующие с неметаллическими материалами (трение, резание, давление)	Силовое нагружение	Увеличение твердости поверхности
		Наличие между контактирующими поверхностями твердых элементов	
		Тепловое нагружение	Создание на рабочих поверхностях слоя с теплоизолирующими свойствами
		Наличие на поверхности контакта химически активных веществ	Создание на рабочих поверхностях коррозионностойкого слоя

<i>III – Поверхности, контактирующие с жидкостями и газами</i>			
VII	Рабочие поверхности деталей, контактирующие с жидкостями, в т.ч. агрессивными	Кавитационное действие	Увеличение твердости поверхности
		Воздействие химически активными веществами	Создание на рабочих поверхностях коррозионностойкого слоя
VIII	Рабочие поверхности деталей, контактирующих с потоками газов, в т.ч. при высокой температуре	Эрозионное действие влаги	Увеличение твердости поверхности
		Тепловое нагружение	Создание на рабочей поверхности защитного слоя с теплоизолирующими свойствами
		Абразивное действие твердых элементов	Увеличение твердости поверхности

Согласно приведенной таблице, весь массив объектов, износостойкость и общий ресурс которых можно эффективно увеличить путем электроискровой обработки, условно разделен на три группы, то есть объекты, рабочие поверхности которых находятся в контакте 1) с металлами, 2) с неметаллическими материалами и 3) с жидкостями или газами. Указанные группы объединяют 8 классов объектов, различающихся условиями эксплуатации. Проанализируем для каждого класса объектов основные принципы увеличения износостойкости и ресурса, которые могут представлять собой основу для разработки электроискровых технологий.

1 класс объектов. К этому классу отнесем детали с рабочими поверхностями, определяющими их ресурс, в силовом отношении условно названные малонагруженными ($p < 0,2\sigma_s$, где p – давление, σ_s – предел текучести). К ним отнесем преимущественно поверхности скольжения пар трения различных механизмов и агрегатов.

В процессе эксплуатации пар трения скольжения на контакте на локальных участках могут возникать давления, значительно превосходящие по значению среднее нагружение и вызывающие износ контактирующих поверхностей. Это связано с несколькими причинами: неоптимальной шероховатостью поверхностей; вибрацией; разрывом масляной пленки и др. Противодействовать этому рекомендуется увеличением несущей способности поверхности за счет увеличения ее твердости и суммарной площади контактирующих участков пары трения.

На некотором этапе в процессе трения в условиях отсутствия или ограниченной смазки становятся заметными результаты адгезионного взаимодействия материалов пары трения, ведущие к схватыванию поверхностей, разрыву «мостиков схватывания» и износу поверхностей. Причинами адгезионного взаимодействия материалов могут служить разрыв окисных пленок на поверхности трения, химическое сродство контактирующих материалов, диффузионные процессы на контакте. Эффективный и проверенный прием снижения адгезионных процессов – создание пары трения с рабочими поверхностями из химических элементов и соединений с минимальной взаимной склонностью к свариванию.

Наличие на контакте пары трения твердых элементов (продуктов износа или твердых включений в смазке) также способствует разрушению трущихся поверхностей. Увеличением твердости рабочих поверхностей снижают износ трущейся пары.

Еще одним фактором, инициирующим износ трущихся поверхностей, является наличие на поверхности контакта химически активных веществ, включающих кислород, водород и другие химические элементы, реагирующие с элементами материалов пары трения и их разрушающие (окислительное, водородное изнашивание и проч.). Препятствует этому создание рабочих поверхностей пары трения из химических элементов и соединений, пассивных по отношению к веществам, находящимся на контакте.

Многие пары трения работают в условиях вращения, когда поверхности испытывают знакопеременное силовое нагружение. Это ведет к появлению и росту в поверхностном слое детали типа «вал», «ось» растягивающих напряжений, накоплению дефектов и возникновению трещин, что в итоге может привести к разрушению вала. Создание в поверхностном слое остаточных напряжений сжа-

тия известными методами поверхностно-пластической деформации препятствует появлению и развитию трещин.

II класс объектов. Сюда отнесем детали с рабочими поверхностями, условно названные средненагруженными. Нагрузка на них выше, чем у основной массы пар трения скольжения, но ниже, чем у инструментов для обработки металлов резанием или давлением и обычно не превышает значения $0,5 \sigma_s$. Это поверхности неподвижных соединений - посадочные поверхности под подшипники качения и т.п. – деталей типа «вал», «ось» (наружные) и типа «корпус» (внутренние).

Такие поверхности при эксплуатации подвержены силовому нагружению ответной деталью, ее циклическим микроперемещениям, на поверхности контакта могут присутствовать твердые элементы (к примеру, продукты эрозии).

Действие силового нагружения компенсируется увеличением несущей способности поверхности за счет повышения ее суммарной площади контактирующих участков деталей и твердости. Последнее препятствует также разрушающему действию твердых элементов, присутствующих на контакте. Разрушению поверхности из-за циклического микроперемещения обратной детали, вызывающего фреттинг, препятствует наличие на поверхности контакта смазки, мягкого покрытия (медь, свинец, олово и проч.) или создание на рабочей поверхности детали остаточных напряжений сжатия.

III класс объектов. Этот класс объединяет наиболее нагруженные в силовом отношении объекты – инструменты для обработки металлов и сплавов резанием (черновой и точноразмерной обработки) и давлением (холодной и горячей прокатки и штамповки, прессования, волочения), названные условно высоконагруженными ($p > \sigma_s$). Нагрузка на контакте рабочей поверхности с заготовкой обычно существенно превышает предел текучести материала заготовки.

Ограниченные по площади участки рабочих поверхностей этих объектов подвергаются воздействию комплекса разрушающих факторов, в т.ч. силовому и тепловому нагружению; имеется относительное перемещение заготовки и инструмента; происходят процессы адгезионного взаимодействия материалов заготовки и инструмента; на поверхности контакта могут присутствовать твердые элементы.

Высокому силовому нагружению рекомендуется противодействовать увеличением твердости поверхности и оптимизацией ее рельефа. Последняя связана с заменой рельефа из совокупности протяженных выступов на рельеф, из совокупности выступов ограниченной длины [5]. Такой рельеф особенно эффективен при относительном перемещении материалов инструмента и заготовки в условиях пластического состояния последней. Увеличение твердости рабочей поверхности инструмента препятствует также разрушающему действию твердых элементов, присутствующих на контакте.

Для защиты от теплового воздействия на рабочей поверхности инструмента создают слой с теплопроводностью, существенно отличающейся от материала заготовки [5]. Если теплопроводность материала заготовки низкая, на поверхность инструмента наносится покрытие с высокой теплопроводностью (например, меди); это позволяет рассредоточить тепло по поверхности контакта. Если же теплопроводность материала заготовки относительно высокая по отношению к материалу инструмента, то рекомендуется покрытию придать свойства теплоизолятора (к примеру, обработка твердым сплавом, графитом); в этом случае тепло будет отводиться в материал заготовки.

Противодействие адгезионному взаимодействию материалов заготовки и инструмента осуществляется, как и для менее нагруженных объектов, созданием на рабочей поверхности инструмента слоя из химических элементов и соединений с минимальной склонностью к свариванию с материалом заготовки.

IV класс объектов. В указанный класс включены теплонагруженные объекты (литейная оснастка), рабочие поверхности которых в процессе эксплуатации подвергаются длительному воздействию очень высоких температур расплавленных металлов – чугуна, меди, никеля, титана и проч. В этих условиях происходит обеднение легирующими элементами поверхностного слоя изложницы (или литейной формы), утрата вследствие этого рабочей поверхностью защитных свойств, повышенное химическое взаимодействие материалов литейной оснастки и расплава и разрушение отдельных участков ее рабочей поверхности при отделении отливки.

Увеличение ресурса таких объектов достигается за счет создания на рабочей поверхности жаростойкого слоя из химических элементов и соединений с минимальной склонностью к схватыванию и свариванию с расплавом на поверхности катода.

V класс объектов. Он объединяет различные детали и инструменты, рабочие поверхности которых изнашиваются вследствие воздействия на них абразивной среды. Это инструменты толщиной до 8–10 мм почвообрабатывающих органов (лапы культиваторов, диски сошников и др.), пластины бетономешалок, штрипсы для резки камня, детали (конуса, ниппели и др.) бурильного оборудо-

дования, детали пресс-форм для производства строительных элементов (кирпича, блоков), абразивных кругов и проч.

Эффективным средством увеличения износостойкости таких объектов является создание поверхностного слоя повышенной твердости.

VI класс объектов. Это детали и инструменты, в т.ч. технологическая оснастка, рабочие поверхности которых находятся в контакте с неметаллическими материалами растительного (древесина, бумага, стебли растений, овощи и фрукты), животного (мясо, кожа, шерсть), а также искусственного происхождения (резина, пластмассы). В зависимости от функций, которые выполняют объекты этого класса (трение, резание, давление), и условий эксплуатации рабочие поверхности их подвержены воздействию одного или нескольких основных следующих факторов, вызывающих износ: 1) силовое нагружение, 2) тепловое нагружение, 3) наличие на поверхности контакта химически активных веществ, 4) наличие на поверхности контакта твердых элементов.

Подобно объектам приведенных выше классов, но с определенными технологическими особенностями противодействие этим разрушающим факторам осуществляется следующими путями: 1-й и 4-й факторы – увеличением твердости поверхности; 2-й – созданием на рабочих поверхностях слоя с теплоизолирующими свойствами; 3-й фактор – созданием на рабочих поверхностях слоя из химических элементов и соединений, пассивных по отношению к веществам, находящимся в контакте.

VII класс объектов. Это изделия разного назначения (лопасти гидротурбин, гребные винты, детали водяных насосов, запорной аппаратуры, трубопроводов и проч.), поверхности которых контактируют с жидкостями, обладающими агрессивными свойствами по отношению к материалам этих изделий. На ответственных поверхностях таких деталей протекают процессы коррозии, при трении о металл жидкости происходит эрозия элементов поверхности. Кроме того, поверхности подвергаются абразивному изнашиванию твердыми частицами, имеющимися в жидкой среде, а также кавитации (гидравлическим ударам).

Противодействие этим факторам эффективно созданием на рабочих поверхностях коррозионно-, эрозиянностойкого слоя и увеличением твердости поверхности.

VIII класс объектов. К данному классу отнесем различные детали, которые подвержены при нормальной и высокой температурах воздействию потоков газов, обладающих агрессивными свойствами по отношению к материалам этих деталей, – турбинные лопатки, лопасти вентиляторов дымососов и проч.). Кроме указанных разрушающих факторов, на рабочие поверхности воздействуют также капли жидкости и твердые элементы в виде пыли, присутствующие часто в газовом потоке. В результате происходит эрозионное, коррозионное и абразивное разрушение элементов детали.

Увеличение износостойкости и ресурса таких объектов достигается путем создания на рабочих поверхностях защитного коррозионностойкого слоя повышенной твердости и жаростойкости, обладающего теплоизолирующими свойствами.

Обратим внимание, что электроискровые покрытия эффективны, как правило, при максимальном износе рабочих поверхностей объектов, когда они утрачивают работоспособность (табл. 2), не превышающем 1,0 мм. Эффективность электроискровой обработки резко снижается при обработке объектов с допустимым износом значительно большего значения.

Проанализируем технологические особенности электроискровой обработки объектов приведенной классификации. Принципиальное различие в технологии обработки заключается в выборе материала электрода, энергетического режима формирования покрытия (энергия искровых импульсов), удельной продолжительности электроискровой обработки и в последующей обработке поверхности (табл. 3).

Применительно к объектам из сталей и сплавов на основе железа выбраны из всего многообразия токопроводящих материалов легированные и инструментальные стали (65Г, ШХ15, Р6М5 и др.), твердые сплавы типа ТК, ТТК, ВК, СТИМ, графиты, ферросплавы, жаростойкие сплавы, чистые металлы Al, Ni, Cr, Mo, Cu и др., которые успешно используются при упрочняющей обработке поверхностей и восстановлении размеров изношенных деталей. Их выбор основан на возможности получения достаточно качественных покрытий с хорошими эксплуатационными характеристиками, доступности этих материалов. На практике правильным подбором электродных материалов и их композиций удается не только улучшить эксплуатационные свойства поверхности, но и обеспечить более благоприятные условия ее работы в контакте с другой деталью.

Как следует из табл. 3, широкая область применения ЭИЛ обеспечивается электрическими режимами с энергией импульсов от 0,05 до 10 Дж. Указанный диапазон режимов позволяет по обычной технологии наносить покрытия толщиной до 1–1,5 мм (по наиболее выступающим частям). Вид-

но, что решение разных задач с помощью электроискровых покрытий требует применения своего диапазона режимов.

Таблица 3. Технологические особенности электроискровой обработки различных объектов из сталей и сплавов на основе железа

Условный № классов объектов (согл. табл.2)	Рациональные материалы электродов	Энергия импульсов, Дж	Удельное время обработки, мин/см ²	Толщина нанесенного слоя покрытия, мкм	Последующая обработка (варианты)
I – Поверхности, контактирующие с металлами					
I – мало-нагруженные ($p < 0,2\sigma_s$)	<i>Наружные поверхности вращения стальных деталей – упрочнение новых (У)</i>				
	Твердые сплавы + Cu (Pb, Sn), графиты **, легированные и инструментальные стали (65Г, ШХ15, Р6М5 и др.), Мо, Cr *	0,1–0,4	0,8–2,0	30–100	ППД (алмазное выглаживание, обкатка роликом или шариком); шлифовка; доводка притиром
	<i>То же – восстановление изношенных поверхностей (В)</i>				
	Твердые сплавы + Cu (Pb, Sn), легированные и инструментальные стали (65Г, ШХ15, Р6М5 и др.), Cr, FeCr *	0,1–1,2	0,5–2,0	30–200	ППД (или шлифовка) + доводка притиранием по сопряженной детали
	<i>Внутренние поверхности вращения стальных и чугуновых деталей - У</i>				
	Графиты, Мо, Cr, Cu, твердые сплавы + Cu (Pb, Sn), FeCr *	0,1–0,4	0,8–2,0	20–80	ППД (раскатка или дорнование); развертывание; хонингование
<i>То же – В</i>					
	Cr, FeCr, твердые сплавы или легированные и инструментальные стали + Cu (Pb, Sn) *	0,3–1,2	0,5–1,5	20–150	ППД (развертывание или хонингование) + доводка притиранием по сопряженной детали
II – средне-нагруженные ($0,2\sigma_s < p < 0,5\sigma_s$)	<i>Наружные поверхности вращения стальных деталей – В</i>				
	Легированные и инструментальные стали (65Г, ШХ15, Р6М5 и др.) или твердые сплавы + Cu	0,1–2,5	0,4–2,0	30–300	Без обработки; ППД; шлифование
	<i>Внутренние поверхности вращения стальных и чугуновых деталей - В</i>				
	Cu, твердые сплавы или чугуны + Cu	0,1–2,5	0,4–2,0	30–250	Без обработки; калибрование
III – высоко-нагруженные ($p \gg 0,5\sigma_s$)	<i>Металлообработка: чистовое резание, тонколистовая штамповка, холодное прессование – У</i>				
	Графиты, твердые сплавы (типа ВК, ТК, ТТК,	0,05–0,2	1,7–3,0	10–30	Без обработки; доводка алмазным инструментом

	СТИМ), медь				
	<i>Металлообработка: черновое резание, толстолистовая штамповка, прокатка - У</i>				
	Графиты, твердые сплавы, в т.ч. + медь	0,3–1,5	0,5–1,5	50–150	Без обработки; обработка ЭИЛ на более мягком режиме
	<i>Металлообработка: горячая штамповка (облой) – У</i>				
	<i>Легкозаполняемые участки гравюры, в т.ч. облойный мостик</i>				
	Твердые сплавы	0,3–3,0	0,3–1,5	50–250	Без обработки
	<i>Труднозаполняемые участки гравюры</i>				
	Графиты	0,1–0,3	1,5–2,0	10–20	Без обработки
IV – теплонагруженные	<i>Металлообработка: литейная оснастка – У</i>				
	Жаростойкие сплавы на основе Si, Al, твердые сплавы	0,4–1,2	0,5–0,8	50–100	Без обработки
II – Поверхности, контактирующие с неметаллическими материалами					
V	<i>Поверхности, контактирующие с абразивной средой – У</i>				
	<i>а) безразмерная обработка</i>				
	Твердые сплавы	1,2–8,0	0,2–0,5	200–1000	Без обработки
	<i>б) точноразмерная обработка (пресс-формы)</i>				
	Твердые сплавы, графиты	0,4–1,2	0,5–0,8	50–200	Без обработки; обработка ЭИЛ на более мягком режиме
VI	<i>Поверхности, контактирующие с неметаллами растительного, животного и искусственного происхождения - У</i>				
	<i>а) трение скольжения</i>				
	Графиты; твердые сплавы + медь	0,05–0,4	0,8–3,0	10–50	ППД; абразивная доводка
	<i>б) обработка резанием</i>				
	Твердые сплавы, графиты	0,1–0,4	0,8–2,0	30–100	Без обработки
	<i>в) обработка давлением: пресс-формы для пластмасс, резины</i>				
	Твердые сплавы, графиты	0,1–0,4	0,8–2,0	30–100	Доводка алмазным инструментом
III – Поверхности, контактирующие с газами и жидкостями					
VII	<i>Поверхности деталей, находящиеся под воздействием агрессивных жидкостей - У</i>				
	Al, Ni, Cr, Mo, FeCr, FeV, сплав Т15К6	0,4–6,0	0,1–0,8	50–500	Без обработки
VIII	<i>Поверхности деталей, находящиеся под воздействием агрессивных газов, в т.ч. при повышенных температурах и наличии твердых частиц - У</i>				
	Сплавы типа ВЖЛ, твердые сплавы, стеллит	0,4–1,2	0,5–0,8	50–200	Без обработки

Условные обозначения: У – упрочнение; В – восстановление.

*При обработке поверхностей соединений трения скольжения и рабочих поверхностей инструментов металлообработки необходимо подбором электродных материалов обеспечить различие покрытий (поверхностных слоев) по химическому составу и физико-механическим свойствам относительно материала контртела.

*** При обработке графитом на мягких электрических режимах размер детали не изменяется.*

Примечание. Указанные значения технологических параметров и толщины нанесенного слоя покрытий реализованы при использовании установок типа «ЭФИ», «Элитрон», «БИГ», «Вестрон», «Алиер».

Указанное касается работы в ручном режиме одним электродом. Механизированная многоэлектродная обработка ЭИЛ требует применения более мощных электрических режимов.

Приведенные в табл. 3 значения удельного времени электроискровой обработки соответствуют отмеченным электрическим режимам. Для мягких режимов оно должно быть не менее 3 мин/см², для жестких – 0,1–0,2 мин/см².

Важным элементом технологии упрочняющей или восстанавливающей электроискровой обработки является последующее воздействие на обработанную поверхность. В ряде технологий (см. табл. 3) такая обработка не требуется. В то же время, когда предъявляются повышенные требования к обработанной поверхности в отношении точности размера, качества поверхности, напряженного состояния, выполняются по назначению различные виды дополнительной обработки: шлифование, доводка алмазным инструментом, поверхностно-пластическое деформирование (алмазное выглаживание, обкатка или раскатка, хонингование, притирка по сопряженной детали, вторичная обработка ЭИЛ на более мягком электрическом режиме или комбинация этих видов обработки). Обычно при этом удаляется 30–70% толщины нанесенного слоя. В результате высота микронеровностей контактных участков обработанной ЭИЛ поверхности снижается от исходной Rz16–320 до Ra1,25–6,3 мкм, контактная сплошность поверхности повышается в несколько раз.

В заключение отметим, что реализация указанных основных принципов увеличения износостойкости и ресурса эффективна при соразмерности толщины упрочняющих и защитных покрытий с величиной критического износа объектов электроискровой обработки; увеличение ресурса осуществляется также повторным нанесением таких покрытий, а также многослойных и комбинированных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов Г.П.* Технология электроискрового упрочнения инструмента и деталей машин. М.: Машгиз, 1961. 302 с.
2. *Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М.* Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
3. *Верхотуров А.Д., Муха И.М.* Технология электроискрового легирования металлических поверхностей. Киев: Техника, 1982. 182 с.
4. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика) /МГУ им. Н.П.Огарева и др.; Ф.Х. Бурумкулов, П.П. Лезин, П.В. Сенин, В.И. Иванов, С.А. Величко, П.А. Ионов. Саранск: тип. «Красный Октябрь», 2003. 504 с.
5. *Иванов В.И.* Повышение ресурса разделительных штампов путем упрочнения и восстановления их электроискровым способом: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саранск, 2000. 18 с.

Поступила 10.03.10

Summary

Based on analysis of operating conditions and the predominant wear a wide range of tools and components proposed a classification of hardened elektrois-blood by objects and describe methodological and technological features to processing to increase their wear resistance and lifetime.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФИТА В ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинёв, MD- 2028, Республика Молдова, mihalek@yandex.ru*

В настоящей работе рассмотрены возможности использования графита как электродного материала для электроискрового легирования (ЭИЛ) для улучшения различных физико-механических свойств поверхностей деталей различного назначения.

Выбор графита в качестве электродного материала обоснован рядом его достоинств. Известно, что графит в свободном состоянии является прекрасным твердосмазочным материалом, а в связанном, в виде карбидов, – твердой износостойкой фазой, довольно устойчивой ко многим агрессивным средам. В ряде случаев требуется одновременное сочетание этих свойств графита. Однако сложность выполнения таких требований заключается в том, что формирование по $V=10^4-10^5$ град/сек, образующихся при каждом единичном импульсе ЭИЛ [1]. Такая высокая скорость охлаждения приводит к формированию фазового состава по метастабильной диаграмме с образованием карбидов и других метастабильных фаз. Графит в свободном виде в этом случае не выделяется.

В настоящей работе рассматриваются некоторые способы получения в поверхностном слое детали свободного графита методом ЭИЛ и его использование для повышения эксплуатационных характеристик деталей из стали, титановых и медных сплавов.

Методика проведения исследований

Исходными материалами служили сталь 40X и титановый сплав ВТ20, широко используемые для изготовления деталей узлов трения. Изготовленные из этих материалов образцы для рентгенофазовых и металлографических исследований, а также ролики для испытаний на изнашивание подвергали электроискровой обработке на установке «Элитрон-22» при энергиях разряда $W_{и} = 0,1-0,72$ Дж. Время обработки 1 см^2 легируемой поверхности составляло 1–2 мин.

Для получения свободного графита в поверхностном слое образцов были применены новые технологические способы ЭИЛ, основанные на влиянии различных легирующих добавок на выделение из железоуглеродистых расплавов несвязанного графита.

Первый способ представляет собой легирование поверхностных слоев железоуглеродистых сплавов графитизирующими материалами: ферросилицием, силикокальцием, алюминием. Эти вещества, введенные в микрорасплав, образуют с углеродом соединения, которые служат центрами кристаллизации графита и препятствуют образованию карбидов. Кроме этого, они способствуют измельчению графитовых включений и тем самым повышают прочность формируемого слоя. Второй прием основан на уменьшении растворимости графита в сплавах на основе железа и титана при введении в расплав таких элементов, как медь, олово, серебро, значительно снижающих межфазную активность [2], что препятствует образованию карбидов. При этом, учитывая высокую скорость охлаждения и кристаллизации микрорасплавов при ЭИЛ, можно сохранить графит в нерастворенном состоянии и воспрепятствовать образованию карбидов. Для осуществления этих способов использовали как электроды, так и порошки, вводимые в поверхностный слой образцов контактно-порошковым методом.

Электроискровую обработку титанового сплава и стали проводили двумя способами: традиционным с помощью графитового электрода и контактно-порошковым [3] с использованием компактных электродов и порошков (табл. 1 и 2).

С целью получения одинаковой шероховатости поверхностей роликов, обработанных по разным режимам ЭИЛ, их подвергали последующей поверхностно-пластической деформации (ППД) путем обкатки стальным шариком диаметром 16 мм под нагрузкой $P_{ППД}$. Для образцов из стали 40X $P_{ППД} = 700$ Н, а из сплава ВТ20 $P_{ППД} = 400$ Н.

Таблица 1. Режимы обработки и результаты испытаний на изнашивание образцов из стали 40X после электроискрового легирования

Образец	Материал электрода		$W_{и}$, Дж	$K_{тр}$	$\Delta t \cdot 10^6$, кг
	компактного	порошкового			
1 (без покрытия)	-	-	-	0,04	3,9
2	Графит МПГ-6	-	0,43	0,04	3,2
3	Медь М1-0	Графит ЛГ-2+ +Ферросилиций ФС-75	0,36	0,03	2,6
4	Медь М1-0	-	0,43	0,02	2,1
5	Модификатор ЖКМК-3Р	Графит ЛГ-2+ +медь М1-0	0,43	0,02	0,5

Обозначения: $W_{и}$ – энергия разряда; $K_{тр}$ – коэффициент трения; Δt – износ.

Примечания. 1. ЖКМК-3Р – модификатор на основе кремния, содержащий 0,49% Si, 10,1% Ca, 10% Mg, 10% PЗМ, остальное – Fe. 2. Испытания на износ проводили в условиях граничного трения.

Испытание на изнашивание осуществляли на машине трения модели СМТ-1 по схеме ролик-колодка при сухом и граничном трении. Последнее осуществлялось при подаче в зону трения индустриального масла И-20 со скоростью 2–3 капли в минуту. Нагрузка на пару трения при граничном трении равнялась 7 МПа, при сухом трении – 3 МПа. Площадь фактического контакта составляла 1 см² при линейной скорости скольжения 1,3 м/с и пути трения при каждом испытании 14,04 · 10⁴ м. После периода приработки и испытаний ролик и колодку взвешивали на аналитических весах АДВ-200. Ошибка измерения ±0,0005 г. При испытании стальных роликов колодки изготовляли из серого чугуна СЧ21, титановых – из закаленной стали 45. Титановые образцы подвергали испытаниям в условиях как граничного, так и сухого трения скольжения. Сравнивали износостойкость поверхностных слоев, содержащих только карбидную фазу, а также композицию из карбидов и графита.

Режимы обработки и результаты испытаний на изнашивание образцов из стали 40X приведены в табл. 1, титановых образцов – в табл. 2. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре «ДРОН-3». Съёмку стальных образцов проводили в кобальтовом K_{α} -излучении, а титановых – в медном K_{α} -излучении.

Таблица 2. Режимы обработки и результаты испытаний на изнашивание образцов из стали титанового сплава ВТ-20 после электроискрового легирования

Образец	Материал электрода		$W_{и}$, Дж	$K_{тр}$	$\Delta t \cdot 10^6$, кг
	компактного	порошкового			
1	Графит ЭГ-2	-	0,32	0,057 / 0,05	2,6 / 0,4
2	- " -	-	0,36	0,036 / 0,05	0,86 / 0,2
3	- " -	-	0,43	0,032 / 0,05	1,27 / 0,7
4	- " -	-	0,58	0,038 / 0,05	2,0 / 1,46
5	Графит ЭГ-2	Графит ЛГ-2 + +медь М1-0	0,32	0,021 / 0,05	0,51 / 6,2
6	- " -	- " -	0,36	0,020 / 0,05	0,43 / 6,4
7	- " -	- " -	0,43	0,022 / 0,05	0,54 / 6,1
8	- " -	- " -	0,58	0,022 / 0,05	0,56 / 6,5

Примечание: В числителе даны результаты испытаний на изнашивание в условиях граничного трения, в знаменателе – сухого трения.

В качестве электродных материалов для ЭИЛ образцов из меди использовались алюминий марки А95 и графит марки МПГ6. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на установке «ДРОН-2». Испытание покрытий на износ проводили при граничном трении по схеме ролик-колодка с нагрузкой 400 Н/см² и сухом трении с нагрузкой 300 Н/см². Ролики были изготовлены из меди М-1, колодка – из закаленной стали 45.

Исследование коррозионной стойкости электроискровых покрытий осуществляли в трех средах: а) в 5%-ном растворе NaCl, имитирующем морскую среду; б) в 0,05М растворе Na₂SO₄ – промышленная среда; в) 20 %-ный раствор H₂SO₄ – кислая среда.

Оценку коррозионных разрушений проводили по изменению внешнего вида (ГОСТ 9.076–77), гравиметрическому определению скорости коррозии (ГОСТ 17332-71), атомно-абсорбционной спектроскопии коррозионных сред и рентгенофазовому анализу исследуемого покрытия как до, так и после проведения коррозионных испытаний.

Результаты исследований и их обсуждение

Ранее нами было показано [4], что при проведении ЭИЛ с использованием графитового электрода в поверхностном слое образцов из технического железа образуются карбиды; свободного графита практически нет. В случае введения графита в зону ЭИЛ в виде порошка совместно с модифицирующими добавками в поверхностном слое образуется значительное количество свободного графита. При оптимальных условиях его содержание достигает 10–20% в слое толщиной 15 мкм. Это должно создавать благоприятные условия для длительного присутствия графита (как твердой смазки) на поверхности трения образцов.

Рентгенофазовый анализ показал, что зависимость соотношения фаз в покрытиях на стали 40Х от материалов электродов и режимов ЭИЛ такая же, как при обработке чистого железа. Установлено, что хром, содержащийся в стали 40Х в количестве до 1,1%, практически не влияет на процесс графитизации поверхностного слоя образцов.

Методики получения свободного графита в поверхностном слое титановых сплавов и материалов на основе железа аналогичны. Однако для титана кремний в качестве модификатора неприемлем, так как практически в нем не растворяется. Использование меди в качестве модификатора дало положительные результаты. После ЭИЛ контактно-порошковым методом, при котором использовались графитовый электрод и порошковая мелкодисперсная смесь графита и меди, в поверхностном слое образцов из сплава ВТ20 наблюдалось наиболее высокое содержание свободного графита. Оценка интенсивности линий графита на дифрактограммах показала (рис. 1), что его наибольшее количество (массовая доля ~ 16%) образуется после ЭИЛ при $W_{и} = 0,43$ Дж. При ЭИЛ по этому режиму формируется и наибольшее количество карбида титана. При обработке титановых образцов только компактными графитовыми электродами при всех режимах ЭИЛ в поверхностном слое образуются в основном карбид титана TiC и незначительное количество свободного графита (рис. 1). Количество карбида TiC с увеличением энергии разряда растет, а при $W_{и} = 0,43$ Дж стабилизируется. Свободный титан в поверхностном слое отсутствует, а если и есть, то в незначительном количестве, его линии на дифрактограммах находятся на уровне фона.

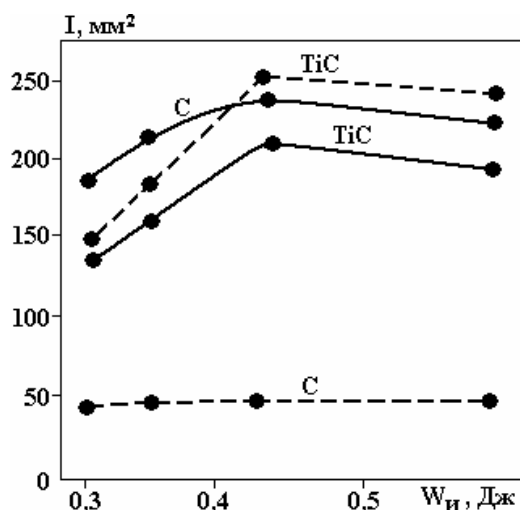


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий графита и карбида титана TiC от энергии разряда при электроискровом легировании сплава ВТ20 контактно-порошковым методом (сплошные линии) и контактным методом (штриховые линии)

Оценивая результаты рентгеноструктурного анализа (табл. 3), можно отметить, что наибольшая плотность дефектов (β) сформировалась при рабочем токе обработки, равном 1,76 А, то есть при $W_{и} = 0,36$ Дж, при которой формируется и наиболее благоприятная с позиции износостойкости субструктура [7].

Расчет макронапряжений поверхностного слоя после ЭИЛ показал, что во всех случаях сформировались сжимающие напряжения (табл. 3), что положительно влияет на прочностные характеристики покрытия.

Таблица 3. Значение физического уширения β_{220} и величины макронапряжений $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ по HKL220

№ обр.	Материал электрода	Энергия разряда $W_{и}$, Дж	β_{220} , град.	$\varepsilon_1 + \varepsilon_2$, кг/мм ²
1	ЭГ-2 (компактн.)	0,32	0,14	- 156 ± 25
2	- " -	0,36	0,18	- 176 ± 25
3	- " -	0,43	0,16	- 161 ± 25
4	- " -	0,58	0,11	- 156 ± 25
5	ЭГ-2 + порошок графита ЛГ-2 и меди М1-0	0,36	0,17	- 146 ± 25

Испытания на изнашивание образцов из стали 40Х проводили после ЭИЛ с $W_{и} = 0,43$ Дж, при котором в поверхностном слое чистого железа формируются наибольшее количество свободного графита и оптимальная с позиций износостойкости субструктура [4, 5]. Можно считать, что и для стали 40Х этот режим будет близким к оптимальному.

Установлено (см. табл. 1), что после ЭИЛ износостойкость стальных образцов возрастает, при этом формирование свободного графита в поверхностном слое способствует более существенному повышению износостойкости и снижению коэффициента трения, чем при образовании одних только карбидов. Наиболее высокие результаты получены при ЭИЛ модификатором ЖКМК-3Р совместно с порошком графита и меди (образец 5).

Показано (табл. 2), что при испытаниях на изнашивание титановых роликов без электроискровых покрытий происходят их схватывание и задиры еще на стадии приработки. Наиболее высокая износостойкость при граничном трении наблюдалась при сочетании карбидной и графитовой фаз в поверхностном слое образцов. В случае сухого трения графитовая фаза, наоборот, ухудшает износостойкость, что можно объяснить утратой смазочной способности графита при таких условиях [6]. Результаты испытаний показали (табл. 2), что наиболее высокая износостойкость наблюдается при ЭИЛ с энергией разрядов 0,36 Дж, для которой характерны оптимальные с позиций износостойкости параметры субструктуры формирующегося слоя [7].

Таким образом, был разработан способ формирования существенного количества свободного графита в тонком поверхностном слое (10–20 мкм) деталей из сталей и титановых сплавов методом ЭИЛ, отличающийся тем, что это формирование осуществляется контактно-порошковым методом, когда в зону обработки дополнительно подается порошковая смесь из графита и модификаторов. При этом содержание свободного графита достигало в сталях 10–20% мас. И в титане – до 16% масс. Износостойкость при испытаниях в условиях граничного трения образцов из стали 40Х и титанового сплава ВТ-20 по разработанному методу повысилась по сравнению с необработанными в 7–8 раз. В случае сухого трения свободный графит в поверхностном слое титана ухудшает износостойкость. Формирование же карбидной сетки TiC предотвращает схватывание пары трения и повышает износостойкость. При этом максимальные результаты получились при $W_{и} = 0,36$ Дж.

Использование процесса ЭИЛ для повышения износостойкости поверхностей трения часто ведет к ухудшению шероховатости, которая согласно практическим данным, в зависимости от условий трения, должна быть в пределах $Ra = 3 \div 0,32$ мкм [8]. При этом существует ряд деталей, поверхности трения которых из-за конструктивных особенностей не всегда возможно довести до требуемой шероховатости апробированными методами: ППД, шлифованием и т.п.

В связи с этим исследовали возможности ЭИЛ графитом для уменьшения шероховатости поверхностей, сформированных предварительной электроискровой обработкой другими электродными материалами. Использование графитовых электродов для этих целей обосновывалось их очень большим электрическим сопротивлением, на 2–3 порядка большим, чем у многих металлов, и в связи с этим их быстрым разогревом в процессе ЭИЛ и сохранением в твердом состоянии до 4000°C (которая выше температуры плавления любого металла). Это должно вести к оплавлению гребешков шероховатости и формированию более плавного рельефа. Для исследования были выбраны материалы первичных электродов: медь и серебро (как представители металлов, не растворяющих в себе углерод и не образующих с ним карбиды), никель и титан (представители металлов, образующих с углеродом прочные химические соединения).

Материалом подложки (катода) служили образцы из стали 45 нормализованной. ЭИЛ осуществляли на установке «Электрон-22» в диапазоне энергий разряда 0,2–0,4 Дж и при удельном времени обработки 1 см²/мин. Шероховатость электроискровых покрытий определялась на профилографе – профилометре мод. 252.

Полученные результаты ЭИЛ первичными электродами (рис. 2, кривые 1, 3, 5, 7) показали, что по мере возрастания шероховатости покрытий материалы электродов расположились в следующей последовательности: Cu, Ti, Ag, Ni. После последующей ЭИЛ покрытий графитом ряд шероховатостей по мере возрастания несколько изменился: Cu, Ag, Ti, Ni (рис. 2, кривые 2, 4, 6, 8). Такой результат можно объяснить тем, что при обработке Ti и Ni образуются тугоплавкие карбиды, которые в меньшей степени, чем сплавы и растворы (Cu, Ag), поддаются эрозии и сглаживанию шероховатой поверхности.

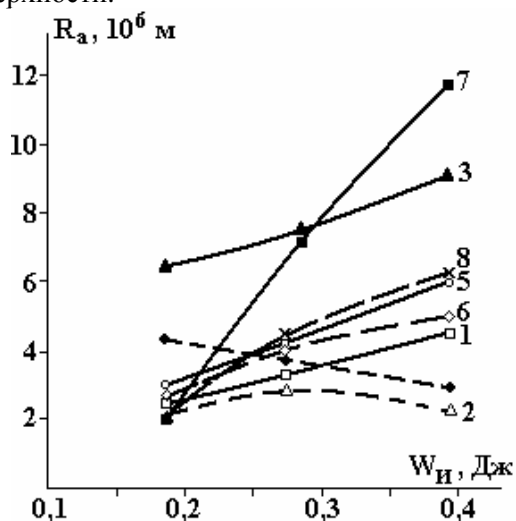


Рис. 2. Зависимость шероховатости поверхности после ЭИЛ чистыми металлами и последующей графитизацией. Материал анода: 1 – Cu; 2 – Cu + графит; 3 – Ag; 4 – Ag + графит; 5 – Ti; 6 – Ti + графит; 7 – никель; 8 – Ni + графит. Катод – сталь 45

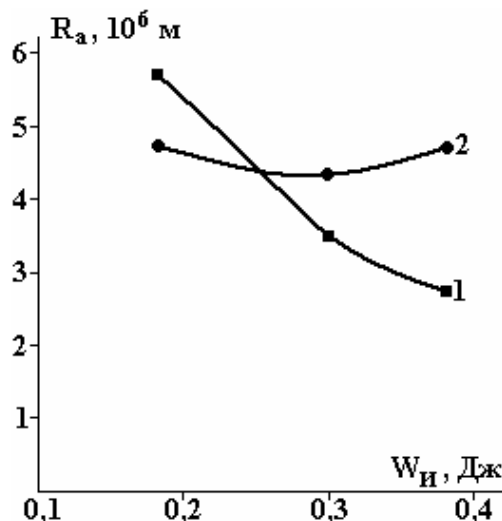


Рис. 3. Зависимость шероховатости поверхности электроискрового покрытия (1) серебром и (2) титаном от энергии разряда при последующем ЭИЛ графитом. Предварительное ЭИЛ Ag (1) и Ti (2) при $W_u - const = 0,24$ Дж

Благодаря такому обоснованию понятны и результаты другого эксперимента, в котором была постоянной энергия разрядов при ЭИЛ первичными электродами из Ag и Ti и изменялась энергия при ЭИЛ графитом. В этом случае шероховатость покрытия титаном с увеличением энергии растет (рис. 3), а при ЭИЛ серебром падает, во всех случаях оставаясь ниже, чем при ЭИЛ одними электродами из Ag и Ti.

Таким образом, результаты исследований показали возможность улучшить шероховатость электроискровых покрытий при последующей их обработке ЭИЛ графитовым электродом и тем самым в ряде случаев формировать рельеф поверхности, пригодный с точки зрения трибологии [8]. Кроме того, показано, что наиболее эффективное влияние на шероховатость покрытий оказывает ЭИЛ графитом, если предварительная обработка осуществлялась электродами из металлов, не образующих химических соединений с углеродом.

Материалы на основе меди, благодаря высокой пластичности, электропроводности, антифрикционным свойствам, нашли широкое применение для изготовления деталей, работающих в парах трения, как в электротехнике, так и в машиностроении в узлах трения машин и механизмов. Однако в ряде случаев медь должна обладать также и коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах, таких как промышленная атмосфера, морская, кислая среда и т.п. Сочетания же многих этих свойств можно добиться некоторыми методами поверхностной обработки, среди которых наиболее эффективным и простым является метод электроискрового легирования, сочетающий в себе процессы поверхностного легирования и термопластического упрочнения.

В связи с тем, что медь и однородные медные сплавы не поддаются существенному упрочнению под воздействием только деформационных факторов (максимальная плотность дислокаций после термопластического эффекта при ЭИЛ или ППД не превышала плотность дислокации 10^{14} м⁻² [7], что далеко до предельного упрочнения, характеризуемого $\rho = 10^{15-16}$ м⁻² [9]), был выбран путь формирования вторичных упрочняющих фаз методом ЭИЛ. В этом случае повышение прочности осуществлялось за счет упругого взаимодействия между движущимися дислокациями и локальными искажениями

ми, вызванными этими вторичными фазами, уменьшением энергии дефектов упаковки (γ) сформированного слоя, что способствовало подавлению динамического возврата при термопластической деформации, сопровождающей ЭИЛ.

Поэтому в качестве материала электрода, образующего при ЭИЛ вторичные фазы, был выбран алюминий. С одной стороны, этот металл образует с медью ряд интерметаллидов, способствующих повышению износостойкости и коррозионной стойкости меди [10]. С другой стороны, у меди и алюминия близкие коэффициенты электропроводности, что существенно для деталей электротехнической промышленности. Для уменьшения шероховатости и коэффициента трения поверхностного слоя, образуемого алюминиевым электродом, последующее ЭИЛ проводили графитом.

Задачами проведенной работы являлись исследование и определение фазового состава и структуры поверхностного слоя медных деталей, обеспечивающих их повышенную износ- и коррозионную стойкость в ряде химических сред.

Результаты рентгенофазовых исследований показали, что при всех режимах ЭИЛ после обработки алюминиевым электродом в поверхностном слое, кроме меди, обнаруживаются в основном фазы CuAl_2 , $\text{Cu}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$ [11].

После последующего ЭИЛ графитом в пограничном слое образуется еще и существенное количество свободного графита и незначительное карбида алюминия Al_4C_3 [11]. Сформированная многофазная структура обеспечила повышение микротвердости упрочненного слоя. Если микротвердость необработанной меди была только лишь $H_{\mu} = 790$ МПа, то после ЭИЛ алюминиевым электродом микротвердость $H_{\mu} = 6000$ МПа. Однако шероховатость поверхности медных образцов после этого ухудшилась, достигнув $R_a = 5,8 \cdot 10^{-6}$ м, что нежелательно для условий трения. После же последующего ЭИЛ графитовым электродом шероховатость поверхности существенно уменьшилась и составила $R_a = 2,4 \cdot 10^{-6}$ м, что вполне приемлемо для многих пар трения. Микротвердость тоже несколько понизилась, достигнув величины $H_{\mu} = 5000$ МПа, которая также заметно выше первоначальной микротвердости меди.

Испытания сформированных покрытий на износ показали (табл. 4), что при граничном трении наибольшей износостойкостью обладало комплексное покрытие, полученное последовательной обработкой алюминиевым и графитовым электродами. При сухом трении лучшую износостойкость показало покрытие, сформированное лишь алюминиевым электродом.

Результаты коррозионных испытаний в виде кинетических кривых представляют собой зависимость парциальной скорости растворения Cu и Al из поверхностного слоя исследуемых покрытий в агрессивных средах от продолжительности этих испытаний [11]. Анализ результатов показал, что при испытаниях в 0,05М растворе Na_2SO_4 , соответствующем промышленной среде, при ЭИЛ алюминиевым и графитовым электродами медь не переходит в коррозионную среду в течение всей продолжительности испытаний. Эффективность защиты Cu в 0,05М растворе Na_2SO_4 достигает 100%. Парциальная скорость растворения Al из поверхностного слоя меди, легированной Al, возрастает с увеличением продолжительности испытаний, в случае же последующего легирования графитом растворение алюминия снижается до полного его прекращения.

Таблица 4. Режимы ЭИЛ и результаты испытаний на износ электронных покрытий на меди М-1

№ образца	Материал электрода	Энергия разряда ЭИЛ $W_{и}$, Дж	Удельн. время ЭИЛ $\tau \cdot 10^5$, с/м ²	Микротвердость покрытия H_{μ} , МПа	Граничное трение		Сухое трение
					коэффиц. трения	износ ролика Δm , 10^{-6} кг	износ ролика Δm , 10^{-6} кг
1	Медь М-1	0,585	1	2500	0,06	69,4	5,2
2	Графит ЭГ-2	0,585	1	3500	0,03	1,1	1,6
3	Алюминий А95	0,3	1	6000	0,04	2,1	-
4	Алюминий А95	0,5	1	-	0,04	0,8	0,9
5	Алюминий А95	0,585	1	-	0,04	1,0	-
6	А95 + +Графит ЭГ-2	0,5+0,585	1+1	5000	0,03	0,2	-

Коррозионные испытания в 5%-ном растворе NaCl (имитировавшем морскую среду) показали [11], что присутствие в поверхностном слое медных деталей легирующих добавок Al или (Al + графит) приводит к значительному снижению скорости растворения в этой среде примерно на порядок – при всей продолжительности (120 часов) коррозионных испытаний.

Коррозионное разрушение поверхностного слоя меди начинается с растворения Al и фаз, в которые входит Al: CuAl_2 , $\text{Cu}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$, Al_4C_3 . После растворения этих фаз в поверхностном слое остаются лишь Cu, C, Cu_2O .

Коррозионные испытания в 20%-ном растворе H_2SO_4 (имитирующем кислую среду) показали [11], что на начальной стадии испытаний (8 часов) легирование Al и Al+C существенно снижает скорость растворения меди, примерно в 400 раз. Однако со временем ЭИЛ алюминием снижает скорость коррозии меди в 20 раз (при $\tau = 24$ часа) и в 2 раза (при $\tau = 120$ часов). ЭИЛ же меди алюминием и графитом приводит со временем к увеличению скорости растворения меди (что связано, по-видимому, с присутствием в поверхностном слое фаз Al_4C_3 и графита) и неэффективности применения такого покрытия на медных деталях, предназначенных для работы в кислых средах.

Сравнительно новая область использования графита в качестве электродного материала ЭИЛ – это формирование с его помощью малорастворимого поверхностного слоя на анодах катодного метода защиты подземных металлических коммуникаций от коррозии [12]. Актуальность создания малорастворимых анодов обусловлена тем, что при широком внедрении станций катодной защиты они имеют ограниченный срок службы в основном из-за сравнительно высокой скорости растворения анодов в результате электрохимического процесса между анодом и защищаемыми коммуникациями.

В результате проведенных исследований был предложен способ, основанный на формировании методом ЭИЛ малорастворимого поверхностного слоя анода в виде гетерогенной смеси титано-никелевых интерметаллидов, графита и карбидов. Формирование в поверхностном слое анодов титано-никелевых интерметаллидов обеспечило прохождение электрических процессов в основном за счет выделения газов (кислорода) из воды и растворов, присутствующих в почве, а не за счет собственного растворения [13]. Введение дополнительных фаз графита и карбидов обеспечило формирование ультрадисперсной структуры, представляющей собой квазиравновесную систему, поверхностная энергия которой близка к нулю, что обеспечивает еще более высокую коррозионную стойкость анода и более низкое поверхностное сопротивление. Коррозионные испытания, проведенные в ячейке с землей (pH = 7,5–7,85) при 25°C и относительной влажности 40–50%, плотности анодного тока 10 mA/cm^2 , в течение 5 часов, показали (табл. 5), что наиболее высокая коррозионная стойкость и низкое сопротивление между анодом и катодом наблюдались у анода с электроискровым покрытием из смеси титано-никелевых интерметаллидов, карбидов и графита. При этом скорость коррозии уменьшилась по сравнению со стальным анодом на два порядка, а электросопротивление – в 3 раза.

Таблица 5. Сравнительные характеристики анодных материалов

№ образца	Материал анода	Ток, мА	Напряжение, В	Плотность тока, mA/cm^2	Коррозионные потери анода, kg/m^2 в год	Сопротивление между анодом и катодом, 10^{-2} Ом
1	Сталь 10	60	10,5	10	711,6	1,6
2	Титан	45	17	10	438	4
3	Ti_2Ni	45	22	10	50,55	5
4	$\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{C}$	40	4	10	4,6	1

Заклучение

Полученные результаты представили широкий диапазон возможностей графита в формировании различных физико-механических свойств поверхностей деталей методом ЭИЛ.

1. Определены условия получения свободного графита повышенного процентного содержания в поверхностных слоях деталей из стали и титана. Установлено, что износостойкость таких покрытий на стали и титане повышается при граничном трении в 7–8 раз.

2. Электроискровая обработка графитом предварительно обработанных поверхностей этим же методом, но другими материалами позволяет уменьшить шероховатость покрытий в 1,5–3 раза.

3. Формирование в поверхностном слое меди интерметаллидных медно-алюминиевых фаз в сочетании со свободным графитом и карбидами дало значительное повышение коррозионной стойко-

сти меди в промышленной и морской среде, а также повышение износостойкости при сухом трении почти на порядок, а при граничном трении – на два порядка.

4. Формирование в поверхностном слое анода катодной защиты титано-никелевых интерметаллидов в сочетании с фазами графита и карбидов повышает его коррозионную стойкость в грунтах по сравнению со стальными анодами на два порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штинца, 1985, 196 с.
2. Фёдоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978, 142 с.
3. А.с. 113 403 СССР Способ нанесения покрытий и устройство для его осуществления /Бюллетень изобретений и открытий, 1985, №15.
4. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е., Иванов А.Н. и др. Превращение в поверхностных слоях сплавов железа при электроискровом легировании графитом // Электронная обработка материалов. 1986. № 4. С. 23–27.
5. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е., Рапопорт Л.С. Влияние режимов электроискрового легирования на структуру и износостойкость железа // Электронная обработка материалов. 1988. № 4. С. 10–13.
6. Васильев Ю.Н. Природа смазочной способности графита // Трение и износ. 1983. Т. IV. № 3. С. 483–492.
7. Михайлюк А.И. Влияние электроискрового легирования металлических поверхностей на их износостойкость. Автореферат дисс.канд.техн.наук. Москва, 1990, 16 с.
8. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. Киев: Техника, 1970. 395 с.
9. Гиндин Н.А., Аксенов Б.К. К вопросу о зависимости прочности при растяжении от количества дефектов кристаллической структуры // ФММ. 1997. Т. 44. Вып. 4. С. 864–871.
10. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1. М.: Изд. физ.-мат. литер., 1959. 755 с.
11. Михайлюк А.И., Ревенко В.Г., Натаров Н.Н. Повышение износо- и коррозионной стойкости меди методом электроискрового легирования // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 1. С. 101–106.
12. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л., Химия, 1967. 709 с.
13. Гитлевич А.Е., Михайлюк А.И., Андреева Л.Н., Бабанова Ж.И. Формирование поверхностного слоя малорастворимых анодов катодной защиты от электрохимической коррозии / Conferința internațională “Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare.” Vol.3, Chișinău, 1999, p.85–88.

Поступила 04.05.10

Summary

The results are presented of the studies of the use of graphite as an anode of electrospark alloying with the view of forming coatings at the surface of the pieces of steel, titanium and cuprum alloys with high wear resistance, antifricition, and resistance to corrosion.

Ф.П. Гросу, М.К. Болога

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕКЦИИ

**Государственный аграрный университет Молдовы,*

ул. Мирчешть, 44, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова, f.grosu@mail.ru

***Институт прикладной физики АНМ,*

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md

Введение. Развитие электрогидродинамики (ЭГД) [1] на современном этапе в значительной степени связано с поисками ее практических приложений, из которых выделяются интенсификация процессов теплообмена и управление ими с помощью электрических полей. Возникающие при этом электроконвективные явления [2] могут значительно повысить коэффициент теплоотдачи [3]. Этот прикладной аспект ЭГД рассмотрен в [4] и связан с электроконвективным молярным переносом тепла, который, однако, характерен и массе вещества, и электрическому заряду. Отсюда вытекают и другие возможности использования ЭГД явлений, в частности в целях прокачки жидкостей (ЭГД насосы) [5] или в различных ЭГД устройствах, предназначенных для автоматизации и управления разнообразными технологическими процессами [6]. А путем прокачки электрически заряженной во внешнем электрическом поле жидкости можно получить эффект генерирования электрической энергии (ЭГД генератор) [7].

Этим, однако, не исчерпываются возможности ЭГД явлений и их значимость. Они также могут наблюдаться в облаках, особенно грозových, и их целенаправленное исследование может открыть новую страницу в изучении атмосферных процессов, в частности атмосферного электричества [8, 9]. Лабораторное и компьютерное моделирование этих процессов, помимо научного значения, представляются важными и с практической точки зрения – извлечение воды и электрической энергии из окружающей среды [10].

В данной работе рассматриваются процессы о взаимном преобразовании механической и электрической энергий (ЭГД насосы, генераторы) на основе электрической конвекции. В соответствии с ее классификацией по типу неоднородностей среды [4] – термических, механических или обусловленных самим полем – речь будет идти именно о последнем случае – электроизотермической конвекции (ЭИТК, при $T = \text{const}$) [4], когда проявляются неоднородности среды по электрофизическим параметрам ($\tau = \varepsilon/\sigma$) и, следовательно, объемный заряд обусловлен полем.

1. Преобразование электрической энергии в механическую. Под воздействием внешнего электрического поля жидкость заряжается и приходит в конвективное движение. Часть электрической энергии внешнего высоковольтного источника переходит в механическую энергию движения, которая при определенных условиях может привести к насосному ЭГД эффекту.

1.1. Мощность и коэффициент полезного действия преобразования. Рассмотрим некоторые принципиальные аспекты ЭГД преобразования энергии исходя из общих энергетических соображений. Полная энергия, развиваемая электрическим полем в жидкости в единицу времени (мощность), дается выражением

$$W = \int_V \vec{j} \cdot \vec{E} dV. \quad (1)$$

Подставляя плотность тока $\vec{j} = \sigma \vec{E} + \rho \vec{v}$, где σ – удельная электропроводность, ρ – плотность объемных зарядов, получаем

$$W = \int_V \sigma E^2 dV + \int_V \rho \vec{E} \cdot \vec{v} dV. \quad (2)$$

Таким образом, полная затрачиваемая мощность расходуется на *джоулев* нагрев (первый интеграл справа) и *мощность кулоновских сил* ($f = \rho \vec{E}$, второй интеграл), которая и характеризует долю энергии поля, превращаемую в механическую. С другой стороны, легко показать, что полная мощность просто равна произведению силы тока во внешней цепи I на разность потенциалов между электродами U . Действительно,

$$W = \int \vec{j} \vec{E} dV = - \int \vec{j} \nabla \varphi dV = - \int \nabla (\vec{j} \varphi) dV = - \oint \varphi \vec{j}_s d\vec{S} = \varphi_1 \int_{S_1} j_{1n} dS - \varphi_2 \int_{S_2} j_{2n} dS = I \cdot U, \quad (3)$$

где $U = \varphi_1 - \varphi_2$ – разность потенциалов между электродами,

$$I = \int_{S_1} j_{n1} dS = \int_{S_2} j_{n2} dS, \quad (4)$$

причем интегралы берутся по поверхности электродов.

Вернемся к равенству (2), из которого следует, что в качестве характеристики кпд ЭГД преобразования электрической энергии в механическую можно принять

$$k = \kappa n \partial = \frac{W_r}{W} = \frac{W - W_4}{W} = 1 - \frac{W_4}{W}, \quad (5)$$

где

$$W_q \equiv \int \sigma E^2 dV, \quad (6)$$

$$W_r \equiv \int \rho \vec{E} \vec{v} dV = W - W_q. \quad (7)$$

В свою очередь в стационарных условиях мощность W_r электрических сил \vec{f} расходуется на преодоление сил вязкого трения W_η и сил тяжести W_g :

$$W_r = W_\eta + W_g, \quad (8)$$

где индексы указывают на характер совершаемых работ. Согласно формуле [3]

$$W_\eta = \eta \int (\nabla \times \vec{v})^2 dV. \quad (9)$$

Мощность против сил тяжести

$$W_g = \int \gamma \vec{g} \vec{v} dV. \quad (10)$$

Если движение жидкости не сопровождается изменениями ее гравитационной потенциальной энергии, что и будем предполагать, то $W_g = 0$, поэтому мерой преобразования энергии может служить величина W_η , подсчет которой требует знания распределения скоростей, что само по себе представляет сложную гидродинамическую задачу. Поэтому оценку кпд проще всего провести на основе выявления джоулевой диссипации энергии по формуле (6):

$$W_4 = \sigma \int E^2 dV = \sigma \cdot \bar{E}^2 \cdot V, \quad (11)$$

где некоторое среднее значение удельной электропроводности (по определению)

$$\bar{E}^2 = (1/V) \cdot \int E^2 dV, \quad (12)$$

σ – некоторое среднее значение *квадрата* напряженности. Представив полную локальную напряженность как

$$\vec{E} \equiv \vec{E}_e + \vec{E}_i, \quad (13)$$

где \vec{E}_e – напряженность внешнего поля такая, что

$$\nabla \vec{E}_e = 0, \quad (14)$$

\vec{E}_i – напряженность “внутреннего” поля, обусловленного объемными зарядами:

$$\nabla \vec{E}_i = \rho.$$

В соответствии с (13) для потенциала будем иметь

$$\varphi = \varphi_e + \varphi_i, \quad (15)$$

причем на поверхности электродов

$$\varphi_{is} = 0, \quad (16)$$

так как объемные заряды не меняют заданных потенциалов электродов.

С учетом (13)

$$\overline{E^2} = \overline{E_e^2} + 2\overline{\vec{E}_e \vec{E}_i} + \overline{E_i^2}. \quad (17)$$

Второе слагаемое в правой части этого равенства равно нулю. Действительно,

$$\overline{\vec{E}_e \vec{E}_i} = \frac{1}{V} \int \vec{E}_e \vec{E}_i dV = -\frac{1}{V} \int \vec{E}_e \cdot \nabla \varphi_i dV = -\frac{1}{V} \int \nabla (\vec{E}_e \varphi_i) dV = 0$$

в силу теоремы Остроградского-Гаусса и граничного условия (16). Вычислим первое слагаемое (17):

$$\sigma \cdot \overline{E_e^2 V} = \sigma \int E_e^2 dV = -\sigma \int \vec{E}_e \cdot \nabla \varphi_e dV = -\sigma \int \nabla (\vec{E}_e \varphi_e) dV = -\sigma \oint \vec{E}_{es} \varphi_{es} d\vec{S} = I_e \cdot U,$$

где I_e – сила тока, обусловленная внешним полем, то есть

$$I_e = \sigma E_{es} \cdot S, \quad (18)$$

где E_{es} – напряженность внешнего поля (при $\rho \equiv 0$) на поверхности электрода площадью S . Нахождение $\overline{E_i^2}$ не представляется возможным без знания распределения объемных зарядов.

Таким образом, из (5), (17), (18) получаем следующую формулу для кпд:

$$k = 1 - (I_e / I) - (\sigma \cdot V \cdot \overline{E_i^2} / UI). \quad (19)$$

Отсюда следует, что кпд любого ЭГД устройства, основанного на преобразовании электрической энергии в механическую, не может превысить величины

$$k < k_{max} = 1 - (I_e / I) = 1 - (\sigma \varphi_s / U). \quad (20)$$

Полный ток I можно разбить на сумму внутреннего I_i и внешнего I_e :

$$I = I_e + I_i. \quad (21)$$

Действительно, согласно (3)

$$W = -\oint \vec{j}_s \cdot \varphi_s d\vec{S} = -\oint (\vec{j}_{se} + \vec{j}_{si}) \varphi_s d\vec{S} = -\sigma \oint \vec{E}_{se} \varphi_s d\vec{S} - \sigma \oint \vec{E}_{si} \varphi_s d\vec{S} = (I_e + I_i)U$$

в соответствии с (21). С учетом (21) из (20) получим:

$$k_{max} = I_i / I. \quad (22)$$

Следовательно, максимальный кпд связан с дополнительным током, обусловленным объемным зарядом; с ростом I_i от нуля до $I_i \gg I_e$ k_{max} может увеличиваться от нуля до значений, близких к единице.

Формула (22) может быть рассмотрена и под другим углом зрения. Переходя в ней к напряженности поля у поверхности электрода, получим

$$k_{max} = (E_{is} / E_{is}) + E_{es} = 1 - (E_{es} / E_s), \quad (23)$$

где $E_s = E_{is} + E_{es}$ – суммарная напряженность. Отсюда вытекает, что кпд непосредственно определяется степенью искажения поля объемными зарядами. Видно, что малые внешние токи и большие внутренние благоприятствуют повышению кпд. Итак, в условиях, когда вопрос о зарядообразовании в диэлектрических жидкостях еще не решен, можно рекомендовать простой способ выявления способности той или иной жидкости быть посредником преобразования энергии. Для этого достаточно снять реальную вольт-амперную характеристику $I(U)$ и сопоставить ее с теоретической $I_e(U)$ (в предположении $\rho = 0$), оценить по формуле (20) кпд преобразования. При этом оценка будет тем адекватней, чем строже неравенство:

$$\overline{E_i^2} \ll \overline{E_e^2}, \quad (24)$$

Во многих задачах ЭГД это неравенство выполняется достаточно хорошо (“безындукционное приближение”), поэтому коэффициент полезного действия ЭГД устройства можно определить по формуле (20) в соответствии с приведенной рекомендацией.

1.2. Электрогидродинамический насос. Существование электроконвективного движения в жидкости при наличии достаточно сильного электрического поля еще не означает возможность прокачки жидкости. Ведь насосный эффект предполагает удаление жидкости из области электрического поля, и если она заряжена, то такое удаление будет сопровождаться силами обратного втягивания жидкости в область наличия поля, откуда она должна удаляться. Может возникнуть парадоксальная ситуация, появится возможность перекачивания диэлектрической идеальной жидкости за счет ее втягивания в поле вертикального конденсатора. Рассмотрим подробнее сказанное.

1.2.1. Насосный эффект. Представим замкнутый контур ЭГД трубопровода (рис. 1). Полная мощность сил электрического поля по всему объему трубопровода определяется интегралом

$$W_r = \int \vec{f} \vec{v} dV. \quad (25)$$

Поскольку трубопровод представляет собой замкнутый объем, то необходимым условием насосного эффекта, как и электроконвекции в целом, является $rot \vec{f} \neq 0$ хотя бы в какой-то части объема, по которой берется интеграл (25). Этой частью является межэлектродное пространство “ЭГД насос”, где, по крайней мере, $\vec{f} \neq 0$. С другой стороны, если внутри преобразователя считать движение жидкости одномерным и прямолинейным, как и вне его, то ввиду $(\vec{v} \nabla) \vec{v} = 0$ плотность сил внутри ЭГД насоса окажется градиентной, то есть $rot \vec{f} = 0$, что противоречит необходимому условию существования самого движения. Отсюда следует неизбежность существования внутри ЭГД насоса вихрей, нарушающих одномерность движения жидкости. В целях их устранения прибегают к специальным конструкциям как электродов, так и других составных частей ЭГД насосов (см. ниже).

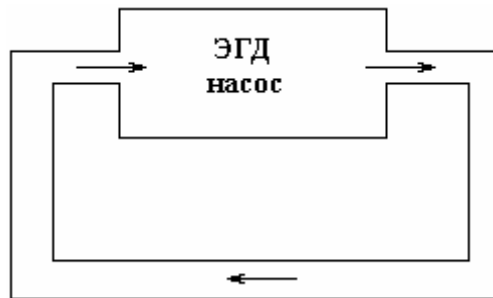


Рис. 1. Схема прокачки диэлектрической жидкости по замкнутому контуру ЭГД насоса

Итак, внутри ЭГД устройства имеется источник сил (кулоновских $\vec{f} = \rho \vec{E}$), причем $rot \vec{f} \neq 0$. Вне насоса $\vec{f} = 0$, и движение обеспечивается только градиентом давления. Следовательно, насос, как и обычный, можно охарактеризовать, помимо КПД, о котором в общих чертах говорилось в предыдущем параграфе, и перепадом давления (напором) между выходом и входом насоса: $\Delta P = P_{\text{вых}} - P_{\text{вх}}$.

Таким образом, суть работы ЭГД насоса состоит в том, что под действием вихревых сил электрического поля внутри него возникает гидродинамическое поле скоростей $\vec{v}(\vec{r}, t)$ и давления $P(\vec{r}, t)$, связанных между собой уравнениями Навье-Стокса. При асимметриях, в частности конструктивного плана, между “входом” и “выходом” ЭГД насоса давления окажутся различными ($P_{\text{вых}} > P_{\text{вх}}$), что и приведет к насосному эффекту. С теоретической точки зрения для расчета характеристик насоса необходимо знание распределения полей скоростей и давления. В частности, расход определяется формулой

$$Q = \int \vec{v} d\vec{S}. \quad (26)$$

В статическом режиме ($\vec{v} \equiv 0$) напорные характеристики могут быть найдены из общего уравнения электрогидростатики (ЭГС):

$$-\nabla P + \gamma \vec{g} + \vec{f} = 0, \quad (27)$$

и, очевидно, внутри самого насоса это равенство, как и в обычном насосе, нарушается.

Вне насоса $f = 0$, поэтому гидростатический напор будет измеряться разностью уровней жидкости в вертикальных трубках, вставленных на выходе и входе насоса, и выражаться в единицах гидростатического давления: $\Delta P = P_{\text{вых}} - P_{\text{вх}} = \gamma gh$. При гидродинамическом соединении открытых концов трубок и достаточном напоре ΔP будет происходить циркуляция жидкости по схеме рис. 1.

1.2.2. ЭГД насос на «электрическом ветре» в жидкости. Вопросы ЭГД насосов достаточно хорошо освещены в литературе [5, 7, 11–14]. Здесь в качестве примера рассмотрим прокачку жидкости (трансформаторного масла) в системе четырех электродов (рис. 2). [15]. В соответствии с экспериментальной картиной течения в системе электродов O, O_1, O_2, O_3 плоская струя от лезвия O пробивается вверх, сквозь толщу жидкости [15]. Такое движение – в резко неоднородных электрических полях, наблюдаемое не только в газах, но и в жидких диэлектриках [16], носит общее название «электрический ветер» [17]. Движущей является кулоновская сила $\vec{f} = \rho \vec{E} = \vec{j} / k$, под действием которой в области заземленных коллекторов O_1 и O_2 диаметром $d_0 = 1$ мм возникают два примерно симметричных вихря (рис. 2), препятствующие сквозному движению жидкости. В целях устранения этих вихрей и увеличения скорости прокачки предусмотрен дополнительный («вытягивающий») электрод O_3 ($\varnothing 1$ мм). При малых напряжениях вихри незначительны по размерам, а течение диффузорное радиальное через всю дугу окружности радиуса R , измеряемую центральным углом 2α . По мере развития течения, то есть увеличения напряжения, вместе со скоростью течения увеличиваются и размеры вихрей O_1, O_2 , заслоняя тем самым свободный просвет для сквозной прокачки жидкости.

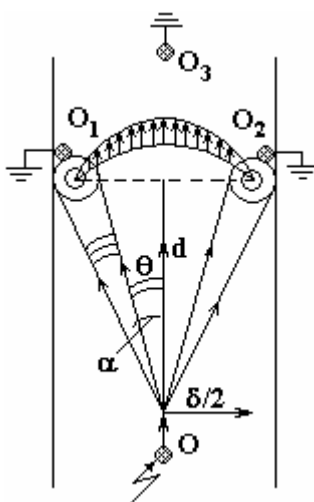


Рис. 2. Схема течения в ЭГД насосе

Таким образом, увеличение напряжения приводит к двум противоборствующим тенденциям – к увеличению расхода за счет роста скорости и одновременно уменьшению расхода из-за сокращения свободного просвета канала, измеряемого центральным углом 2θ (рис. 2). Ясно, что должен существовать максимум расхода в зависимости от напряжения и других параметров задачи. Чтобы найти его, исходим из формулы для средней скорости электрического ветра [3]:

$$\bar{v} = c \cdot (v/l) \cdot (jl^3 / k\gamma v^2)^m, \quad (28)$$

где c – некоторый коэффициент пропорциональности порядка единицы, зависящий от симплексов подобия; $l=d_0$ – характерный размер течения; j – плотность тока; v – коэффициент кинематической вязкости; γ – плотность среды; k – коэффициент подвижности ионов знака «коронирующего» электрода. Показатель степени $1 > m > 1/2$ и убывает по мере перехода ламинарного режима течения в турбулентный [3]. Подставляя формулу (28) в общее выражение для расхода жидкости

$$Q = \gamma \int_0^b dz \int_0^\theta v(R) \cdot R \cdot d\theta = 2\gamma b R \cdot \bar{v} \cdot \theta,$$

где $\theta = \alpha - (2r_0 / R)$, $r_0 = 2k\gamma \bar{v}^2 / j$ – радиус вихря, после максимализации получаем результат [15]:

$$Q_{max} = \frac{\alpha A (2m - 1)}{3m - 1} \cdot \left[\frac{\alpha \cdot m}{B(3m - 1)} \right] m / (2m - 1). \quad (29)$$

Оптимальная сила тока I_0 , при которой достигается максимум расхода, дается формулой

$$I_0 = I_* \cdot \left[\frac{\alpha m}{B(3m - 1)} \right]^{1/(2m - 1)}, \quad (30)$$

где $A = c \cdot 2\gamma b R v / d_0$; $B = c^2 \cdot (6\pi b k \gamma v^2) / (R I_* \cdot d_0)$; $I_* \equiv (3\pi b k \gamma v^2) / d_0^2$, b – длина кромки лезвия.

Проведем численный расчет на основе экспериментальных данных, полагая $\alpha = \arctg(\delta / 2d_1) = \arctg[5,6 / (2 \cdot 3)] \approx 1,21$ рад, где δ – ширина канала (рис. 2);

$$b = 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}; R = 3,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}; k = 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с}); d = 10^{-3} \text{ м}; v = 22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}; \gamma = 0,9 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3;$$

$$A = c \cdot 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / \text{с}; I_* = 0,4 \cdot 10^{-9} \text{ А}; B = c^2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-1}; m \approx 0,7 \in (0,5 \div 1,0).$$

Получим $Q_{max}^{теор} = c^{-0,75} \cdot 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / \text{с}$, в то время как при $v \sim 1 \text{ м} / \text{с}; S \sim 10^{-4} \text{ м}^2 \Rightarrow Q_{max}^{эксп} = \gamma v S \sim 10^{-3} \text{ кг} / \text{с}$, то есть по порядку величины, то же самое, что и эмпирический коэффициент $c \sim 1$. Это является необходимым и верным признаком состоятельности теоретических концепций.

Таким образом, на основе простой физической модели ЭГД течения получены расчетные формулы для определения расхода жидкости через ЭГД насос и его оптимальных режимов.

2. Электрогидродинамический генератор. Принцип его действия основан на прокачке электрически заряженной жидкой среды от инжектора электрических зарядов к коллектору. При этом затрачивается механическая и частично электрическая энергия, а между инжектором и коллектором снимается электрическая. Генерируемым является электрический ток конвекции $j_k = \rho \cdot v$.

2.1. Электрогазодинамический ветровой генератор. Незначительный КПД ЭГД генераторов связан с большими энергетическими затратами на прокачку жидкости. Однако положение меняется, когда прокачка среды осуществляется за счет естественных природных сил, например за счет ветра. Здесь, очевидно, вопрос о КПД не играет первостепенной роли, энергетические затраты на прокачку при высокой рентабельности генератора выпадают из рассмотрения.

Принципиальная возможность создания ветрового ЭГД генератора рассматривалась в [18]. Однако здесь возникают трудности другого характера, связанные с тем, что эффективность такого генератора на чистом воздухе, ионизированном, например, за счет коронного разряда, мала из-за большой подвижности ионов воздуха, следовательно, малой их “парусности”. Поэтому ветровые ЭГД генераторы эффективны, когда носителями заряда являются аэрозольные частицы с малой подвижностью. Но в этом случае возникают трудности, связанные с их получением. В результате, казалось бы, столь перспективные идеи не получили должного развития даже в части расчетов принципиального характера. В этой связи перспективы ветровой ЭГД энергетики как в научном, так и практическом аспекте, рассмотрены в [19, 20], где также проанализированы некоторые физические вопросы по ветровому ЭГД генерированию электроэнергии.

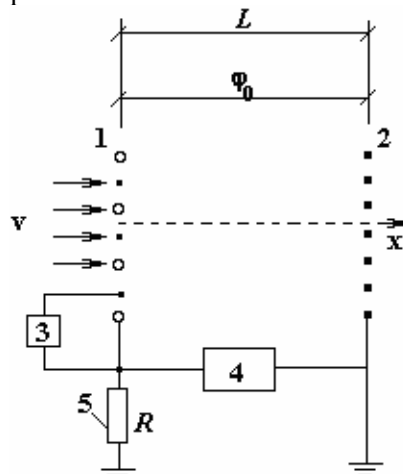


Рис. 3. Схема ЭГД ветрового генератора

Ниже приводятся результаты расчета [20] ветрового ЭГД генератора с целью последующего создания экспериментальной базы для более углубленных исследований затронутых вопросов. Схема ЭГД генератора представлена на рис. 3 и включает эмиттер заряженных аэрозольных частиц 1, коллектор заряда 2, источник питания высокого напряжения для создания коронного разряда и зарядки частиц 3, систему регулирования 4, нагрузку 5.

Исходим из простой, но достаточно адекватной математической модели:

$$I = \varepsilon(dE/dx)(v - aE) \cdot S, \quad E = -d\varphi/dx, \quad \varphi|_{x=0} = \varphi_0; \quad \varphi|_{x=L} = 0. \quad (31)$$

В важном для практических целей варианте решения задачи в первом уравнении этой системы (31) можно пренебречь вторым слагаемым по сравнению с первым, что можно оправдать из оценочных соображений: при $v \sim 1$ м/с, подвижности частиц $a \sim 10^{-9}$ м²/(В·с) [21] и напряженностях $E \leq E_{пр} = 3 \cdot 10^6$ В/м получим $aE/v \sim 10^{-3} \ll 1$. С учетом сказанного решение системы будет иметь вид

$$\varphi(x) = (\varphi_0 + (ILx/2\varepsilon G))(1 - x/L); \quad E(x) = (\varphi_0/L) - (IL/2\varepsilon G) \cdot (1 - 2x/L), \quad (32)$$

где введено обозначение для расхода среды $G = v \cdot S$.

Плотность объемных зарядов

$$\rho = I/G - \quad (33)$$

очевидный результат, который показывает, что знак тока I совпадает со знаком ρ , то есть со знаком короны. Считая, например, корону положительной, устанавливаем, что в (32) $I > 0$.

Полагая $\rho > 0$, из (32) находим напряженности на эмиттере и коллекторе, а также падение напряжения

$$E_s = -(U/L) - (IL/2\varepsilon G); \quad E_k = -(U/L) + (IL/2\varepsilon G), \quad (34)$$

$$U \equiv -\varphi_0 > 0.$$

Знак «-» перед φ_0 обусловлен тем, что речь идет о потенциале не самого коронирующего электрода, а его противоэлектрода, то есть колец вокруг игл (кружочки на рис. 3).

Из (31) ток I , напряжение U , сопротивление $R = U/I$ и мощность $W = IU$ ЭГДГ соответственно равны:

$$I = A \cdot (1 - m); \quad U = B \cdot (1 + m); \quad R = C \cdot (1 + m)/(1 - m); \quad W = D(1 - m^2), \quad (35)$$

где

$$A \equiv \varepsilon G |E_s|/L, \quad B \equiv L|E_s|/2; \quad C \equiv L^2/2\varepsilon G; \quad D \equiv \varepsilon G E_s^2/2, \quad m \equiv E_k/E_s, \quad (36)$$

причем $0 \leq m \leq 1$, $E_s < 0$.

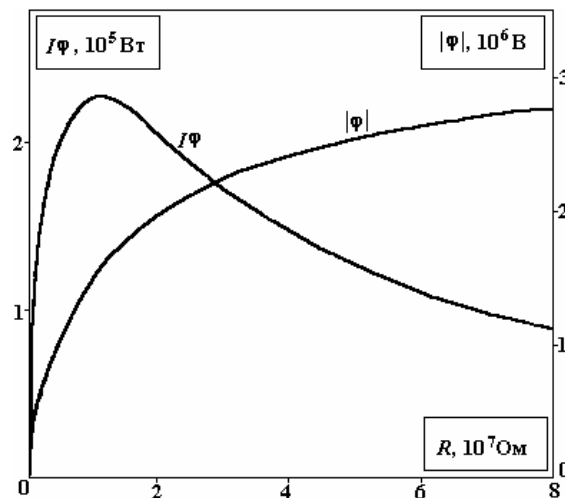


Рис. 4. Зависимость мощности $I\varphi$ и напряжения φ ЭГД генератора от сопротивления нагрузки R при $\varepsilon_0\varepsilon = 10^{-11}$ Ф/м; $v = 5$ м/с; $S = 10^3$ м²; $E_s = 3 \cdot 10^6$ В/м; $L = 1$ м

Из второй формулы (35) находим величину

$$m = (R - C) / (R + C), \quad (37)$$

и, подставляя ее в остальные формулы (35), выразим характерные параметры процесса через сопротивление R , в частности мощность

$$W = 4DC \cdot \left[R / (R + C)^2 \right] = (L^2 E_s^2 R) / [4(R + C)^2], \quad (38)$$

которая имеет максимум при $R=R_0$, причем:

$$R_0 = C = L^2 / (2\varepsilon G); \quad W_{max} = D = \varepsilon G E_s^2 / 2 \quad (39)$$

и согласно (38) он оказывается при $m=0$, то есть при $E_k = 0$. Кривая $W(R)=I\varphi$, помимо максимума, имеет еще точку перегиба при $R=2C$, после которой начинается асимптотический спад мощности. На рис. 4 показан график зависимости $W(R)$ при соответствующих числовых данных, указанных на рисунке. Здесь же приведена зависимость разности потенциалов $U(R)=\varphi$, получаемая подстановкой (34) во вторую формулу (38):

$$U(R) = 2BR / (R + C).$$

Это монотонно возрастающая зависимость асимптотически стремится к $U_\infty = 2B = L \cdot |E_s|$. Итак, найдены основные характеристики ветрового ЭГД генератора. Установлены существование оптимального режима работы ЭГД генератора и количественные критерии этого режима в виде равенств (39). На основе приведенного расчета можно перейти к техническому проектированию и созданию действующей модели ветрового ЭГД генератора.

2.2. Электрогидродинамический расходомер-генератор. Принцип действия ЭГД расходомера [22] (рис. 5) можно интерпретировать следующим образом: объемный заряд, возникающий в поле эмитирующих его электродов 1, подключенных к источнику 6, уносится вынужденным течением рабочей жидкости в сторону соосно смещенного в трубопроводе 2 электрода 5 и заземленного через измеритель тока 3 цилиндрического коллектора 4. Попавший в полость коллектора объемный заряд индуцирует на нем заряд противоположного знака, создавая наведенное электрическое поле, под действием которого возникают радиально направленные силы, действующие на объемный заряд. Релаксационные явления связаны с электронейтрализацией заряда и появлением тока в цепи коллектора. Экспериментальная зависимость тока коллектора I от средней по сечению скорости жидкости в трубопроводе представлена на рис. 6.

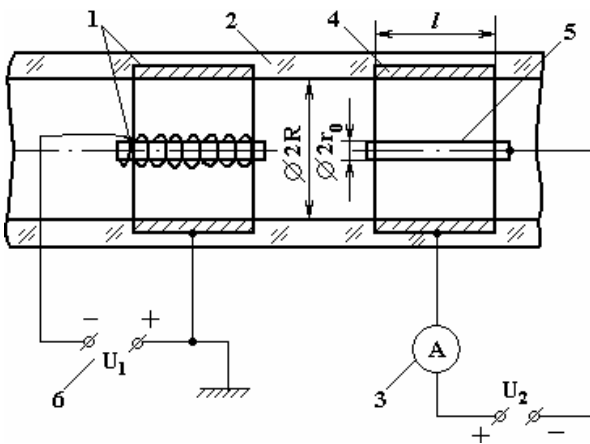


Рис. 5. Расчетная схема ЭГД расходомера с заданным потенциалом на втором коллекторе

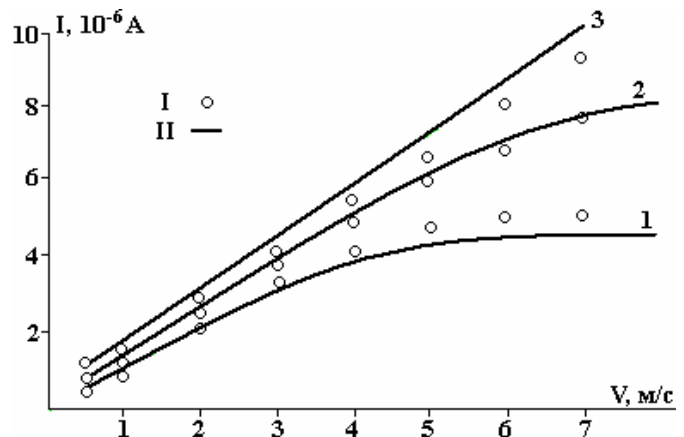


Рис. 6. Зависимость тока в цепи второго коллектора от скорости жидкости $U_{0,ср}$ кВ: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5. I – эксперимент; II – расчет

Для теоретической интерпретации этой зависимости электрофизические процессы в заряженной изолирующей жидкости в области второго коллектора представлены стандартной системой уравнений:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + \rho \vec{v}, \quad \nabla j = 0, \quad \nabla(\varepsilon \vec{E}) = \rho.$$

Некоторые подробности решения этой задачи даны в работе [22], поэтому здесь приведем окончательный результат:

$$I = \frac{2GI_{np} [1 - \exp(-AI/G)]}{2AI + [1 - \exp(-AI/G)] (\sqrt{l^2 A^2 + 4BI_{np} - AI})}, \quad (40)$$

где I_{np} – предельный ток (при расходе $G \rightarrow \infty$), который можно определить теоретически [22], однако проще оценить экспериментально по кривым рис. 6; постоянные A и B соответственно равны:

$$A \equiv 2\pi Rk\alpha E_{eR}; \quad B \equiv 2\pi R^2 k\beta / \varepsilon,$$

коэффициенты α и β – поправочные ~ 1 ; k – подвижность ионов обуславливающих зарядку жидкости; R – радиус ЭГД канала; E_{eR} – напряженность поля (внешняя), созданная дополнительным источником напряжения U_2 , равная

$$E_{eR} = \frac{U_2}{R \ln(R/r_0)}.$$

Выражение (37) – обобщенная теоретическая зависимость для всех опытных данных, расчет по которой приводит к результатам, отличающимся от экспериментальных не более чем на 5–10 %. Такая точность при принятых значениях $\alpha = 1$ и $\beta = 1$ обусловлена оценкой константы I_{np} по экспериментальным данным (рис. 6). Более точную расчетную зависимость $I(v)$ можно будет получить при уточнении коэффициентов α и β на основе дополнительного экспериментального материала.

Экспериментальные и теоретические данные показывают, что наличие поля заданного потенциала на втором коллекторе позволяет значительно увеличить чувствительность ЭГД расходомера за счет увеличения тока электронейтрализации. Теоретическая зависимость (40) тока электронейтрализации жидкости от ее расхода позволяет физически обоснованно рассчитать ЭГД расходомеры, а также ЭГД генераторы (в режиме $A=0$) в целях их практических применений.

2.3. Генератор Кельвина. Выше описан электрогазодинамический генератор (п.3.2), в котором аэрозоль образовался в результате смешения пара с холодным воздухом на входе в ЭГДГ. Опыты с таким способом получения аэрозоля показали его недостаточную эффективность, поэтому использован вариант, когда коронирующий электрод (в виде ошпированной сферической поверхности) орошался водой и одновременно обдувался воздушным потоком. В результате возникало диспергирование воды вследствие как электростатических сил отталкивания, так и гидродинамических факторов. Этот способ получения грубодисперсной рабочей среды для ЭГДГ оказался более эффективным, но, как и в предыдущем случае, предусматривающим автономный источник высокого напряжения для поддержания коронного разряда. Потребовался способ получения электричества «из ничего», и в лабораторных условиях для этой цели был использован генератор Кельвина (ГК) [23] капельного или капельно-струйного типа. Следовательно, его также можно отнести к классу ЭГД генераторов.

Схема генератора Кельвина приведена на рис.7. Принцип его работы следующий. Пусть первая упавшая из капилляра a' капля имеет положительный заряд. Этот заряд, падая в изолированный от земли металлический сосуд a , зарядит его и электрически связанный с ним цилиндрический электрод B (рис. 7). Тогда очередная капля, падающая из капилляра b' , зарядится наведенным от электрода B отрицательным зарядом, и этот заряд будет передан сосуду b и электроду A . При этом последующие капли из капилляра a' будут усиливать свой положительный заряд, а из b' – отрицательный. Этим способом разделения электрических зарядов Кельвина восторгался сам Эйнштейн.

Таким образом, между сосудами (a, b) или электродами (A, B) возникает разность потенциалов, которую можно непосредственно измерить с помощью электростатического киловольтметра, и в данном случае фактически это будет эдс ГК. Если замкнуть цилиндры A, B высокоомным резистором, то по резистору потечет ток нагрузки.

Система сосудов и электродов – (a, B) и (b, A) – представляет конденсатор, и заряд, накопленный им, определится по формуле

$$Q = C \cdot \varepsilon,$$

где C – электрическая емкость системы, ε = эдс ГК.

Отсюда сила тока зарядки конденсатора равна:

$$I = dQ / dt = Cd\varepsilon / dt.$$

Отметим, что по мере увеличения размеров капель происходит их слияние, и возникает струйный режим работы ГК, когда генерируемая разность потенциалов значительно увеличивается. Простей-

ший ГК с размерами сосудов (a, b) и цилиндров (A, B) $\sim (10 \times 10)$ см могут обеспечить эдс ε до 10–15 кВ за время в несколько минут; в струйном режиме зарядка происходит за считанные секунды.

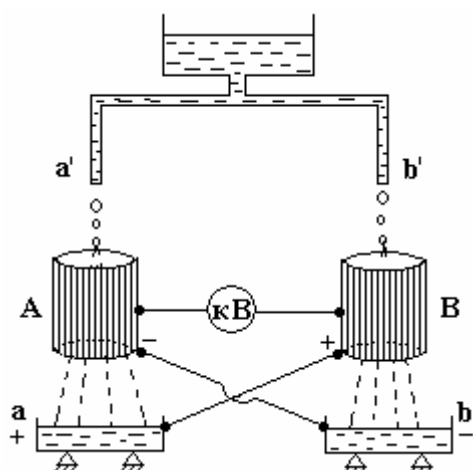


Рис. 7. Генератор Кельвина. a', b' – капилляры; A, B – цилиндры-электроды; a, b – сосуды для сбора заряженной воды

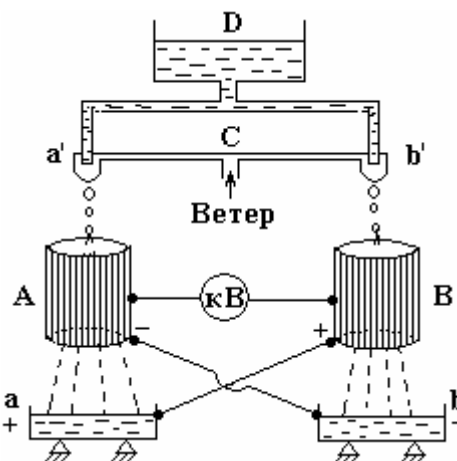


Рис. 8. Комбинированный ЭГД генератор

В генераторе Кельвина потенциальная энергия капель преобразовывается в электрическую. Более эффективным оказывается комбинированный ЭГД генератор, когда капли из капилляров a', b' дополнительно сдуваются потоком воздуха (ветром) с помощью специальной конструкции в виде трубки C , надетой своими концами на капельницы a', b' согласно рис. 8. В этом случае к потенциальной энергии капель прибавляется еще и кинетическая за счет ветра, что еще больше усиливает эффект генерирования электрической энергии [10]. Причем на этом принципе может быть построен и просто газодинамический генератор других направлений, в частности горизонтального направления. Отсюда следует, что не исключена возможность и зарядки облаков по принципу Кельвина. Особенность генератора Кельвина состоит и в том, что для его работы, по существу, требуется лишь резервуар воды. Более того, он может работать и просто от водопроводного крана, в чем легко убедиться.

Выводы

Рассмотрены вопросы преобразования электрической энергии в механическую (ЭГД насосы) и обратно (ЭГД генераторы) под углом зрения выявления физической сущности электрогидродинамических эффектов и их КПД преобразования.

Рассмотрена модель и получены формулы для расчета расхода жидкости ЭГД насоса при «электрическом ветре» в слабопроводящем жидком диэлектрике.

Приведен теоретический расчет аэрозольного электроветрового генератора на базе коронного разряда в воздухе.

Приведена теоретическая зависимость силы тока от расхода электрогидродинамического расходомера-генератора, который может работать в режимах измерителя расхода жидкости и генератора электроэнергии.

Рассмотрен генератор типа Кельвина и обсуждены особенности его работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. 319 с.
2. *Senfleben H., Braun W.* Der Einflub elektrischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen // Phys. Z. 1936. Bd 102. H 7/8. P. 480–506.
3. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
4. *Гросу Ф. П., Болога М. К., Болога Ал.М.* Особенности теплообмена в условиях электрической конвекции // Электронная обработка материалов. 2010. № 4. С. 41–55.
5. *Stuetzer O.M.* Instability of Certain Electrohydrodynamic Systems // Appl. Phys. 1959, 30, 984; 1960, 31, 136.

6. Денисов А.А., Нагорный В. С. Электрогидро - и электрогазодинамические устройства автоматики. Л.: Машиностроение, 1979. 288 с.
7. Рубашов И.Б., Бортников Н.С. Электрогазодинамика. М.: Атомиздат, 1971. 219 с.
8. Имянитов И.М., Шифрин К.С. Современное состояние исследований атмосферного электричества // УФН. 1962. Т. LXXVI, В. 4.
9. Гросу Ф.П. Естественная конвекция заряженного влажного воздуха в наклонном плоском конденсаторе // Электронная обработка материалов. 2005. № 3. С. 50–54.
10. Гросу Ф. П., Болога М. К., Поликарпов А. А., Моторин О. В. Получение воды и электрической энергии из окружающей среды на основе электрогидродинамических явлений // Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей // Сб. докладов IX Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 22-26 июня 2009 г., с.368.
11. Кожухарь И.А., Болога М.И., Малахов А.В. Некоторые методы расчета электрогидродинамического насоса // Электронная обработка материалов. 1982. № 5. С. 74–76.
12. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электродинамические течения в жидких диэлектриках // Ленинград. Изд-во Ленинградского университета, 1989. 176 с.
13. Афельбаум М.О., Дригов Л.А., Муненин В. Г., Таранцев К.В. Электродинамический насосный эффект // Современные проблемы электродинамики и электрофизики жидких диэлектриков. Тезисы докладов III международной конференции. Санкт-Петербург, 1994. С. 13–14.
14. Жакин А.И. Электрогидродинамика жидких диэлектриков на основе диссоционно-инжекционной модели проводимости // Изв. АН СССР, МЖГ, 1986. № 4. С. 3–13.
15. Болога М. К., Гросу Ф. П., Кожевников И. В. Особенности электрогидродинамических течений в многоэлектродных системах // Электронная обработка материалов. 2007. № 6. С. 29–34.
16. Остроумов Г.А., Петриченко Н.А. Электрический ветер в изолирующих жидкостях // Электронная обработка материалов. 1974. № 6. С. 37–39.
17. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М.: Гостехиздат, 1950.
18. Ветроэнергетика // Под ред. Д. Де Рензо: пер.с англ. под рук. Я. И. Шефтера. М., 1982.
19. Кожухарь И.А., Болога М.К. Ветровой электрогидродинамический генератор // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 67–69.
20. Болога М. К., Гросу Ф. П., Кожухарь И. А. К расчету ветрового электрогазодинамического генератора // Электронная обработка материалов. 2003. № 4. Р. 37–40.
21. Верецагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М. Основы электродинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 420 с.
22. Гросу Ф.П., Петриченко Н.А., Дубровский Е.Ф., Ветхин Г.Н. Электронейтрализация заряженной изолирующей жидкости, протекающей в поле электродов с заданным потенциалом // Электронная обработка материалов. 1986. № 2. С. 46–48.
23. Hill M., Jacobs D. A novel Kelvin electrostatic generator // Phys education. 1997. V.32. № 1. P. 60–63.

Поступила 16.04.10

Summary

Physical aspects of conversion of electric energy into mechanical energy (EHD pump) and mechanical energy into electric energy (EHD generator) are described. Examples of practical calculations of such converters are given: EHD pump at “electric wind” in poor conducting liquid; EHD wind generator; EHD flow meter-generator; Kelvin generator. Obtained results can be used as a basis for development and calculations of working EHD energy converters.

УТОЧНЕНИЕ ГРАНИЦ ПРИМЕНИМОСТИ ХОЛЬМОВСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА СОПРОТИВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-образовательный центр "Электрофизика" физического факультета,
ул. Ульяновская, д.3, г. Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия,
pmf08@mail.ru*

Под электрическим контактом понимают соприкосновение проводящих тел, способных обеспечить непрерывность электрической цепи. Существует огромное число контактов, различающихся областью применения, – от микро- и наноконтактов, используемых в различных электронных устройствах, до массивных контактов, применяющихся в силовой энергетике и способных пропускать и коммутировать токи в десятки и сотни килоампер. Каждый тип электрических контактов характеризуется своим набором параметров, определяющих его свойства [1, 2]. Одной из основных характеристик контактов любого типа является величина контактного сопротивления. Оно определяется эффектом стягивания линий тока к контактному пятну и наличием оксидных пленок. В ряде случаев влиянием последних можно пренебречь, например если контакты расположены в вакууме или специальным образом обработаны.

При проектировании контактов важно уметь тем или иным способом рассчитывать величину их сопротивления. Возможности аналитического решения задачи ограничены случаем контактирования двух проводящих полупространств, соединенных пятном круглой или эллиптической формы. При этом контактное сопротивление может быть определено по известным формулам Р. Хольма [1]. В случае пятна круглой формы выражение для контактного сопротивления имеет наиболее простой вид:

$$R_{cont} = \frac{\rho}{2a}. \quad (1)$$

Здесь ρ – удельное сопротивление материала контактов, a – радиус контактного пятна. На практике это выражение широко применяется для оценки сопротивления контактов конечных размеров, что не всегда справедливо. На рис. 1 представлено распределение силовых линий и эквипотенциалей для одного из полупространств. Наличие вблизи области стягивания границ контактов приведет к изменению данного распределения, что неизбежно внесет погрешность в указанную оценку контактного сопротивления.

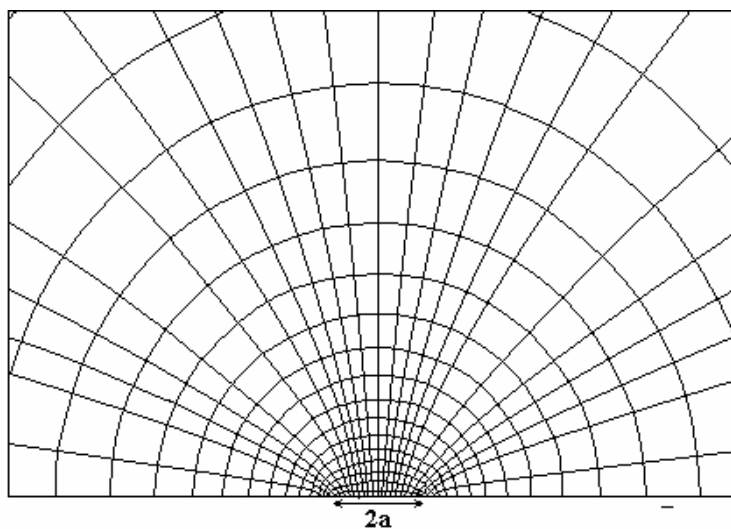


Рис. 1

Рассмотрим вопрос о границах применимости данного приближения на примере численных расчетов контактного сопротивления электродов цилиндрической формы при наличии одного или нескольких контактных пятен и на примере токоведущих шин прямоугольного сечения, соединенных одним пятном. Ограничимся случаем протекания через контакты постоянного тока малой амплитуды, при котором не происходит значительного их нагрева. Это позволит решать задачу в линейном приближении, полагая свойства материала не зависящими от температуры. Форма контактных пятен при этом не изменяется в процессе протекания тока. Использование этого приближения позволит выявить те особенности, которые определяются геометрией электродов и расположением контактных пятен. Расчеты будут проводиться в ANSYS, в основе которого лежит метод конечных элементов.

Начнем рассмотрение со случая двух электродов, представляющих собой одинаковые соосные цилиндры C_1 и C_2 (рис. 2), расположенные так, что их торцы совпадают, образуя так называемую кажущуюся контактную поверхность A_a . Электрически электроды соединены контактным пятном A_c круглой формы, расположенным в центре поверхности A_a .

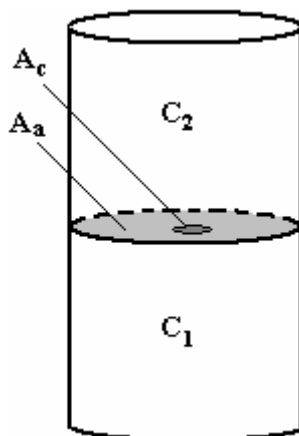


Рис. 2

Контактное сопротивление пары электродов определяется разностью сопротивления всего образца и суммарного сопротивления двух цилиндров – C_1 и C_2 :

$$R_{cont} = \frac{U_{ab}}{I} - \rho \frac{2h}{\pi r^2}, \quad (2)$$

где U_{ab} – разность потенциалов между нижним и верхним основаниями электродов, I – протекающий через электроды ток, h – высота цилиндров, r – их радиус. Учитывая симметрию модели, при численных расчетах можно решать задачу в осесимметричной постановке для одного из электродов. В дальнейшем под контактным сопротивлением R_c будем понимать сопротивление, рассчитанное для одного электрода. На контактной поверхности зададим величину протекающего тока, на противоположном торце – условие равенства потенциала, на всех остальных поверхностях – условие равенства нулю нормальной компоненты плотности тока.

На рис. 3 приведена зависимость контактного сопротивления от отношения радиуса электрода r к радиусу контактного пятна ac в том случае, когда высота и радиус цилиндров на два порядка больше радиуса контактного пятна (эквивалент двух полубесконечных электродов). Сплошная линия соответствует графику, построенному по (1), а точки получены в результате численного расчета. Хорошее совпадение результатов говорит о корректности применяемой схемы численного решения.

Определим влияние границ электродов на контактное сопротивление. На рис. 4 представлено искажение силовых линий и линий равного потенциала для верхнего электрода при наличии границ (ср. с рис. 1) для разного соотношения его высоты и радиуса. Линии тока вблизи торцевой поверхности, которая предполагается эквипотенциальной, перпендикулярны ей, а вблизи боковой поверхности ток течет параллельно боковым границам. Искажение формы линий тока также очевидно.

Будем приближать боковую поверхность электрода к пятну, уменьшая радиус цилиндров. На рис. 5,а приведена зависимость контактного сопротивления от отношения радиуса модели к радиусу контактного пятна. Радиус контакта здесь и далее принимаем равным 1мм, а в качестве материала электродов выбираем медь. При этом по хольмовской формуле (1) для одного электрода контактное сопротивление равно 4,5 мкОм.

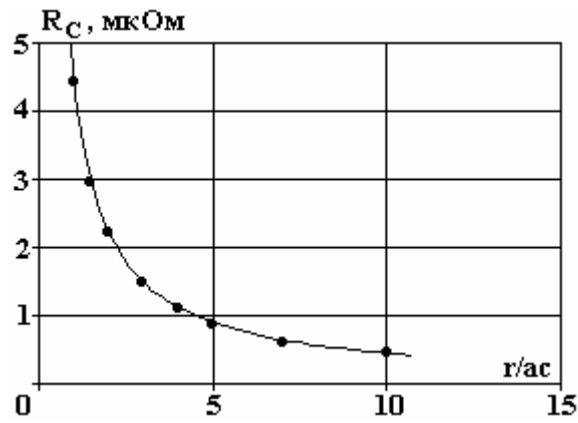


Рис. 3. Зависимость R_C от относительного радиуса электрода

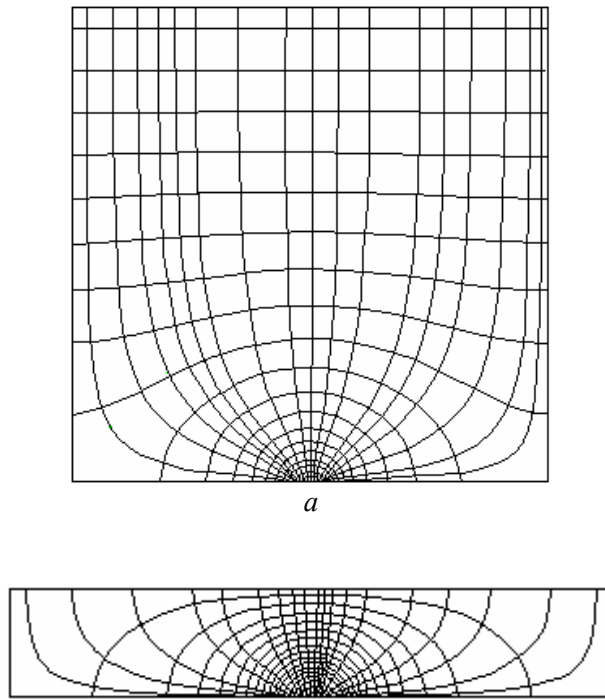


Рис. 4

Высота модели фиксирована и равна 100 мм, радиус модели изменяется от 1,1 до 200 мм. Видно, что при приближении боковой поверхности к контактному пятну контактное сопротивление падает, так как уменьшается эффект стягивания. В том случае, когда радиус модели на порядок больше радиуса контактного пятна, отклонение контактного сопротивления от значения, рассчитанного по (1), составляет около 15%.

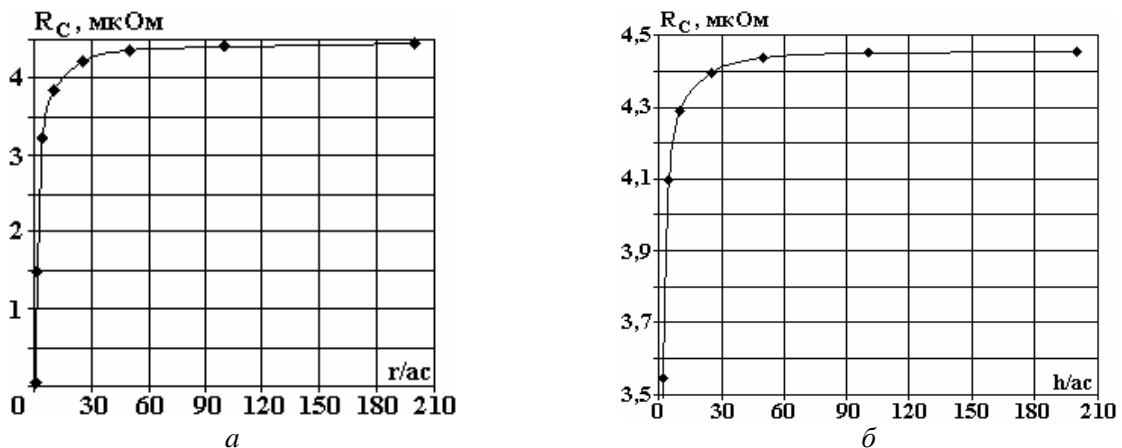


Рис. 5. Зависимость R_C от радиуса модели (а) и от высоты модели (б)

Теперь построим график зависимости контактного сопротивления от отношения высоты электродов h к радиусу контактного пятна (рис. 5,б) при неизменном радиусе. В этом случае искажение поля в области стягивания не такое сильное, как при приближении боковых границ, и, следовательно, не такое сильное изменение контактного сопротивления. Контактное сопротивление также уменьшается при приближении верхней границы к контактному пятну. В том случае, когда высота цилиндров на порядок больше радиуса контактного пятна, отклонение величины контактного сопротивления от величины, полученной по формуле (1) для бесконечных полупространств, составляет менее 4%.

Определим, как изменяется контактное сопротивление, если перемещать контактное пятно к боковой границе электрода (рис. 6). Эта задача, так же как и рассмотренные выше задачи влияния границ, не имеет аналитического решения. При этом наблюдаются следующие явления: те силовые линии, которые находятся между пятном и ближайшей границей, выпрямляются, то есть для них эффект стягивания уменьшается, что должно понизить величину контактного сопротивления. С другой стороны, для силовых линий, находящихся с другой стороны, эффект стягивания возрастает. Заранее не очевидно, как поведет себя в этом случае контактное сопротивление в целом.

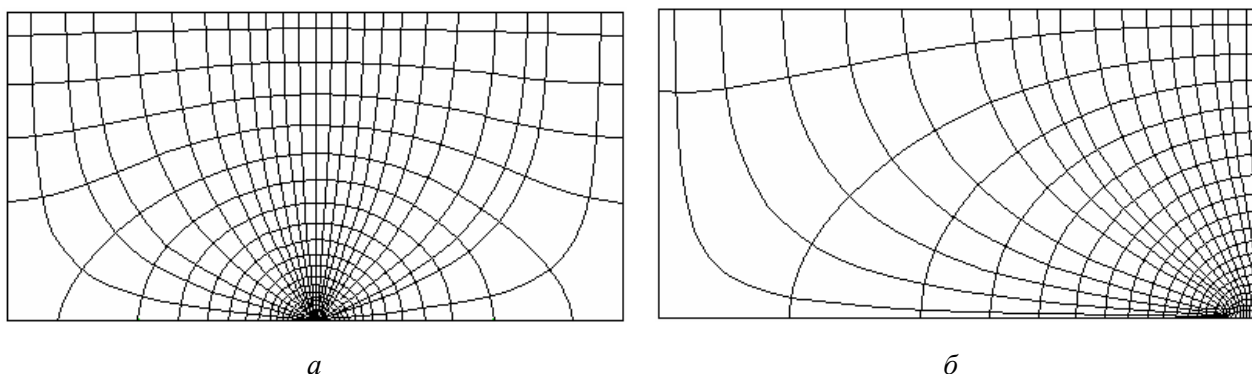


Рис. 6

На рис. 7 приведен график зависимости контактного сопротивления от отношения расстояния между центром контактного пятна и серединой модели d к радиусу контактного пятна. Оказалось, что при приближении пятна к границе контактное сопротивление возрастает, то есть при его расчете нужно учитывать не только геометрические размеры модели, но и близость пятна к границе. В рассмотренном случае при смещении пятна от центра к краю сопротивление возросло на 35%.

В зависимости от формы электродов число контактных пятен может быть различным. Например, в некоторых цанговых соединениях оно может достигать нескольких десятков. Поэтому интересным является исследование вопроса влияния на контактное сопротивление взаимного расположения пятен и их близости к границам электродов.

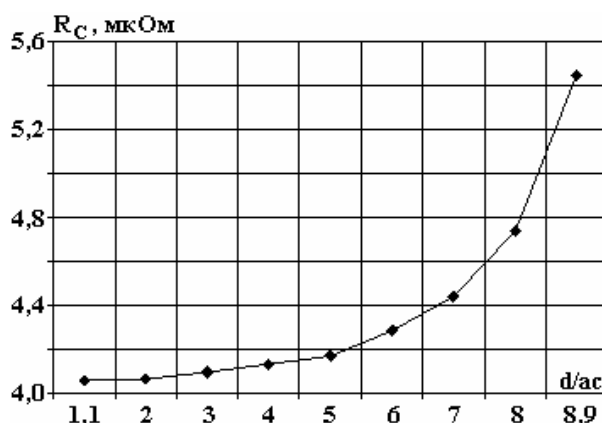


Рис. 7. Зависимость сопротивления контакта от положения контактного пятна

Рассмотрим случай наличия двух контактных пятен одинакового размера (рис. 8). Когда два пятна располагаются рядом, то имеется единая область стягивания. При удалении пятен друг от друга (левое пятно в нашем случае остается на оси симметрии электродов) области стягивания разделяются, стремясь к случаю двух независимых областей. При дальнейшем увеличении расстояния между пятнами начинает сказываться близость границы для правого пятна, и начинают проявляться эффекты, рассмотренные выше.

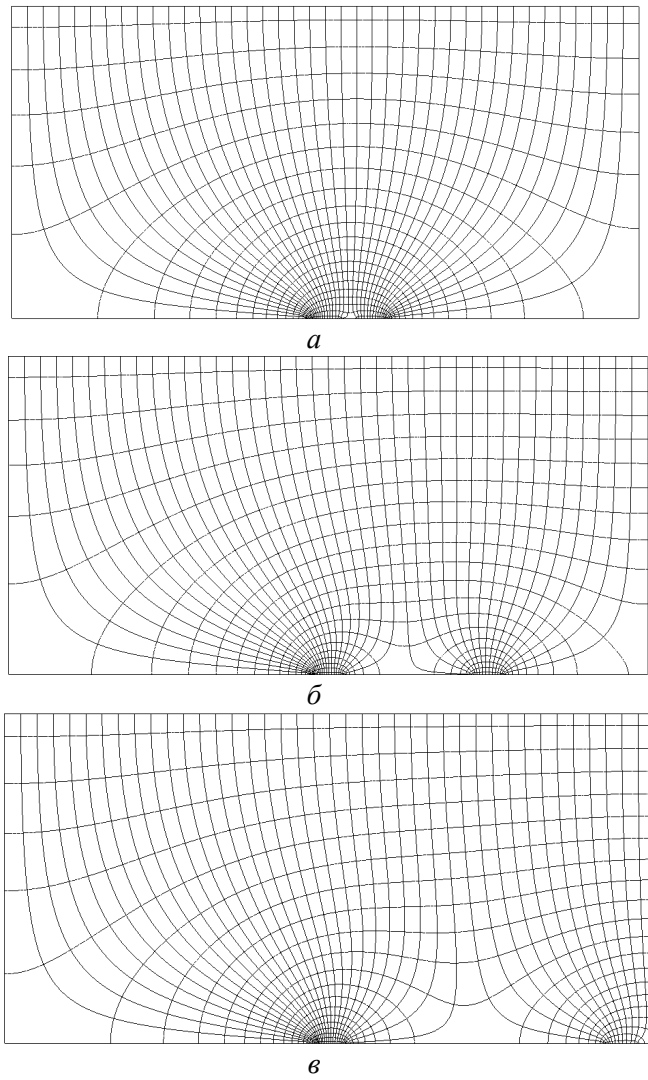


Рис. 8

На рис. 9 приведена зависимость контактного сопротивления от отношения расстояния между контактными пятнами d к радиусу контактного пятна. Сначала, при удалении пятна от центра модели, контактное сопротивление уменьшается, затем выходит на постоянное значение, которое соответствует случаю практически независимых контактных пятен, находящихся вдали от боковой границы контакта. При приближении к внешней поверхности электрода контактное сопротивление снова увеличивается.

Пятна перестают существенно влиять друг на друга, когда расстояние между их центрами в 10–20 раз больше их радиусов. Контактное сопротивление электродов с близко расположенными пятнами или с пятном, расположенным близко к границе, оказалось существенно больше сопротивления невзаимодействующих контактных пятен (приблизительно на 40–50%).

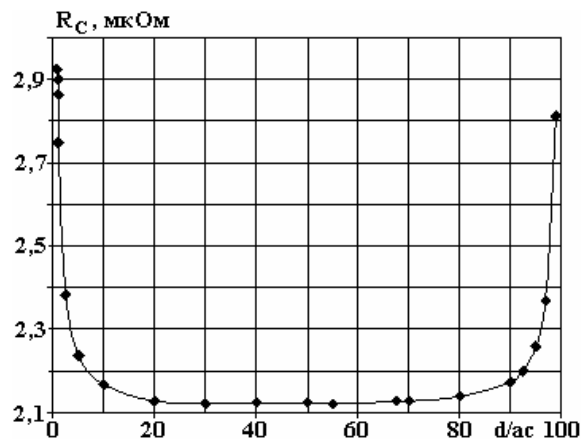


Рис. 9. Зависимость контактного сопротивления от относительного расстояния

Ниже представлен случай восьми одинаковых круглых пятен, соединяющих два проводящих цилиндра. Высота и радиус модели много больше радиуса контактных пятен. Будем перемещать контактные пятна от центра модели к ее боковым границам.

На рис. 10 приведена зависимость контактного сопротивления от отношения расстояния между центром модели и центром контактных пятен к радиусу контактного пятна. Качественно эта зависимость ведет себя так же, как и в случае двух контактных пятен.

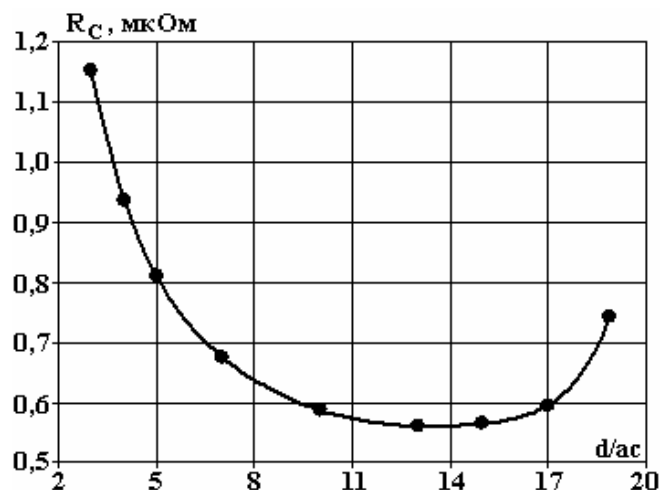


Рис. 10. Зависимость R_c от расстояния от центра модели к центру контактного пятна

Рассмотрим еще один часто встречающийся тип контактов – токоведущие шины прямоугольного сечения. В местах их соединения из-за эффекта стягивания линий тока возникает повышенное контактное сопротивление, наличие которого может привести к недопустимому перегреву шин. Предположим, что шины соединены круглым контактным пятном.

Посмотрим, как контактное сопротивление зависит от ширины b и толщины a шины. На рис. 11,*a* приведено распределение силовых линий и линий равного потенциала для половины одной из шин (вид сбоку), а на 11,*б* – вид сверху для той же шины.

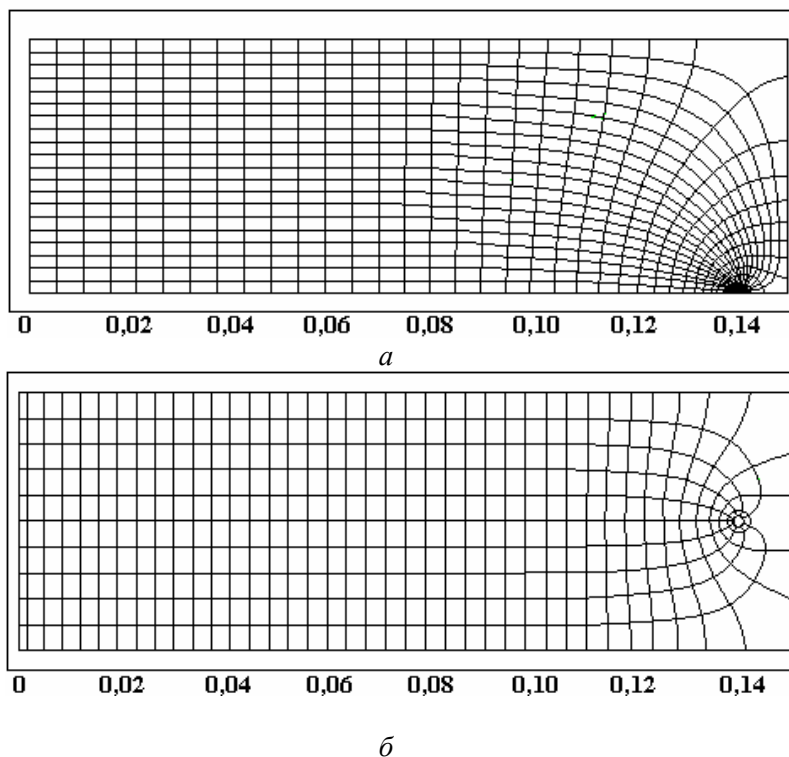


Рис. 11

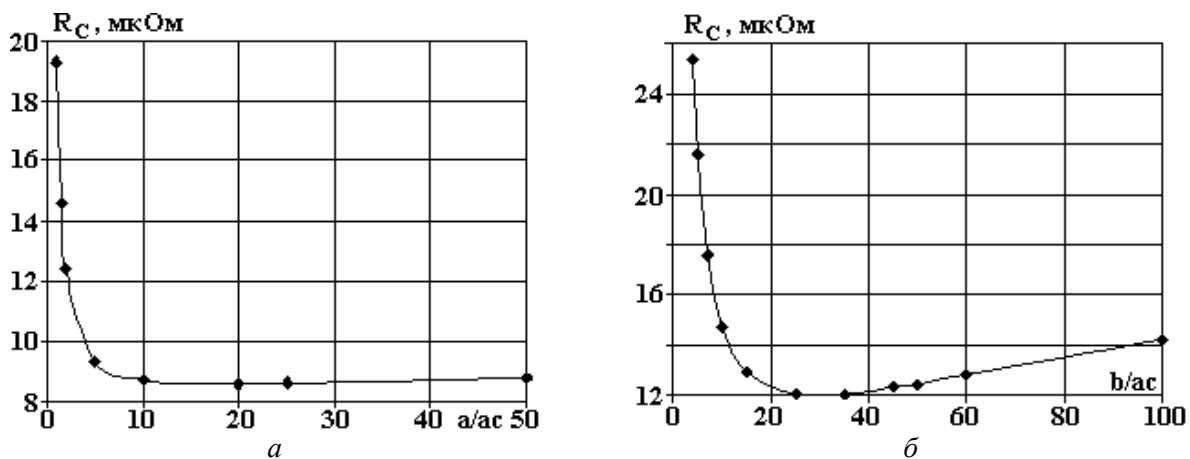


Рис. 12. Зависимость контактного сопротивления от толщины (а) и ширины (б) шины

Картина силовых линий электрического поля оказывается сложнее, чем в случае цилиндрических электродов. Далее приведены зависимости контактного сопротивления от отношения толщины шины a к радиусу контактного пятна при ширине, равной 5 см (рис. 12,а), и от отношения ширины b к радиусу контактного пятна при толщине 0,2 см (рис. 12,б).

Значение контактного сопротивления при варьировании размеров в рассмотренных пределах изменяется более чем в 2 раза и при определенных параметрах сечения шин может существенно отличаться от значения, вычисленного по (1), которое составляет 9 мкОм.

Выводы

Исследовано влияние границ электродов различной формы на величину контактного сопротивления, обусловленного стягиванием линий тока к проводящему контактному пятну. Показано, в каких случаях может иметь место значительное отличие результатов от величины, определяемой выражением (1), справедливым для случая контактирующих полупространств. Наибольшее отличие возникает для электродов, характерные размеры которых сравнимы с размером контактных пятен, а также при приближении контактного пятна к границе электродов. Показано влияние взаимного расположения пятен и их близости к границе электродов на величину контактного сопротивления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хольм Р. Электрические контакты. М.: Издательство иностранной литературы, 1961.
2. Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. М.: Издательский дом Интеллект, 2008.

Поступила 25.03.10

Summary

The paper presents the computation results for passage of current through electrodes of various shapes. In particular, cylindrically shaped contacts and rectangular current-carrying buses were considered. The effect of electrode boundaries and location of contact spots on contact resistance was estimated. It was shown when the contact resistance can appreciably differ from the values found basing on available analytical formulas.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-РАДИАЦИИ НА СПЕКТР ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, Az1143, Республика Азербайджан,
musafir_g@rambler.ru, rafiqa55@rambler.ru*

Введение. Известно [1–4], что диэлектрические материалы способны эффективно накапливать инжектируемый облучением электрический заряд. При воздействии ионизирующего излучения на полимеры в них постепенно накапливаются продукты радиолиза – «собственные» примеси, и одновременно за счет инжекции и перераспределения носителей формируются электрические заряды, которые разрушают материалы, создают электромагнитные помехи, приводят к ряду других опасных и нежелательных явлений. Все более широкое использование полимерных диэлектриков и композитов на их основе в качестве высоковольтных электроизоляционных материалов на атомных электростанциях и реакторах, в кабельной технике [5, 6], а также электроактивных элементов (тонкопленочные транзисторы, органические фотоэлементы, светодиоды и т.д.) в приборах и устройствах современной диэлектроники [7, 8], в том числе в системах электропитания спутников и космических кораблей в условиях воздействия радиации, диктует необходимость исследования их электризации, определения возможности и условий применения.

В свете интенсивно развиваемых в настоящее время теоретических представлений о радиационных дефектах, процессе радиационной электризации полимеров представляют интерес исследования зависимости величины и процесса накопления объемного заряда от условий облучения и электрофизических свойств облучаемых материалов, а также роли дисперсных наполнителей в процессах накопления и релаксации заряда.

Для идентификации, определения параметров и концентрации заряженных радиационных дефектов в диэлектриках, облученных частицами высоких энергий, широко применяют методы диэлектрической спектроскопии. Наиболее чувствительным, эффективным и удобным среди них является метод термостимулированного тока (ТСТ) [9].

Поэтому в данной работе с помощью ТСТ изучены накопление и релаксация заряда в образцах полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и композитах, наполненных дисперсными оксидами Cu_2O и BaO до 5% об.

Некоторые аспекты теории метода ТСТ.

Метод ТСТ включает в себя поляризацию образца диэлектрического материала при данной температуре T_n , быстрое охлаждение и измерение тока короткого замыкания возбужденного диэлектрика при равномерно повышающейся температуре. Термостимулированный ток как функция температуры имеет характерную форму в зависимости от типа диэлектрика, скорости подъема температуры и условий его возбуждения. Анализ этих токов дает информацию о захвате и транспорте носителей заряда, а также релаксации полярных групп в полимерах.

Если образец диэлектрика поляризован при температуре T_n , то у него имеется остаточная поляризация с поляризованностью P_0 . При увеличении температуры по линейному закону во времени разрядный термостимулированный ток, обусловленный изменением поляризации, определяется выражением

$$I = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{d\tau}\right), \quad (1)$$

где τ - время релаксации. Площадь под кривой тока короткого замыкания в области пика тока депольризации характеризует величину заряда, накопленного образцом, и определяется как

$$Q = \int_0^{\infty} I dt. \quad (2)$$

Релаксация, обусловленная локальным движением полярных групп, может быть написана в виде

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (3)$$

где τ_0 – постоянное число, U – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура. При переходе от временной зависимости к температурной выражение (1) для тока ТСТ, обусловленного дипольной поляризацией с единственным временем релаксации, дается следующим выражением [11]:

$$I(T) = \frac{N\mu^2 E}{3KT_p} [\tau_0 \exp(U/kT)]^{-1} \exp \left\{ - \int_{\tau_0}^T [\beta \tau_0 \exp(U/kT')]^{-1} dT' \right\}, \quad (4)$$

где N – плотность диполей, μ – дипольный момент, E – пропорциональное поляризующему полю локальное поле, β – скорость нагрева.

Дифференцируя уравнение (4), получаем условие для температуры максимума ТСТ:

$$T_m = \left[\frac{U}{k} \beta \tau_0 \exp \frac{U}{kT_m} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

На начальном участке кривые термостимулированного тока не зависят от вида пространственного распределения объемного заряда и от характера кинетики релаксационного процесса и имеют вид

$$I(T) = I_0 \exp \left(- \frac{U}{kT} \right). \quad (6)$$

Из (6) следует, что начальный участок ТСТ в координатах Аррениуса линейризуется $\left(\ln I = \text{Const} - \frac{U}{kT} \right)$ и наклон этой прямой (U/K) позволяет рассчитывать энергию активации, а пересечение этой прямой с осью ординат – эффективный частотный фактор электрически активных дефектов.

В предположении, что повторного захвата носителей не происходит и величина сечения захвата не зависит от температуры, глубину ловушки по отношению ко дну зоны проводимости, из соотношений (5), (6) можно найти

$$U \approx 23 kT_m. \quad (7)$$

Из-за наличия указанных выше ограничений равенство (7) можно использовать лишь для грубых оценок глубины ловушек.

Если теория метода токов ТСТ дипольных дефектов разработана достаточно хорошо, то для радиационных дефектов теоретические модели содержат довольно грубые приближения, такие, например, как предположение о прямоугольном распределении объемного заряда, учет либо только диффузионной компоненты плотности тока, либо только дрейфовой. Это связано с тем, что феноменологическая модель накопления и переноса объемного заряда основана на нелинейной системе уравнений типа Фоккера-Планка и Пуассона, аналитическое решение которой получено только для изотермической релаксации [10].

Приближенные аналитические выражения для ТСТ позволяют установить связь между параметрами электрически активных дефектов и положением, величиной, а также формой соответствующего пика ТСТ. В связи с этими большинство способов обработки экспериментального спектра ТСТ сводится к определению положения и интенсивности пика ТСТ.

Экспериментальная часть. Ненаполненные пленочные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) были получены из порошкового ПЭВП марки 20806-024, а композиты на его основе – из гомогенной смеси порошков ПЭВП и добавок окиси меди (Cu_2O) и бария (BaO) методом «горячего» прессования с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 433К и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации – закалка: быстрое охлаждение в смеси вода-лед. Размер частиц добавок составлял менее 50 мкм. Образцы для испытаний представляли собой пленки диаметром 40 мм и толщиной (150 ± 10) мкм. Надежный электрический контакт электродов обеспечивался применением прессованных электродов диаметром 30 мм из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Электриза-

цию образцов осуществляли путем воздействия на них коронного разряда и гамма-квантов ^{60}Co . В первом случае зарядку образцов со стороны неметаллизированной поверхности осуществляли отрицательной короной при напряжении 7 кВ посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 1 см от поверхности образца (время зарядки – 300 с). Сразу же после поляризации измеряли ТСТ. Для этого поляризованные образцы помещали между двумя электродами из нержавеющей стали в обогреваемую измерительную ячейку. Система образец–электроды защищена от электрических помех с помощью экрана. Электроды соединяли с электрометрическим усилителем У5-11, к выходу которого подключали двухкоординатный самописец, на нем в координате X-Y записывается изменение тока, возникающего в цепи, замыкающей электроды, в зависимости и от температуры. Запись термостимулированных токов в диапазоне 293–413К проводили при линейном росте температуры со скоростью 2,5 град/мин.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры ТСТ на основе ПЭВП, подвергнутого коронному разряду (кривая 1, короноэлектрет), гамма-радиации (кривая 2, радиоэлектрет), а также предварительно облученных образцов γ -квантами на воздухе при последующей электризации на воздухе в условиях действия коронного разряда (кривая 3). Из рисунка видно, что электреты из ПЭВП являются моноэлектретами с электронной объемно-зарядовой поляризацией, спектры их ТСТ имеют сходный характер, обнаруживают один-единственный пик при температуре 384–386К. Поскольку на этих образцах ток пика наблюдается в одной области, можно предположить, что ТСТ в основном связан с объемными ловушками, обусловленными свойствами полимерного материала. На самом деле эта область температуры соответствует плавлению кристаллической фазы ПЭВП (согласно данным метода дериватографического анализа), что свидетельствует о том, что при указанных условиях эксперимента в исследуемых пленках из ПЭВП захват зарядов (электронов), инжектированных в пленку из зоны действия короны и образованных после γ -радиации, происходит на межфазных границах аморфных и кристаллических фаз, что обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла-Вагнера). При температуре молекулярного течения $T_t \sim 383\text{K}$ начинается тепловое разрушение упорядоченных надмолекулярных образований, соответствующих кристаллической составляющей ПЭВП, и плавление кристаллитов регистрируется на спектре ТСТ в виде «высокотемпературного» пика [12]. Этот вывод подтверждается оценкой энергии активации ($\approx 0,764$ эВ) этого процесса, проведенной по методу температурного положения пика, так как известно, что определенное влияние на формирование объемного электрического заряда в облучаемых материалах оказывают примеси типа карбонильных (C=O) [11] и различные пероксидные группы [13], образующиеся в процессе γ -облучения и дающие мелкие или промежуточные уровни захвата, лежащие на глубинах до 1 эВ.

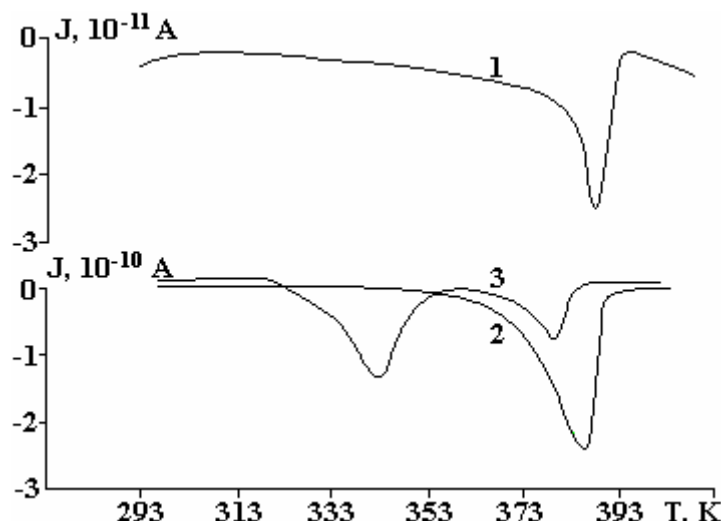


Рис. 1. Кривые ТСТ для ПЭВП, поляризованного в коронном разряде (1), γ -облученного (2) и предварительно облученного, а затем поляризованного в коронном разряде (3)

После воздействия коронного разряда на предварительно γ -облученные пленки ПЭВП на спектре ТСТ выделяются два пика – при 343 К и 378 К соответственно, причем максимальное значение тока низкотемпературного пика приблизительно в два раза больше, чем высокотемпературного (происходит заметное подавление этого пика). Наличие пика при 343 К указывает на то, что в исследуемых образцах присутствуют примеси, способные к захвату зарядов.

двух пленках из ПЭВП после γ -облучения преобладают низкоэнергетические ловушки и инжектированные из электрода при коронном разряде гомозаряды захватывались преимущественно ловушками (концы цепей, обрывки макромолекул, ненасыщенные связи), которые локализованы в поверхностных слоях пленки. Из этих ловушек носители зарядов высвобождаются при более низких, чем T_T , температурах. Характеристики короно- и радиоэлектретов на основе ПЭВП приведены в таблице. Из таблицы видно, что наибольший заряд ($6,58 \cdot 10^{-10}$ Кл), вычисленный по площади кривой тока короткого замыкания в области пика, накапливает облученный γ -квантами ПЭВП. Несмотря на то что воздействие коронного разряда на эти образцы приводит к незначительному уменьшению накопленного заряда до $5,48 \cdot 10^{-10}$ Кл, захват носителей заряда на низкоэнергетических ловушках обуславливает ухудшение стабильности короноэлектретов из предварительно облученных ПЭВП.

Аналогичные эксперименты проведены и для композитов ПЭВП, наполненных до 5% об. дисперсными оксидами Cu_2O и BaO . На рис. 2 представлены спектры ТСТ полиэтилена высокой плотности (кривая 1) и его композитов (кривые 2 и 3). Видно, что и в случае композитов носители зарядов были локализованы в объеме этих пленок на дефектах кристаллической структуры и высвободились в районе температуры T_T . Из рисунка также видно, что при практически неизменной температуре максимума ТСТ наполнение ПЭВП дисперсными оксидами приводит к существенному подавлению амплитуды ТСТ, что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности образцов.

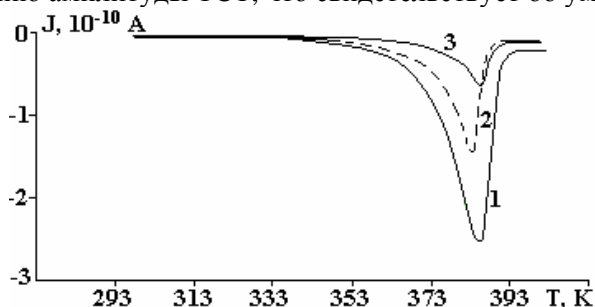


Рис. 2. Кривые ТСТ для ПЭВП (1), ПЭВП+5%об. Cu_2O (2) и ПЭВП+5%об. BaO (3), облученных дозой $5 \cdot 10^4 \text{Гр}$

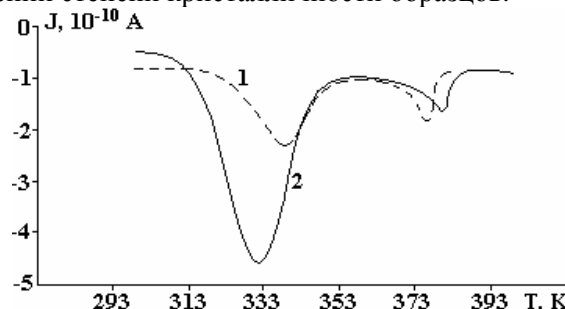


Рис. 3. Кривые ТСТ короноэлектретов из предварительно γ -облученных композитов ПЭВП+5%об. Cu_2O (1) и ПЭВП+5%об. BaO (2). $D = 5 \cdot 10^4 \text{Гр}$

Материал	Характеристики	Темп. максимума T_m , К	Энерг. актив. U , эВ	Заряд Q , Кл
ПЭВП (короноэлектрет)		386	0,764	$4 \cdot 10^{-11}$
ПЭВП (радиоэлектрет)		384	0,760	$6,58 \cdot 10^{-11}$
ПЭВП (электретирование в коронном разряде после предварительного облучения)		343 (I пик) 378 (II пик)	0,678 0,748	$3,65 \cdot 10^{-10}$ $1,83 \cdot 10^{-10}$
ПЭВП+5% об. Cu_2O (радиоэлектрет)		381	0,754	$2,63 \cdot 10^{-10}$
ПЭВП+5% об. Cu_2O (электретирование в коронном разряде после предварительного облучения)		339 (I пик) 376 (II пик)	0,671 0,744	$3,95 \cdot 10^{-10}$ $1,10 \cdot 10^{-10}$
ПЭВП+5% об. BaO (радиоэлектрет)		383	0,758	$8,04 \cdot 10^{-11}$
ПЭВП+5% об. BaO (электретирование в коронном разряде после предварительного облучения)		335 (I пик) 380 (II пик)	0,663 0,752	$1,32 \cdot 10^{-9}$ $9,5 \cdot 10^{-11}$

Наблюдаемые изменения в спектрах ТСТ предварительно облученных образцов ПЭВП после их электретирования в коронном разряде имеют место и для композитов на основе этих образцов

(рис. 3). На кривых ТСТ появляется низкотемпературный пик, температура максимума которого сдвигается в сторону более низких значений. Химическая природа наполнителя существенно влияет и на значение величины электретоного заряда. Как видно из рис. 3 и таблицы, композиты ПЭВП + 5% об. ВаО, предварительно подвергнутые γ -облучению, накапливают наибольший ($1,32 \cdot 10^{-9}$ Кл) заряд, основная часть которого локализуется главным образом на приповерхностных низкоэнергетических ловушках. Отношение зарядов Q_1 и Q_2 , вычисленное по площади соответствующих пиков, составляет приблизительно 14. Сравнительно большая способность композитов ПЭВП+5%об.ВаО накапливать электрические заряды связана с тем, что при одинаковых концентрациях наполнителя электропроводность композита с дисперсным наполнителем Cu_2O заметно больше, чем с ВаО [13].

Заключение. Установлено, что предварительное γ -облучение чистого ПЭВП и ПЭВП с включениями дисперсных оксидов Cu_2O и ВаО приводит к появлению на спектрах короноэлектретов дополнительного пика большей амплитуды и полуширины в районе 340К, резкому подавлению амплитуды высокотемпературного пика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Наука, 1982. 112 с.
2. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. 269 с.
3. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 176 с.
4. Боев С.Г., Ушаков В.Я. Радиационное накопление заряда в твердых диэлектриках и методы его диагностики. М.: Энергоатомиздат, 1991. 236 с.
5. Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электретный эффект и электрическая релаксация в полиолефинах, сшитых ультрафиолетовым излучением электрического газового барьерного разряда. Пластические массы. 2008. № 3. С. 44–47.
6. Ueno K., Uda I. and Tada S. Radiation-Crosslinked polyethylene for wire and cable applications. Radiat. Phys.Chem. 1991. Vol.37. No1. P. 89–91.
7. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic photoreceptors for xerography (Marsel Dekker, New York, 1993).
8. Pai D.M., Springett B.E. // Rev.Mod.Phys., 65, 163 (1993).
9. Горюховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
10. Медведев В.А. Теория токов термостимулированной деполяризации объемного заряда в облученных диэлектриках // Тезисы 6-й межд. конф. “Ядерная и радиационная физика”, 2007, Алматы, Казахстан. С. 414–415.
11. Chen St., Fouracre R.A., Banford H.M., Tedford D.J. The effects of gamma-irradiation on thermally stimulated current spectra in low-density polyethylene. Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 37. No. 3. P. 523–530.
12. Пинчук Л.С., Корецкая Л.С., Кравцов А.Г., Шаповалов В.А., Александрова Т.И., Гольдаде В.А. Исследование фотостарения полиэтилена методами термостимулированных токов. Высокомолекулярные соединения. Б., 2003. Т. 45. № 2. С. 335–340.
13. Кулиев М.М., Исмайлова Р.С. Электрические свойства композитов, наполненных дисперсными оксидами // Электронная обработка материалов. 2009. № 4. С. 51–54.

Поступила 31.03.10

Summary

An investigation has been made of permanent effects of γ - radiation on additive – free and doped with Cu_2O and ВаО high-density polyethylene (HDPE) using thermally stimulated current (TSC) techniques over the temperature range 293-413K. TSC spectra for corona – and radioelectret samples show a negative peak, centering around 378K is associated with the melting point of the material. The peak in the TSC spectrum in the low temperature region around 338K for samples dosed to $5 \cdot 10^4$ Gy and then corona poled is assigned to the release of homo-charge injected from the electrodes during polarization.

THE INHIBITION EFFECT OF TWO COMMERCIAL COMPOUNDS ON INTERFACE STEEL / NATURAL SOFTENED WATER

*Laboratoire de Traitement des Eaux Usées, Centre de Recherches et Technologies des Eaux, BP 273, 8020 Soliman, Tunisie, haneneakrou2000@yahoo.fr

**Unité de recherche Corrosion et Protections des Métalliques, ENIT, BP 37, 1002 Tunis-Belvédère, Tunisie

Introduction

The steel remains the more used material in industry although it is inevitably subject of corrosion. The addition of inhibitors has for objective to attenuate the consequences of corrosion. Several compounds are proposed to the industry as inhibitors, often presented without precision of the chemical composition and the system adapted (material, medium, operative conditions). The objective of this work is to study the protective power of two commercial compounds on carbon steel in aqueous environment. The two tested products are basis of nitrites and alkanolamine. It concerned the compounds the more used like commercial inhibitors [1].

The nitrites act while slowing down the anodic reaction, but associated at organic compounds, they can also accelerate the cathodic reaction. They adsorbed to the metallic interface, reduce the free energy of the system and prevent the metallic dissolution toward the solution. The inhibitory effect is less obvious in acidic environment because of the reduction of the nitrites ions. The presence of other aggressive ions in solution which can occupy the interface and prevent inhibitor adsorption is possible [2–3]. According to other authors, the protection is due to the formation of iron oxide (Fe_3O_4 and Fe_2O_3) following the oxidation of the iron hydroxides by the nitrites to the metallic interface to pH between 6.2 and 6.4 [1].

This type of inhibitor is used for the tubular industrial system protection in aqueous environment. The more used industrially is the $NaNO_2$.

The alkanolamines are used like inhibitor in acidic environment. They react by chemical adsorption followed of a dehydration of the OH function and a polymerization [4]. They are considered like cathodic inhibitor. In presence of the amines function, the chemical adsorption takes place by N-Fe links and the inhibitory effect is both anodic and cathodic [5].

The inhibitor forms a thick and compact layer that presents an effect of blockage and gate to the diffusion [6]. Different authors showed that more the chain carbonate is long, better is the protection.

The compounds bases of amines are commonly used such as inhibitors of steel to the carbon against the corrosion in rich environment in H_2S or CO_2 [1].

The performances of these two inhibitors are studied according to the time of immersion and while being based on the electrochemical impedance spectroscopy supported by analytic methods.

Experimental techniques

Material: The plain steel has been appropriated on a work belonging to a factory of sugar is present the following composition in %: C <0,07; S <0,0002; Min.: 0,38; P: 0,021; S <0,004; Cr <0,004; Cu <0,002; Al: 0,03; V <0,004.

The electrodes have a surface of $1cm^2$, coated by an inert resin. They are polished with the abrasive papers of active grid from 80 until 1200 then immersed in the ethanol and rinsed to the distilled water.

Electrolyte: it is constituted by underground water pumped of a boring situated within the factory and exploited for these needs. This water is produced by resins exchanged of ions. Its chemical composition is indicated in the table1.

Table 1. Water analyses

pH	TH ($^{\circ}F$)	TA (ppm $CaCO_3$)	CAT (ppm $CaCO_3$)	Cl ⁻ (ppm)	SO_4^{2-} (mg SO_4^{-1})	P_2O_5 (ppm)
8.4	0.5	5	270	639	315	1.13

Inhibitory: The table 2 carried the relative information to the two inhibitors, extracted of their technical charts. The inhibitory Kebecor n (Kn) is basis of nitrites, to use for the tubular systems without precision of the nature of water and the material. No indications for his toxicity are found. The dose of injection recommended varies from 0.2 to 0.5% according to the application method. The dose applied to the studied system is of 0.2%.

As noted, the inhibitory Sulfazur ATS is composed of derivatives of boron and alknolamines, efficient on plastic, stainless steel to the contact of a drinking water. It is considered like non dangerous compound. The injection dose recommended varies from 0.5 to 1%. The dose applied to the studied system is 0.75%.

Analyses by IR spectroscopy, achieved in the domain 4000-400 cm^{-1} (fig. 1), permitted us to get the following information, referring in the works of Bellamy and Avrans [7] and Kodama [8], and confirm the presence of the nitrites and of amino respectively for the two inhibitors The picks to 1448 cm^{-1} and 866 cm^{-1} identified for Kn, characterized carbonates whereas the nitrites appear toward 1267 cm^{-1} .

The peak situated to 1654 cm^{-1} relative the ATS compound can correspond to a primary alkylamine, and the peaks situated toward 1341, 1424 cm^{-1} and 1458 cm^{-1} to a secondary alkanolamine [9]. According to the technical chart, ATS would be a mixture of primary and secondary amines.

Table 2. Summary of the technical charts of the inhibitors

Commercial noun	Nature/Proprieties	Density pH	Water quality	Application's conditions	Action according to technical charts
Kebecor n= (Kn)	Contain nitrites	1,03±0,05 11	No precision	Evaporators, thermal-exchanged, tubular system.	no indication
Sulfazur ATS= (SATS)	Derived of bore and alkanolamines	1,2±0,02	Drinking water	Application for plastic materials, joints, stailness and carbon steel.	Formed a protector film at interface.

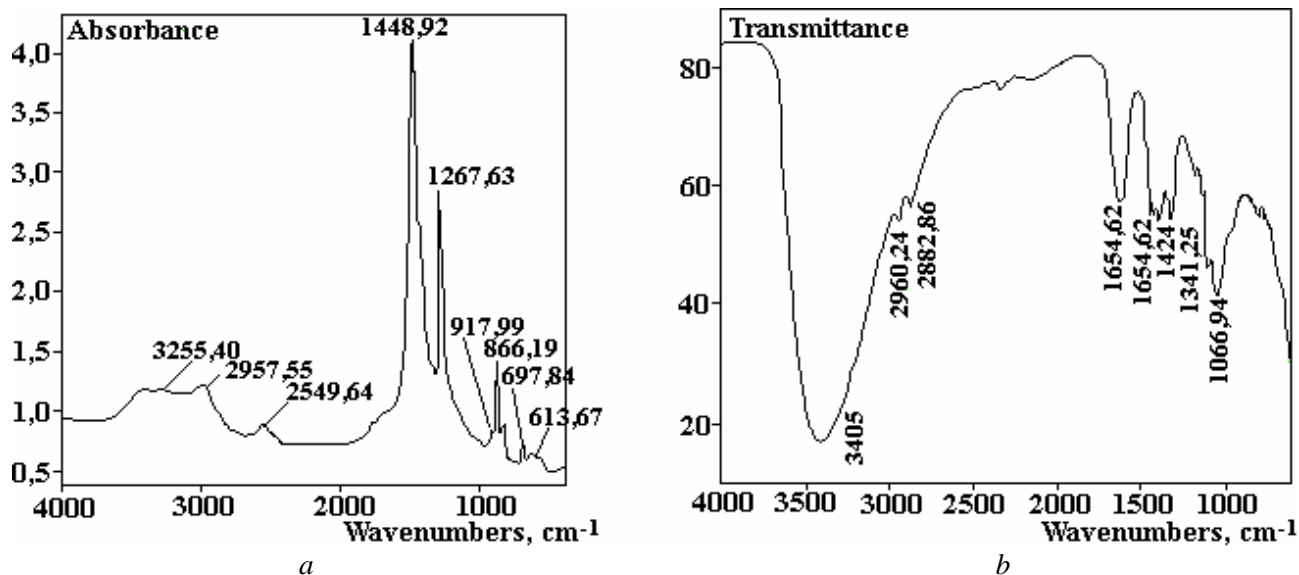


Fig. 1. IR- spectres of the compound Kn (a) et ATS (b)

EIS measurements: they were performed using static electrode. The reference electrode is one the saturated calomel one (SCE). The platinum electrode is used a auxiliary electrode. The diagrams of impedance are carried out in potentiostatic-mode at the corrosion potential, using Solartron Schlumberger model (a potentiostat 1286 linked to 1250 frequency response analyser) piloted by the software FRACOM. The amplitude of variation E sinusoidal is ± 10 mV, the frequency range varies from 60 kHz to 10 mHz. The experimental results are fitted by the ARIANE software.

Atomic force Microscopy (AFM): these analyses are achieved using (AFM SII SPI 3700) with one constant interaction fashion. It is used to observe the surface after immersion in the solutions in presence of inhibitors.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): the samples are irradiated with MgK_{α} . The peak corresponding for C1s (contamination) is at 184.0 eV. The analyses are carried out using VG Escalab MK II. The samples are prepared by the same procedure for the AFM experiments.

Experimental results

Interface polished steel /softened water:

To the contact of water softened, the steel corrodes and the surface is covered by a corrosion product layer that is developed during the immersion time. In a previous work [10], the answer of the interface after a short time of immersion (fig. 2) has been assigned by the presence of HF (high frequency) loop relative of the formation of porous layer. This loop is more developed according to the time (26 and 84 days). The second loop refers to diffusion phenomena. According to the time, the HF loop is more complex (fig. 2,*b*, 2,*c*). It is equivalent to the superposition of the different oxides layers [11]. These layers offer any considerable protection for studied interface because the L_{LF} decreases according immersion time.

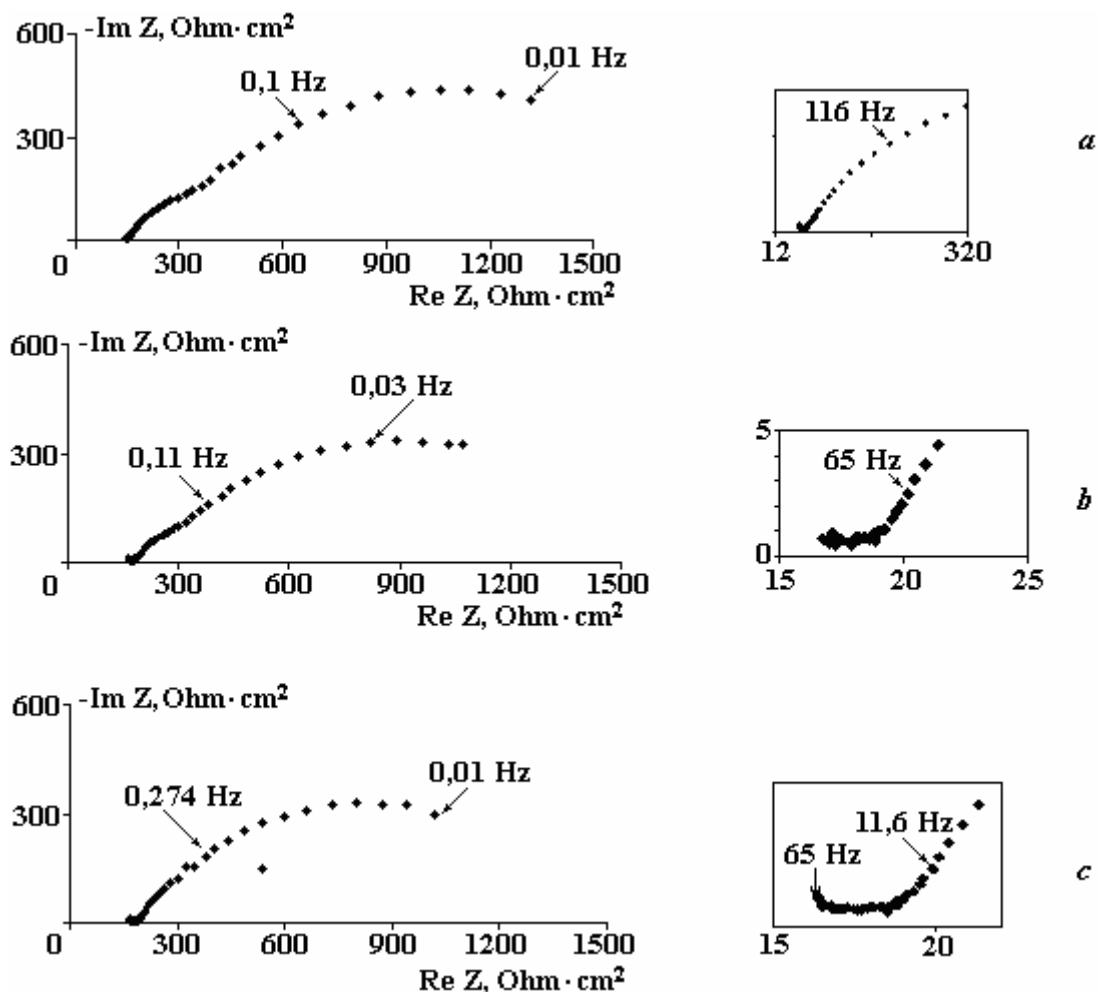


Fig. 2. Evolution of EIS diagrams of the system polished steel / softened water according to the time: (a) 1 day, (b) 26 days, (c) 84 days

Inhibitory basis of nitrites (Kn):

In presence of Kn, the surface of a specimen remains intact after an immersion of 54 days (fig. 3(a)). The observation of the surface state by AFM after 86 days of immersion reveals the presence of an uniform layer, of thickness about 0.8 μm and maximal thickness about 1.58 μm localized in some points (fig. 4 (a)). The XPS analyses of the surface corresponding to the Fe, O, C, N, Na transition are carried out (fig. 5(a)). The different percentages are presented on the fig. 5(a). The presence of N (4.9%) demonstrates that the inhibitor is adsorbed at the surface. The relative spectre in O1s, indicates the presence of an important peak at 533 eV relative to the OH of the water molecule and a little peak at 530 eV corresponding to the oxygen bounding of ferric oxides [11]. In the same way on the spectre of Fe 2p, the relative peak to the oxides of iron (711 eV) is weak, whereas the iron is mostly bound in the metallic Fe suggesting that the film is thin.

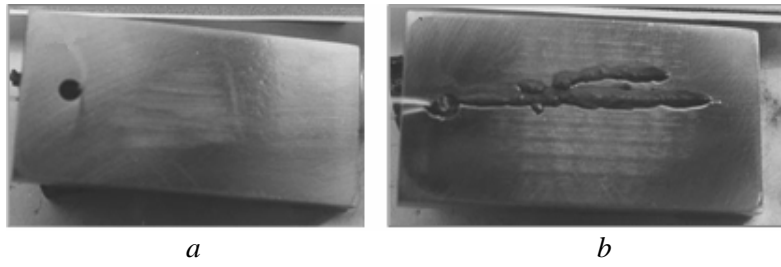


Fig. 3. States of the polished surfaces immersed in the softened water + 0,2% Kn during 54 days (a), + 0,75% ATS during 22 days (b)

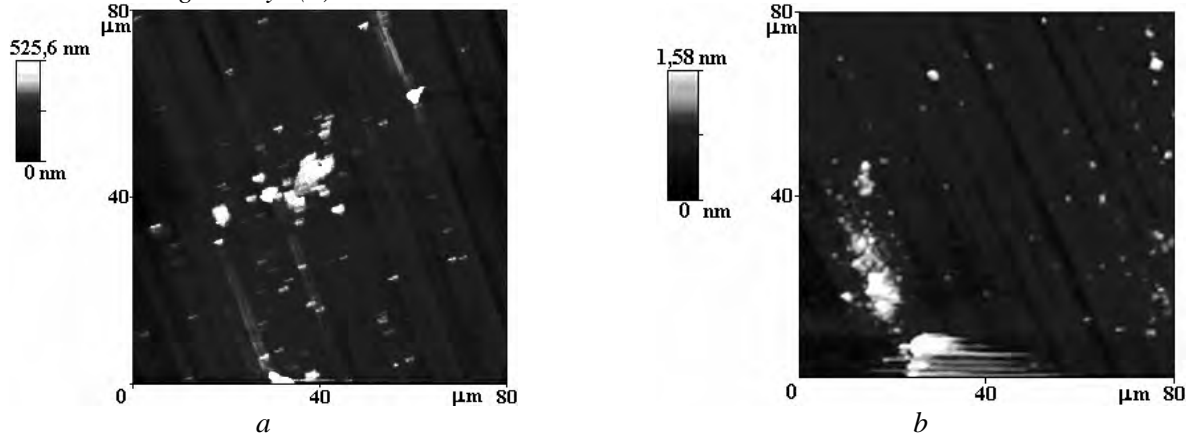
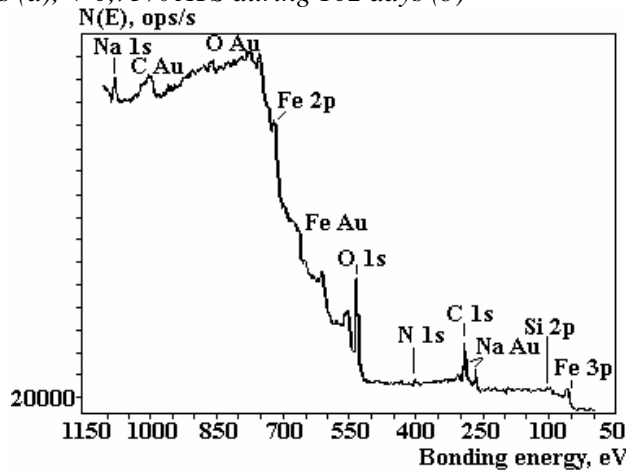
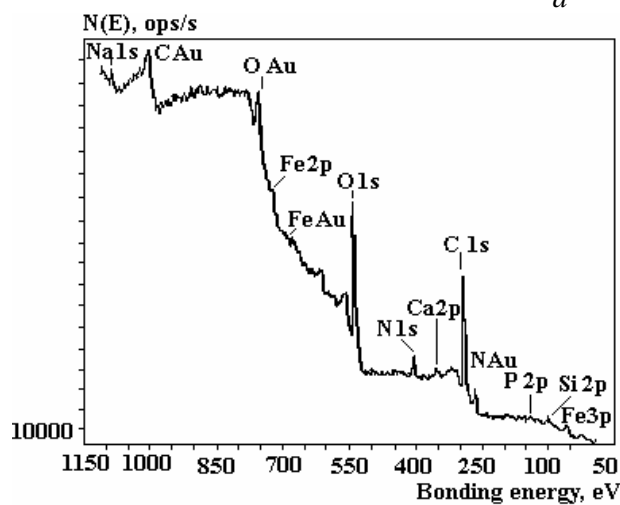


Fig. 4. AFM pictures of the surface of the polished steel immersed in the softened water + 0,2% Kn during 86 days (a), + 0,75% ATS during 102 days (b)



Pick	B.energy	Air	%
O 1s	531,05	783,21	41
C 1s	285,2	660,75	34,6
Fe 2p	725,1	192,28	10,1
N 1s	400,15	109,05	4,9
Na 1s	1071,55	204,09	10,7
Si 2p	102,35	37,29	2



Pick	B.energy	Air	%
O 1s	532,6	726,82	32,5
C 1s	285,55	1227,26	54,8
Fe 2p	724,7	50,08	2,2
N 1s	400,6	109,05	4,9
Na 1s	1071,9	83,5	3,7
Si 2p	102,25	26,45	1,2
Ca 2p	352,15	6,33	0,3
P 2p	133,9	9,12	0,4

Fig. 5. XPS spectra for the polished surface steel immersed in the softened water + 0,2% Kn during 86 days (a), + 0,75% ATS during 102 days (b)

The EIS diagram presents a different form for the interface polite steel / softened water, it is formed by an ascending branch, with a very important L_{LF} which is about $15 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ after one day and reaches $150 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ after 59 days. This demonstrates an important protective effect (fig. 6).

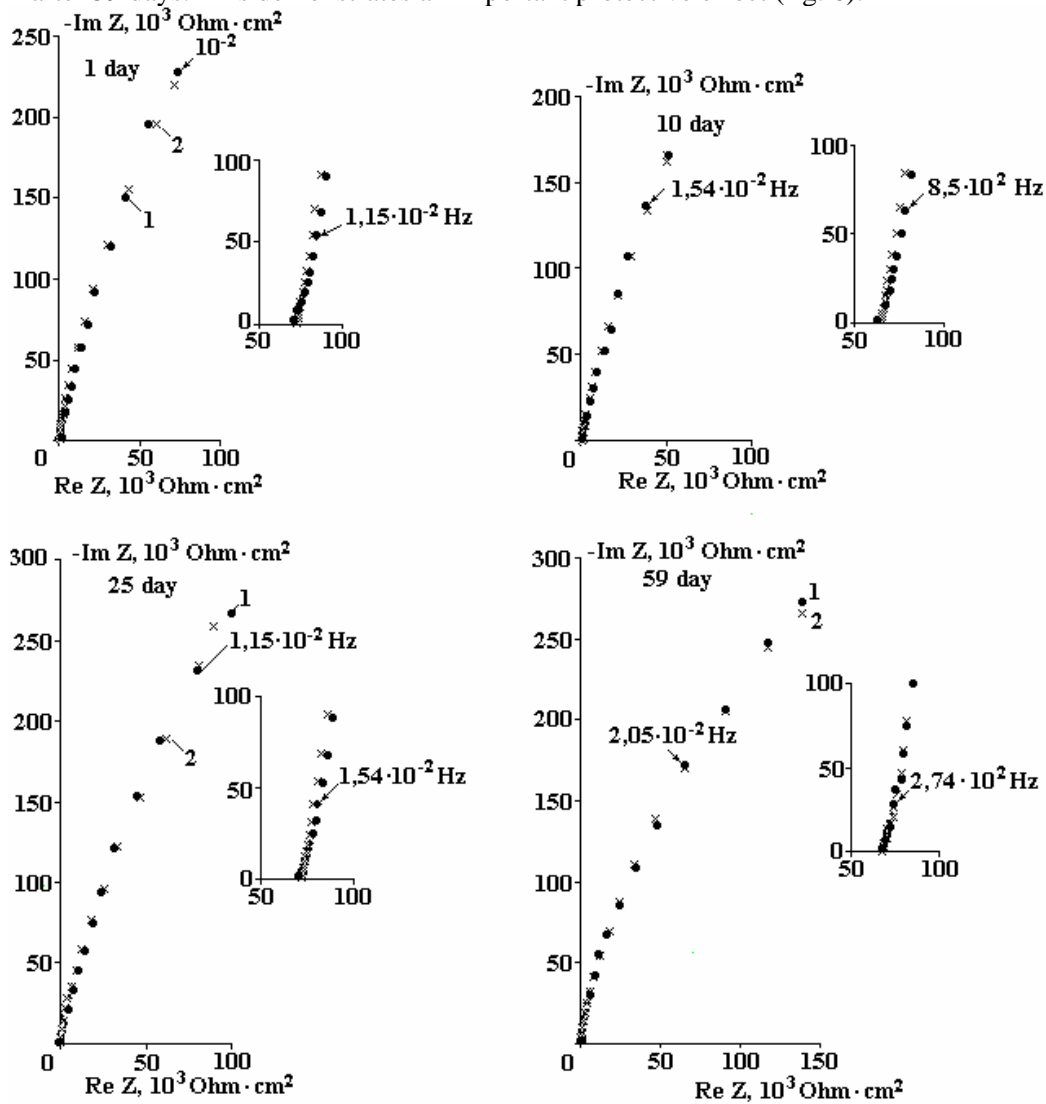


Fig. 6. The evolution of the EIS diagrams of steel impedances in the /eau carbon softened + 0,75% ATS during the time. 1 – exp; 2–adj

The experimental data are fitted with the equivalent electric circuit represented in fig. 7 that is the combination of a resistance – CPE (constant phase element). Because of the non idealist of the interface behaviour, an element of constant phase (CPE1) is used to estimate the double layer capacity [12] in parallel with the transfer resistance localized in the pores or the imperfections of interface layer [13–15].

To confirm the choice of the electric circuit used in the case of the Kn compound, it is interesting to estimate the number of the time constants from the relative slopes to the diagram of the $\text{Ln}(-\text{Im}Z) = f(\text{Ln}(\text{frequency}))$. This slope is different from the unity which confirms the choice of a CPE instead of an ideal capacity.

An example correspondent 10 days (fig. 8) confirms the presence of only one slope and therefore only one constant of the time ($\tau = RC$).

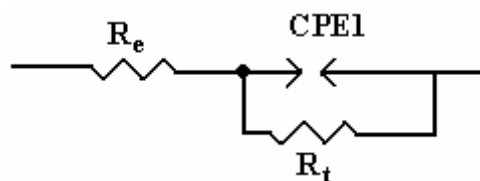


Fig. 7. Equivalent Circuit to the interface polished steel /softened water + 0.2 % Kn, R_e : electrolyte resistance; $CPE1$: CPE relative of the double layer; R_t : transfer resistance

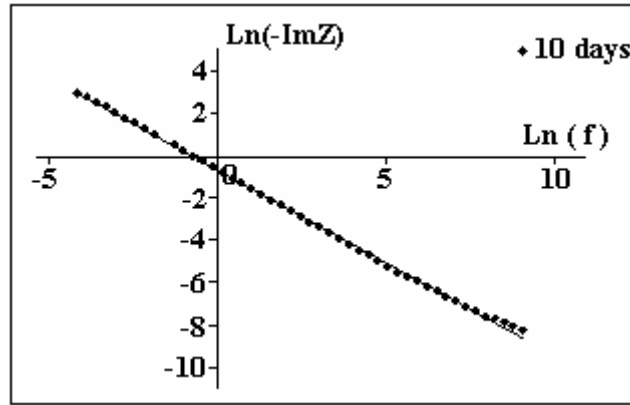


Fig. 8. An example for $\text{Ln}(-\text{Im}Z) = f(\text{Ln}(f))$ for the Kn compound. $y = -0,8693x - 0,6734$

The table 3 summarizes the evolution of the theoretical values at the corrosion potential which is obtained and stabilized after 59 days to reach -158 mV/SCE . It translates an effect of nitrites compound on the anodic metallic dissolution.

Table 3. Theoretical parameters for EIS diagrams according to polished steel / softened water + 0.2 % Kn

Time(days)	E_{corr} (mV/ECS)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE} \cdot 10^6 /$ $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-(1-\alpha)}$	α_{theo}	$R_i / 10^4$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_0 /$ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
1	-265	72.58	79.3	0.89	141	48.43
3	-224	68.59	56.6	0.90	101	30.54
10	-198	64.73	62.3	0.89	86	31.54
25	-189	72.41	53.0	0.90	94	28.57
44	-165	79.02	44.0	0.91	90	60.41
59	-158	68.92	41.7	0.91	70	55.25
73	-158	85.01	38.4	0.91	56	57.27

The values of the transfer resistance increase greatly and this behaviour demonstrate the protective effect of the inhibition film. The inhibitor would rather act on the activate sites blocking the anodic reaction; this hypothesis being compatible with the action of the nitrites [1]. However, R_i decreases according to the time, this behaviour can result from the partial deterioration result of the penetration of water following the protective layer [16]. The value on angular α varies from 0,89 to 0,91. The constant Q has the dimension of $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-(1-\alpha)}$ represents the CPE. The value of double layer capacity is determined by the following equation:

$C_0 = [Q(R_e^{-1} + R_i^{-1})]^{1/\alpha}$ [16]. The double layer capacity evolves inversely with the resistance variation. It increases slightly that means a partial alteration of inhibitor film.

Inhibitory basis of alkanolamine (ATS):

The continuous immersion of a steel sample in the softened water added of this inhibitor during 22 days put in evidence a localized corrosion on fixation hole (fig 3-b). The AFM analyses show the recovery of the surface by a homogeneous layer of thickness 262 nm and maximal 525.6 nm after 102 days of immersion (fig. 4,b).

The XPS analyses show that it formed an organic layer containing Fe and Na (10%), and rich in N (4.9%) (fig. 5,b). The percentage of nitrogen suggests that there is a good recouvrement of the surface by the inhibitor. The relative spectre in O1s, indicates the presence of a peak relative at 530 eV attributed to the oxygen bound to an iron oxide. The Fe 2p spectra present a peak at (711 eV) what is more important for this inhibitor.

The potential of corrosion becomes more anodic according to the time. Their evolution according to the time shows that it is about a chemical adsorption.

The EIS diagrams show a linear part 45° to the very low characteristic frequencies of a very slow diffusion phenomenon that can take place within a layer (fig. 9).

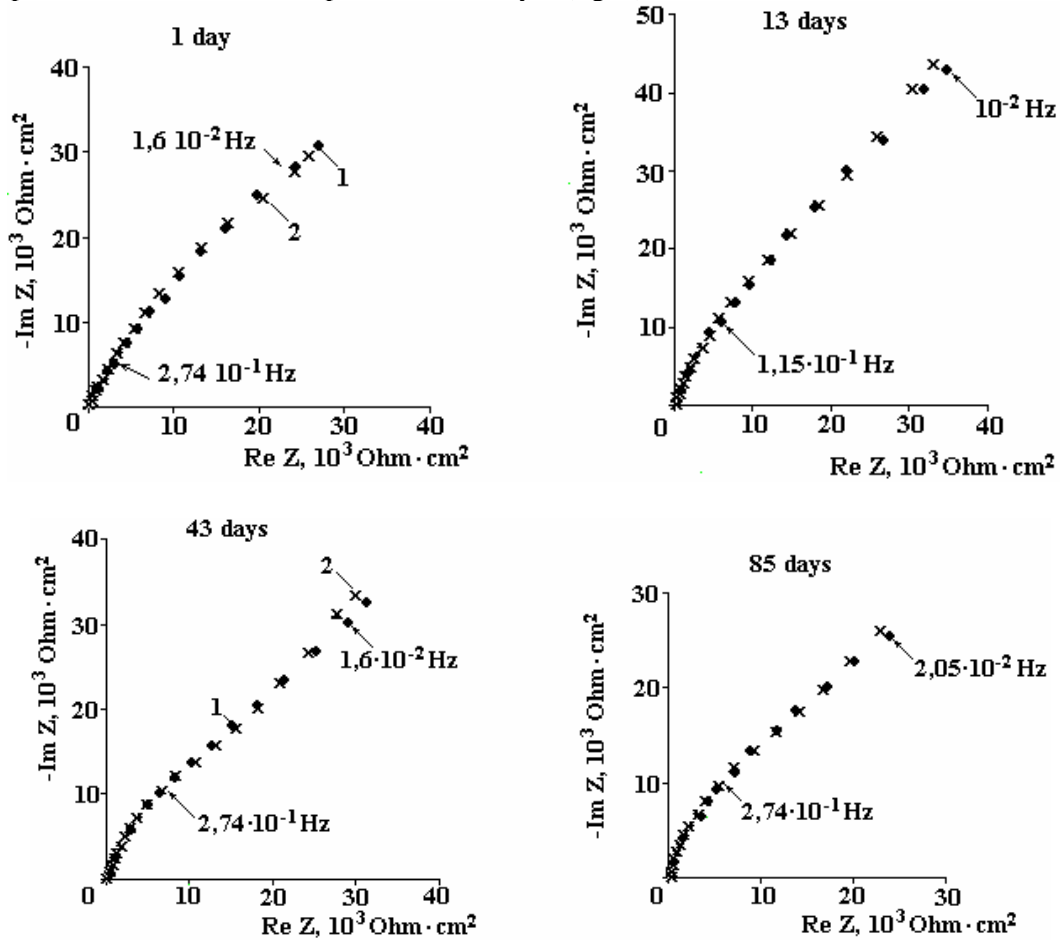


Fig. 9. The evolution of the EIS diagrams of steel impedances in the /eau carbon softened + 0,75% ATS during the time. 1 – exp; 2 – adj

The data of the applied impedance diagrams are fitted by the equivalent electric circuit schematized on the fig. 10. The circuit is formed by a double layer capacity – transfer resistance in parallel, in series with infinite diffusion impedance. The all is in series with an electrolyte resistance.

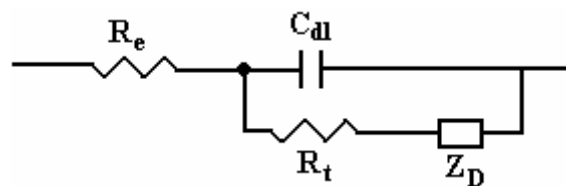


Fig. 10. Equivalent Circuit to the interface polite steel /softened water + 0.75% ATS, R_e : electrolyte resistance, C_{dl} : The double layer capacity, R_t : transfer charge resistance, W_i : Z_D : infinite diffusion impedance

Table 4. Theoretical parameters of EIS diagrams of polite steel /softened water + 0.75% ATS

Temps (days)	R_e $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_t / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$R_d / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$T_d / \text{ s}$
1	102.95	22.05	39.46	9198	2.86
3	107.07	40.83	39.06	14298	5.12
13	102.48	60.88	38.88	11731	5.54
43	103.61	45.84	40.24	10046	1.39
61	111.23	52.44	38.90	10891	1.63
85	97.925	54.22	38.65	10580	1.25

The table 4 gives the theoretical parameters of different elements in the case of the ATS compound. The values of the transfer resistances don't present a considerable variation according to the time while being more important for longer times. The resistance of diffusion is important; it means that it is about diffusion very apparent within the layer formed by the alkanolamines.

Discussion

The two inhibitors seem to act on the same way, while forming a protective layer on steel surface, whereas the answer of the interface showed by electrochemical spectroscopy impedance is different. In the case of the alkanolamines, we have a phenomenon of diffusion, limiting the kinetics of the reaction which is absent in the case of the nitrites.

If we compare the inhibitor efficiency, nitrites increases the polarisation resistance by the formation of a uniform layer with 0.8 μm of thickness. It is more efficient than the layer formed by the ATS compound basis of alkanolamine. However, the properties of the first deteriorate slowly according to the time whereas the one of the second inhibitor has the tendency to stabilize. However, the two inhibitors especially bring a very efficient for the industrial materials when water circulates in closed buckle (case of the intersections). The use of the compound basis of nitrites can present a risk for human being because of its toxicity. The ATS compound seems to favrite a localized corrosion, its use wouldn't be advised for the industrial works with complex shape (containing corners).

In an industrial environment, the works made by steel often present rough surfaces attacked during the storage, transportation or machining. The surface is a parameter influencing considerably the action of the inhibitor, the same tests have been achieved on raw surface metal presenting to its surface several layers of oxides.

In the fig. 11, it is presented the evolution of the limits low frequencies (R_p) in absence and in presence of the two inhibitors on polite and raw surfaces. Only the compound basis of nitrites (Kn) presents a weak protection on the raw surface, but remains very limited comparing to the polite state. No action is noted for the inhibitor basis of alkanolamine (ATS sulfazur).

In order to stand always in the industrial conditions, a cleaning of the raw steel has been achieved by a solution 39% of HCl containing 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of hexamethylene-diamine. The limit low frequencies are more important and the protection is improved, but it remains very weak in relation to a polished surface (fig. 11).

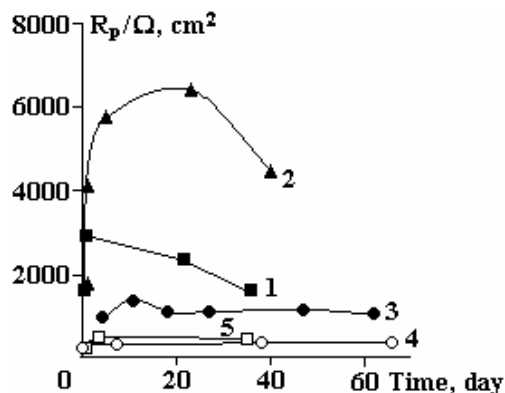


Fig. 11. Evolution of the limits low frequencies (R_p) according to the time. 1 – raw (+Kn); 2 – scoured (+Kn); 3 – polished steel; 4 – raw steel; 5 – raw (+ATS)

Conclusion

The protection of the surface steel offered by two commercial inhibitors basis of nitrites and alkanolamines in aqueous environment (softened water) has been studied by electrochemical impedance spectroscopy supported by analytic methods. The two inhibitors protect the polished steel interface respectively by the formation of protective layers respectively with 0.8 μm and 0.26 μm of thickness.

In the case of alkanolamines, the reaction kinetic is limited by the diffusion following the infinite layer. However, the charge transfer is the phenomena what has the low rate in the reaction.

The protection gotten by the two inhibitors is strongly affected to the state of surface, raw surface interferes with the action of the inhibitors.

REFERENCES

1. Rozenfold I.L. Corrosion Inhibitors Ed Mc Graw-Hill international book company, 1982.
2. Akrouf H., Bousselmi L., Triki E., Maximovitch S., Dalard F. Effect of non-toxic corrosion inhibitors on steel in chloride solution // Journal of materials science, 2004, vol. 39, pp. 7341–7352.

3. Akrouit H., Bousselmi L., Triki E., Maximovitch S., Dalard F. Adsorption mechanism of non-toxic organic inhibitors on steel in solutions at pH 8 determined by electrochemical quartz crystal microbalance measurements, *Materials and Corrosion*, 2005, No. 3, 5, pp. 185–189.
4. Frignani A., Monticelli C., Trabanelli G. Tryptamine as a green corrosion inhibitor in 0.5 desecrated sulphuric acid, *Proceedings of the 9th European Symposium on corrosion inhibitors*, Ann.Univ. Ferrara, N.S. Sez. V, 2000 Suppl. N. 11 pp. 749–759.
5. Kawai T., Nishihara H., Aramaki K. Corrosion of Iron in Electrolytic Anhydrous Methanol Solutions Containing Ferric Chloride., *Corrosion. Science*, 1995, Vol. 37, pp. 823–831.
6. Ochoa N., Baril G., Moran F., Pébère N. Study effect of the properties of a multi-component inhibitor used for water treatment in cooling circuits, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, vol ,34, pp. 497–504.
7. Kodama H. Infrared spectra of mineral. Edition. Research Branch Agriculture Canada, Technical Bulletin-1E V1, 1985.
8. Avran M., Mteescu Ch. Infrared spectroscopy. Wiley interscience, 1996.
9. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules V1, 3rd ed Chapman Andhall, 1975.
10. Bousselmi L. Etude analytique et électrochimique de l'interface acier ordinaire-eau de la nappe du complexe terminal : contribution des méthodes transitoires. hThèse de Doctorat de la faculté des Sciences de Tunis, 1995.
11. Bousselmi L., Fiaud C., Tribollet B., Triki E. Impedance spectroscopic study of steel electrode in condition of scaling and corrosion interphase model, *Electrochimica Acta*, 1999, pp. 4357–4363.
12. Kern P., Landolt D. Adsorption of bromine labeled carboxylic acid inhibitor on iron measured with EQCM, EIS and XPS, *Corrosion science*, 2002, N 44, pp.1809–1824.
13. Tink T.A., Pébère N., Hang T.T.X., Hervaud Y. Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel, *Corrosion science*, 2002, Vol 44. P. 2055–2071.
14. To X.H., Pébère N., Pelaprat N., Boutevin B. Corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate, *Corrosion Science*, 1997, N. 39, pp.1925–1934.
15. Pébère N., Picaud T.H., Duprat M., Dabosi F. Evaluation of corrosion performance of coated steel by the impedance technique, *Corrosion Science*, 1989, N 29 pp. 1073–1086.
16. Brug G.J., Van Den Eeden A.L.G., Slyters-Rehbach M., Slyters J.H. The analysis of electrode impedance complicated by the presence of the constant phase element, *Journal of analytical Chemistry*, 1984, Vol. 176, pp. 275–295.

Received 13.04.10

Summary

The protection against the corrosion of the carbon steel in aqueous environment by commercial inhibitors, based of nitrite and alkanolamine, has been studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and several analytic methods. An inhibitor's efficiency has been determined with the two compounds on polished surface in presence of softened water. The results show that the two inhibitors act by the formation of protective layer on interface steel/electrolyte but the efficiency is more important in the case of the nitrite compound thanks to the formation of film with thickness estimated by Atomic force microscopy (AFM) at 0.8 μm after 102 days of immersion. In the case of the nitrites, the inhibitor film is a porous layer, weak conductor and presents a considerable increase of the charge transfer resistance with time. This is a result of an interest protection of the surface against corrosion. The low frequencies limit (L_{LF}) reaches about 150 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ after 59 days of immersion. In the case of the alkanolamine, XPS (X-Ray Spectroscopy) show that the film formed is richer of Fe ions but is offered a considerable protection of the interface, its thickness is about 0.26 μm and L_{LF} reaches about 35.5 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ after 61 days of immersion. The influence of surface state is discussed in this paper, in fact on raw surface steel, no inhibitor efficiency is observed. A few protections are given with a crude surface in contact with water softened in presence of the nitrite compound.

OPTICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF CHEMICALLY DEPOSITED MERCURY CADMIUM SULPHIDE THIN FILMS

* College of Engineering, Pandharpur- 413304, M.S., India, lendavesatish@gmail.com

** Thin Film and Solar Studies Research Laboratory, Department of Physics (Appli. Elect.), Solapur University, Solapur- 413255, M.S., India

1. Introduction

The II – VI semiconductor compounds, especially the cadmium chalcogenides, are of technically and potentially important class of materials and have been extensively studied owing to the fact that their physical and materials characteristics can be altered to cope up with the desired application potential. In the real sense, they are the materials of only the applied interest and possess key role in the optoelectronic and electro-optic devices such as photoelectric, photovoltaic and photoconductive cells [1–10]. In addition Cd-rich compounds have been reported to be reasonably efficient in photovoltaic solar cell applications [6, 7, 10–12] and in an effect to do so mercury can be incorporated into Cd-based chalcogenides to reduce the materials band gap and enhance the electrical conductivity significantly [12–15]. Both CdS and HgS exhibit similar crystallographic features and therefore there is a scope for engineering of their properties to the desirable limits. In an attempt to achieve the above goals, we tried to deposit CdS and Cd_{1-x}Hg_xS thin films using our idogeneously developed chemical deposition process [7, 11, 13–16]. The working parameter, x , was varied in the limit $0 \leq x \leq 0.25$. The growth mechanism, reaction kinetics and few of the spectro-optical characteristics of series of materials have been examined.

2. Experimental

2.1. Synthesis of the Hg_xCd_{1-x}S thin films

Hg_xCd_{1-x}S thin films of varying composition ($0 \leq x \leq 0.25$) were deposited onto the optically plane glasses by a chemical deposition process [7, 11, 13–18]. Equimolar solutions of cadmium sulphate, mercury chloride and thiourea were mixed into their stoichiometric proportion to obtain x from 0 to 0.25. Initially, aqueous solutions of Cd²⁺ and Hg²⁺ ions were mixed together in a glass beaker 250 ml in capacity and complexed with sufficient quantities of ammonia and triethanolamine. The sulphur ion source (thiourea) was provided at a constant rate from outside. The chemo mechanically and ultrasonically cleaned glass substrates were assembled on a specially designed substrate holder and were rotated in reaction container with a constant speed of 72 ± 2 rpm. Thus a constant, automatic, and uniform mechanical stirring of the reaction mixture was made feasible. The deposition was carried out at a pH value of 10.8 ± 0.2 . The deposition temperature was optimized as 60°C .

2.2. The techniques of characterization

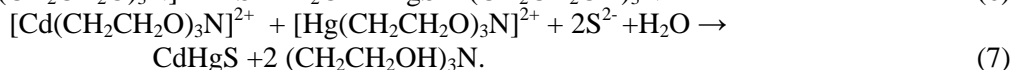
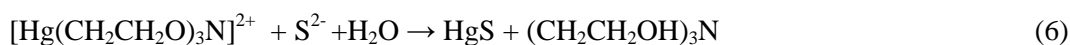
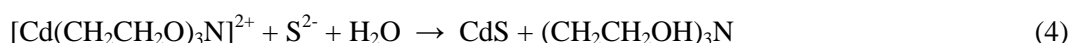
The layer thicknesses of various samples were measured using an interference technique. The optical absorption spectra for these samples were recorded in the 300–1000 nm wavelength range. A spectronic 20-D spectrophotometer was used for this purpose. The surface morphology was observed through a scanning electron microscope, stereoscan 250 MK III, (Cambridge, Instruments, UK). The X-ray diffractograms were obtained to determine the crystal structure of the as-deposited films. The range of 2θ values was from 10° to 80° ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$).

3. Results and discussion

3.1. Kinetic studies

The thin film layers of CdS and Hg_xCd_{1-x}S were deposited in an aqueous alkaline medium having pH value 10.8 ± 0.2 . The substrates used were spectroscopic grade glass microslides. First, the CdS films were synthesized as follows: 10 ml (1M) CdSO₄ solution was taken in a 250 ml beaker and a sufficient quantity of hydrolyzed ammonia and triethanolamine solutions were added to it to form a complex. The temperature of the reaction mixture was then raised to 60°C . The glass substrates mounted on a specially designed substrate holder were kept rotating with a constant 72 ± 2 rpm speed in the reaction vessel containing the complex compound. A special arrangement was made for simultaneous addition of 10 ml (1M) thiourea into the bath during deposition. The period of deposition was 90 mins. The films were then detached from the system and

washed with double distilled water, dried and preserved in dark desiccator. The synthesis of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) films was done as follows [17, 18]: The appropriate volumes of CdSO_4 and HgCl_2 , each 1M, were taken in a reaction bath and triethanolamine was added to form a complex compound containing Cd^{2+} and Hg^{2+} ions. To this, ammonia was added to enhance the film adherence. The sulphur source was provided at a constant rate of 0.8 ml / 5 min. Triethanolamine controls the rates of reaction of Cd^{2+} , Hg^{2+} and S^{2-} ions to be settled on the substrate surface. The solubility products of metal sulphides are very small and are: $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 10^{-27}$ and $K_{\text{sp}}(\text{HgS}) = 10^{-52}$. The over all reactions can be formulated as [17, 18]:



The growth of CdS and $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ films on glass strip surface has been studied as a function of the deposition temperature and time. The growth rate is dependent on the deposition time and is shown in figure 1,a. It is seen that initially the films grew almost linearly and tend toward saturation for longer durations. The time dependence of growth could be justified from the following facts. Initially, at shorter deposition times, the number of ions present in the solution, which deposited onto the substrate surface, is large and they have free access to condense on the substrate surface. As the time passes the solution bulk becomes depleted of the ions that decreased the further growth rate. For longer deposition time the solution bulk still becomes depleted of the ions reducing the growth rate to a practically zero value [17, 18].

The temperature dependent growth is shown in figure 1,b. It is seen that at low temperature the growth is very slow and the growth rate increases almost linearly with increasing temperature (up to a moderate temperature, typically 60 °C). Beyond 60 °C, precipitation results at a faster rate causing decrease in layer thickness. The best conditions for the deposition process for yielding quality deposits are: temperature 60 °C and growth time 90 mins [17, 18].

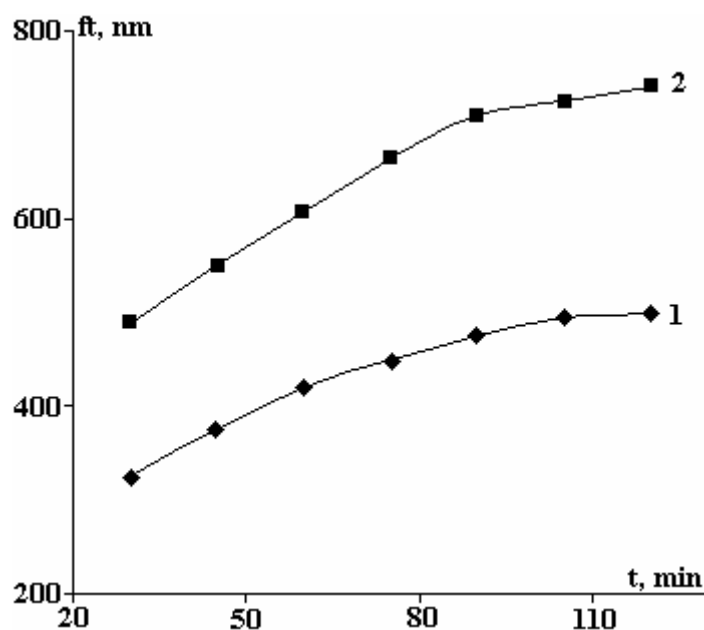


Fig. 1,a. Variation of film thickness with deposition time. 1 - $x = 0,01$; 2 - $x = 0$. Conc = 1M; Speed = 72 rpm; Temp = 60 °C; pH = 10.8 ± 0.2

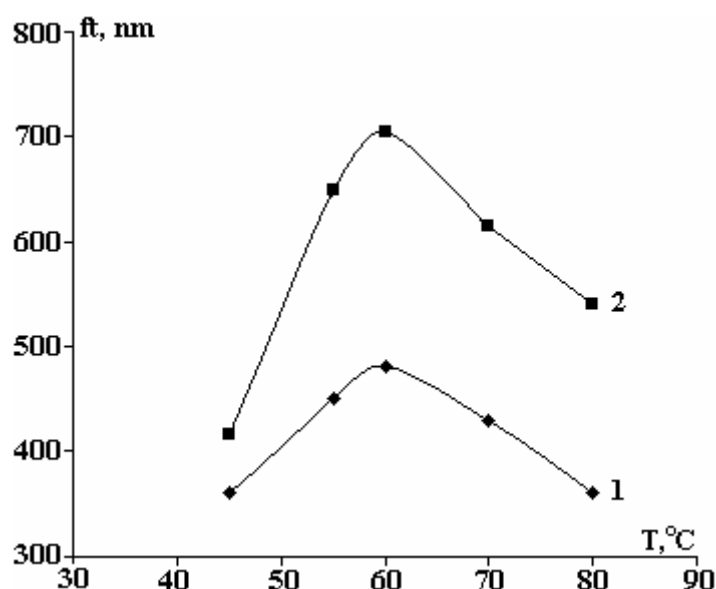


Fig. 1,b. Variation of film thickness with deposition temperature. 1 - $x = 0,01$; 2 - $x = 0$. Conc = 1M; Speed = 72 rpm; Time = 90 min; pH = 10.8 ± 0.2

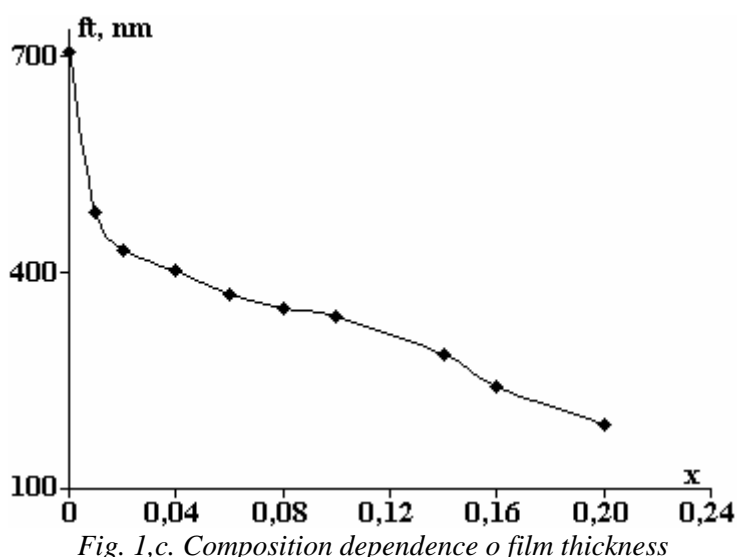


Fig. 1,c. Composition dependence of film thickness

As one of the physical parameters, the effect of film composition (x) on the film thickness was also studied. It is found to be decreased with x as shown in figure 1,c. The as-grown films were tightly adherent to the substrate support, relatively uniform and smooth, and diffusely reflecting with colour changing from yellowish red to pale yellow and finally yellowish black as x was changed from 0 to 0.25.

The X-ray diffractograms (figure 2) of these samples were obtained within the range of 2θ angles between 10° to 80° (CuK_α radiation) to obtain the structural informations. The peaks were identified by comparing interplanar distance (d) and relative intensities (I / I_{max}) obtained from the XRD patterns with the standard JCPD data. The diffractograms showed that the as-deposited films are polycrystalline in nature over the $0 \leq x \leq 0.25$ range and both CdS and HgS exhibited hexagonal wurtzite structure [19, 20]. The dominant reflections, (101) and (002), shifted towards lower 2θ side with increasing d values from 3.046 to 3.076 Å for (101) plane and 3.347 Å to 3.376 Å for (002) plane, respectively, for the change of x value from 0 to 0.08. It has also been observed that the intensities of reflections for (101) and (002) reflections increased continuously up to a value of x equal to 0.08. The changes in the intensities of reflections and d values suggest that the crystallite size has been enhanced after incorporation of Hg in the lattice of CdS. It is also surprising to note that the intensities of reflections and corresponding d values for the (112) reflection remained more or less the same (showing no appreciable change) for all the x values of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ composites. The calculation of lattice parameters a and c shows variation with x . The average crystallite size of the composites were determined using FWHM method. The crystallite size seems to be varied from 13.4 to 18 nm. The detailed investigation is under way.

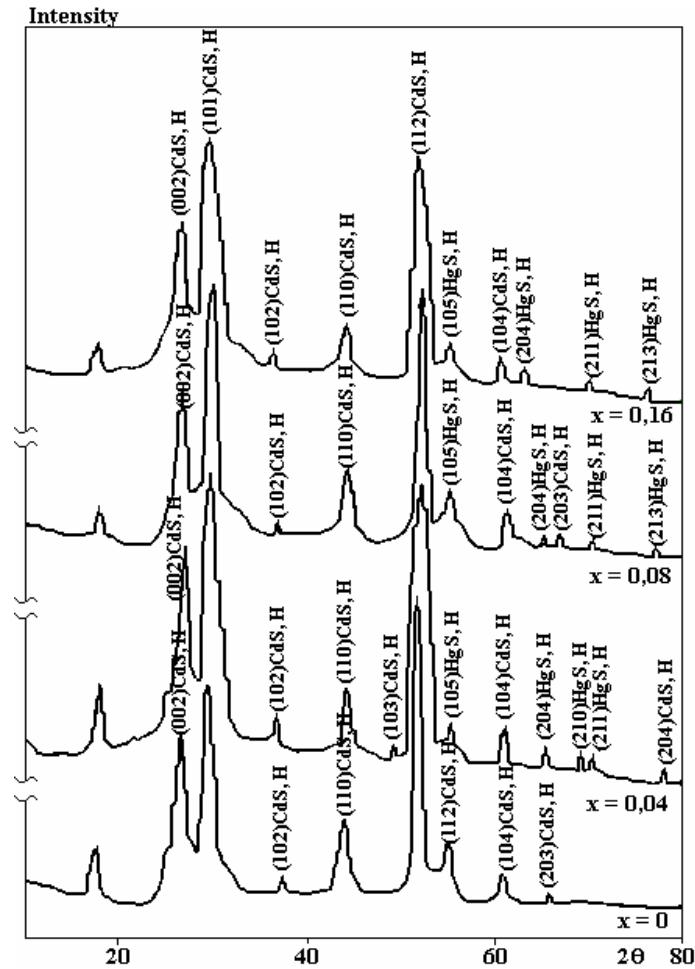


Fig. 2. X-ray diffractograms for $x = 0, 0.04, 0.08$ and 0.16

3.2. The optical absorption studies

The optical absorption spectra of the various HgCdS thin films, corrected for glass substrate absorption, were therefore obtained in the range of wavelengths from 300 to 1000 nm for seven representative samples (figure 3,a). The spectra were analyzed to evaluate the absorption coefficient (α), optical gap (E_g), and nature of the transitions. The spectra clearly indicated two regions; one for higher wavelengths with practically negligible absorption and other for lower wavelengths that correspond to the maximum absorption. It is found that the absorption coefficient of the pure CdS and CdHgS samples is high; of the order of 10^4 cm^{-1} . For direct transitions, the absorption coefficient (α) and the photon energy ($h\nu$) are related as [17, 21–22]:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (8)$$

Thus a plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ should be a straight line whose intercept on the energy axis gives the energy gap, E_g [21, 22]. Figure 3,b shows the variation of $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ for seven film compositions. The straight-line nature of the plots indicates direct type of transitions. The optical gaps were then estimated for all the samples from the extrapolation of the linear regions and are plotted against the Hg concentration as shown in figure 3,c. A decrease in band gap, typically from 2.42 to 1.75 eV with increase in Hg concentration from zero to 0.25 mol. % has been observed. The decrease in band gap can be ascribed to the excess Hg that makes the donor levels degenerate and merge into the conduction band of CdS [17]. The transitions are of the direct type.

3.3. Microscopic studies (SEM)

The surface morphologies of the CdS and $\text{Hg}_x \text{Cd}_{1-x} \text{S}$ thin films were observed through a scanning electron microscope. Figure 4 (a-h) shows SEM micrographs of eight representative samples. The micrograph of pure CdS (figure 4,a) shows randomly oriented CdS crystallites having leaf-like appearance with sharp and clear edges. This picture becomes more clear for Hg incorporated CdS samples wherein the leafy appearance has been changed to crystallites of the same appearance with some sort of dips or valleys inside (figure 4,b). For further addition of Hg in CdS (figure 4 (c-f)), the crystallites tend to crystallize in

different definite irregular shapes with bit reduced size and fine boundaries. It has also been seen that the morphologies for $x = 0.08$ and $x = 0.1$ are little bit coarser than others. At still higher concentration of Hg in CdS (figures *g* and *h*), the micrographs show their interesting appearance. The big crystallites recrystallize into small crystals of more or less same sizes and shapes. Compared to all other micrographs, the micrograph for $x = 0.2$ shows crystallites of more or less same type and orientation. It is difficult to determine the crystallite size both for CdS and CdHgS structures as the crystallites are irregular in shape.

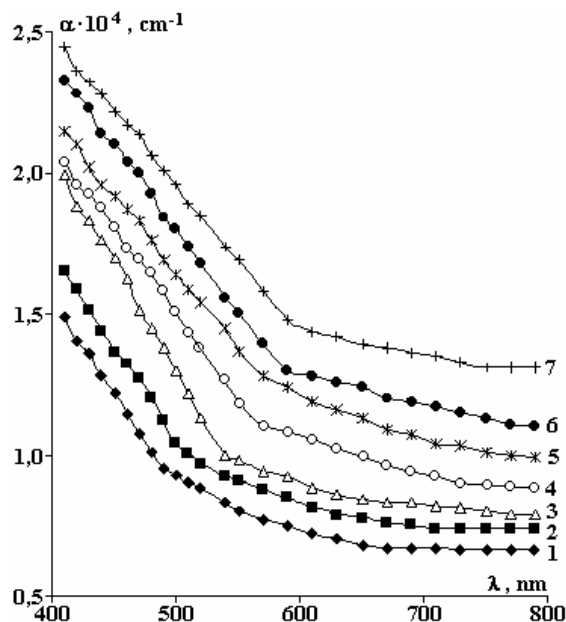


Fig. 3,a. Variation of absorption coefficient vs wavelength for seven representative film compositions. 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,01$; 3 - $x = 0,04$; 4 - $x = 0,06$; 5 - $x = 0,1$; 6 - $x = 0,16$; 7 - $x = 0,2$

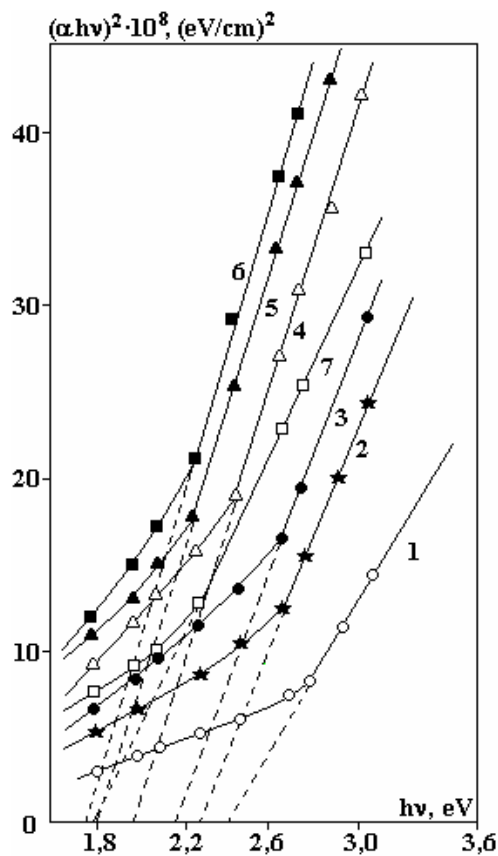


Fig. 3,b. Variation of $(\alpha hv)^2$ vs hv for seven film compositions. 1 - 2,42 ($x = 0$); 2 - 2,28 ($x = 0,01$); 3 - 2,17 ($x = 0,02$); 4 - 1,98 ($x = 0,06$); 5 - 1,81 ($x = 0,08$); 6 - 1,75 ($x = 0,10$); 7 - 1,80 ($x = 0,16$)

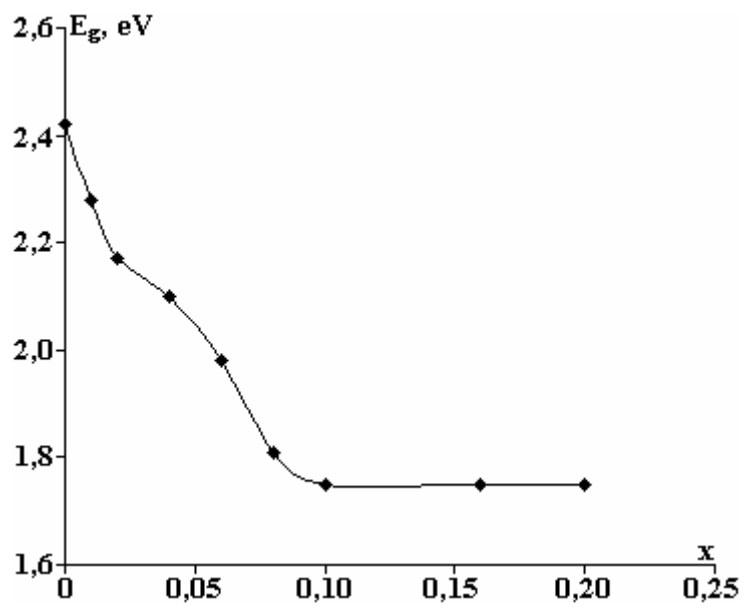
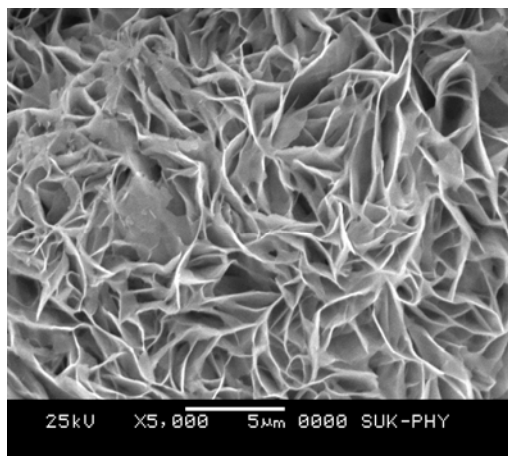
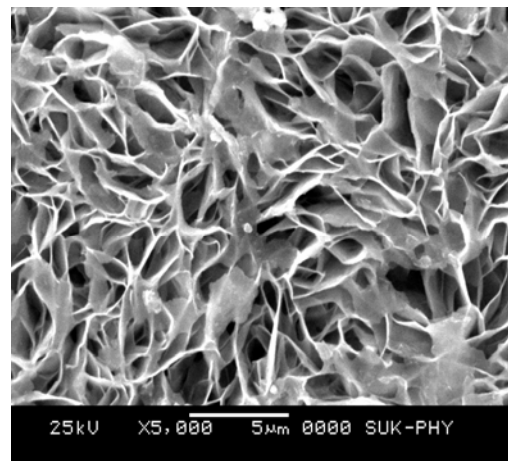


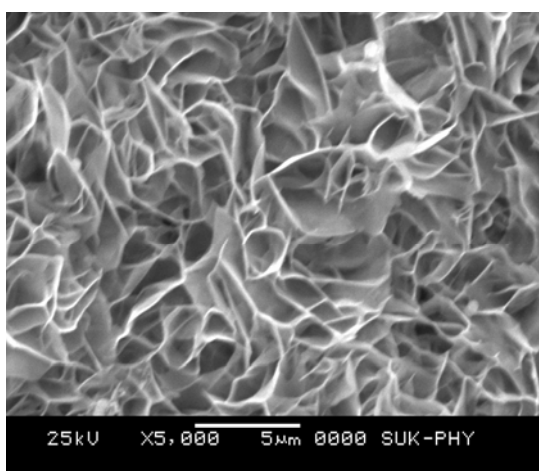
Fig. 3.c. Variation of the band gap with film composition



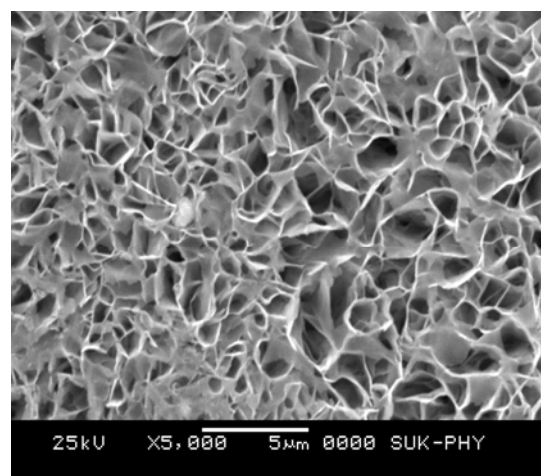
a



b



c



d

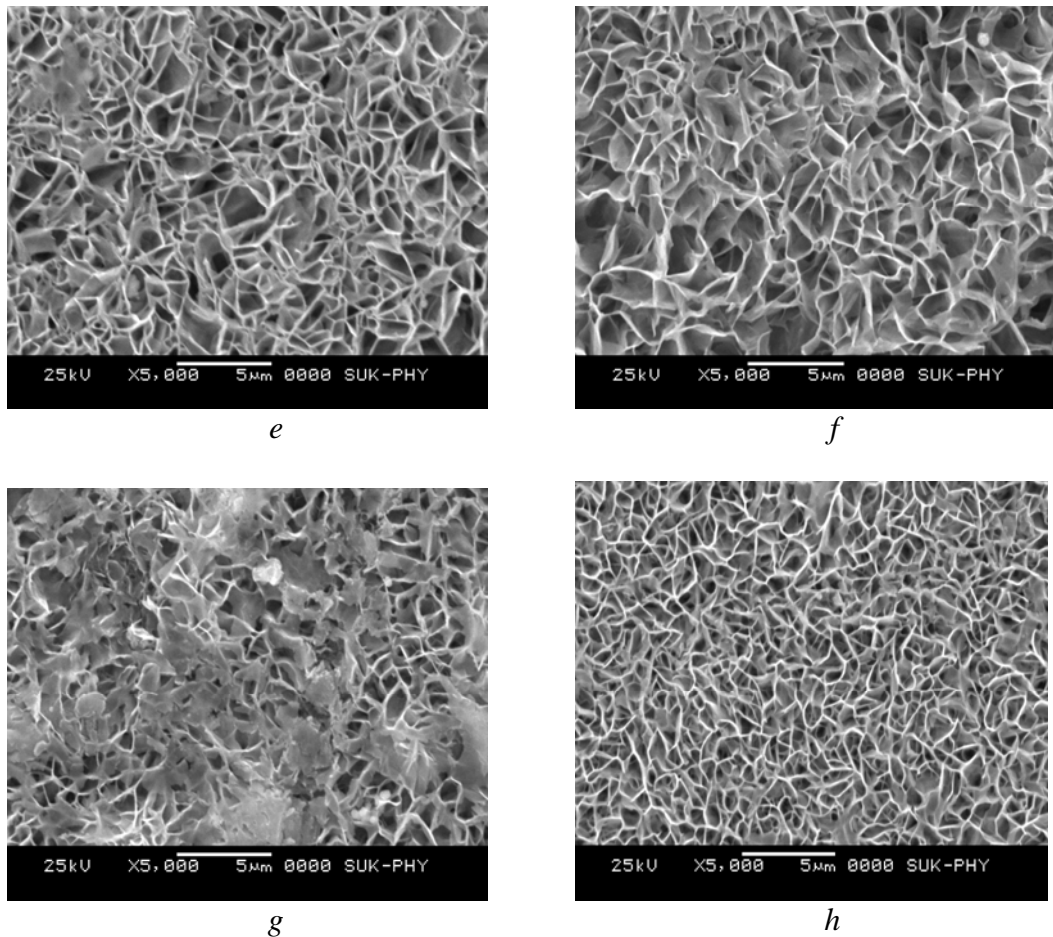


Fig. 4. Surface morphological studies for eight representative films: a) $x = 0$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.04$, d) $x = 0.06$, e) $x = 0.08$, f) $x = 0.1$, g) $x = 0.14$ and h) $x = 0.2$

4. Conclusions

1. The chemical bath deposition technique is successfully employed to obtain thin semiconductor films of controlled composition and characteristics.
2. The best conditions for yielding quality deposits are: 60 °C deposition temperature, 90 mins deposition time, and a reaction pH of 10.8 ± 0.2 .
3. The as-grown films were tightly adherent to the substrate support, relatively uniform smooth, and diffusely reflecting with colour changing from yellowish red through pale yellow and finally yellowish lead gray.
4. Both CdS and $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ deposits are hexagonal wurtzite with d and I/I_{max} values in close consonance with that of the JCPD values.
5. A decrease in band gap, typically from 2.42 to 1.75 eV, with increase in Hg concentration from zero to 0.25 mol. % has been observed.
6. SEM observations show the crystalline nature of the samples.

5. Acknowledgements

Authors would like to thank Dr. N. N. Maldar, Professor of Polymer Chemistry for useful discussions on the subject matter. Dr. P. S. Patil from Shivaji University, Kolhapur is highly acknowledged for his help rendered for XRD and SEM facilities. Mr. SAL is grateful to Prof. B. P. Ronge, The Secretary, SVERI's College of Engg., Pandharpur for permitting and encouraging for the doctoral studies.

REFERENCES

1. Hodes G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p.2181.
2. Nair P.K., Nair M.T.S., Garcia V.M., Arenas O.L., Pena Y., Castillo A., T.Ayala I., Gomezdaza O., Sanchez A. // J. Compos, H.Hu, R.Suarezand and M.E.Rincon., *Sol.Energ. Mater. Solar Cells.*, 1998, vol. 52, p. 313.
3. Rogalski A. *Rep. Prog. Phys.*, 2005, vol.68, p. 2267.

4. Norton P. *Opto-Electron. Rev.*, 2002, vol.10, p.159.
5. Sebastin P.J. *Thin Solid Films.*, 1994, vol. 245, p.132.
6. Spallart M.N., Tamizhmani G. and Cement C.L. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol.137, p. 3434.
7. Deshmukh L.P. and Sutrave D.S. *Mater. Chem. Phys.*, 1998, vol. 55, p. 30.
8. Spallart M.N. and Tamizhmani G. *Thin Solid Films.*, 1989, vol.169, p.315.
9. Caan J.F.Mc, Kainthla R.C. and Skyllas-Kazacos M.S. *Sol. Energ. Mater.* 1983, vol. 9, p. 247.
10. Basol R.M. and Tseng E.S. *Solar Cells.*, 1988, vol. 23, p. 69.
11. Deshmukh L.P., More B.M. and Holikatti S.G. *Bull. Mater. Sci.*, 1994, vol.17, p. 455.
12. Sharma N.C., Panday D. K., Sehgal H. K. and Chopra K.L. *Thin Solid Films.*, 1979, vol. 59, p.157.
13. Pujari V.B., Mane S. H., Karande V. S. and Deshmukh L. P., *Mat. Chem. Phys.*, 2004, vol. 83, p.10.
14. Mane S. H., Karande V. S., Pujari V.B. and Deshmukh L. P. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2005, vol.16, p.735.
15. Pujari V. B. and Deshmukh L.P. *Turk.J Phys.*, 2008, vol.32, p.105.
16. Deshmukh L. P., Holikatti S. G., Rane B. P. and More B. M. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol.141, p.1779.
17. Lendave S.A. and Deshmukh L.P. Proc. “National Conference on Physics of Semiconductor Devices & Smart Materials”, K.B.Patil College, Vashi, New Bombay, (M.S.; India.), 2007, Cp1.
18. Lendave, S.A., Deshmukh S.K., Mane S.T., Karande V.S. and Deshmukh L.P. Proc. “National Conference on Semiconductor Materials & Technology”, Gurukula Kangri Vishwavidyalaya, Haridwar, (U.K.India.), 2008.
19. *Nation. Bur. Stand. (U.S.).Circ.539.*, 1955, vol. 4, p.15. [JCPDS-06-0314]
20. Swanson et al., *Nation. Bur. Stand. (U.S.).Circ.539*, 1955, vol. 4, p.17.[JCPDS-06-0256]
21. Bhattachary D., Choudhari S. and Pal A.K. *Vacuum*, 1993, vol. 43, p. 313.
22. Deshmukh L.P. and Holikatti S.G. *J.Phys. D: Appl.Phys.*, 1994, vol. 27, p.1786.

Received 22.03.10

Summary

Simple, scalable, extremely convenient and idogeneously developed solution growth technique is used to synthesize a series of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ thin films for $0 \leq x \leq 0.25$. The basic source materials were cadmium sulphate, mercuric chloride, and thiourea with TEA and ammonia as the complexing agents. The preparation parameters such as growth temperature (60°C), growth time (90 mins), reaction pH (10.8 ± 0.2), rate of mechanical churning (70 ± 2), etc., were optimized. The as-grown films were tightly adherent to the substrate support, smooth, relatively uniform and diffusely reflecting with colour changing through yellowish red to yellowish lead-gray. The terminal layer thicknesses were measured for all the deposits and found to be decreased continuously with increase in [x]. The XRD studies ($2\theta = 10^\circ$ to 80°) were also carried out to know the structure of these films. It was observed that the samples are polycrystalline in nature and exhibit dominant hexagonal wurtzite type crystal structure. The analysis of the optical absorption data (300 – 1000 nm) showed that the optical band gap is of the direct type and the energy gap, E_g , decreased typically from 2.42 to 1.75 eV as x was increased from 0 to 0.25. Scanning electron microscopy showed that the HgCdS deposits appeared to be a network of polycrystals of mixed, irregular shapes and sizes with size decreased with increasing Hg content in CdS.

АКТИВАЦИЯ РАСПЛАВОВ ЭНЕРГИЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ И ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛЕЙ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, vlanin@bsuir.by*

Введение

Для металлизации различных деталей из керамики, пьезо-, стекло- и сегнетокерамики, ферритов и других неметаллических материалов на минеральной основе широко применяют пасты на основе благородных металлов, например серебра, платины, палладия и др. Ограниченные природные ресурсы благородных металлов и растущий промышленный спрос на них определяют актуальность и практическую ценность исследований, направленных на разработку таких способов металлизации, которые бы полностью исключили применение этих остродефицитных металлов. Одним из таких способов, позволяющих экономить драгоценные металлы, повысить производительность процесса металлизации и увеличить прочность спая с неметаллическими материалами, является ультразвуковая металлизация расплавами припоев [1].

Ультразвуковая (УЗ) металлизация – одно из перспективных направлений в технологии электронных устройств, поскольку механические упругие колебания частотой 18–70 кГц и интенсивностью 0,1–1,0 МВт/м² резко интенсифицируют большинство физико-химических процессов: смачивание, растекание, капиллярное течение припоя, диффузию припоя в паяемые материалы [2]. Для УЗ металлизации керамики на основе оксидов Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ применяют бессвинцовые припои на основе Sn с добавками активных компонентов Ti и Ce [3].

Для УЗ активации возможно использование различных видов механических колебаний, вводимых с помощью излучателей в жидкую фазу и являющихся по своей природе упругими волнами: продольных, сдвиговых, крутильных, комбинированных. В продольных волнах колебания частиц среды происходят в направлении распространения волны, а в сдвиговых их движение перпендикулярно направлению движения волны. Поскольку жидкости и газы не обладают упругостью формы, в них возможно распространение лишь продольных волн. Однако в расплавах с большей вязкостью возможно также образование вязких сдвиговых волн, затухающих на малом расстоянии от излучателя.

При введении в расплав припоя продольных колебаний, интенсивность которых нелинейно убывает при увеличении расстояния от излучателя, необходимо поддерживать постоянной величину зазора в пределах 0,2–2,0 мм для исключения появления макро- и микротрещин в поверхностных слоях хрупких неметаллических материалов за счет ударного воздействия на них УЗ волны, направленной нормально к поверхности. Снижение динамического воздействия на паяемый материал достигают изменением угла введения колебаний в припой с 90 до 30–40° [4].

Однако процесс пайки, или металлизации, при малых зазорах между торцом УЗ излучателя и поверхностью изделия (порядка 0,1 мм) весьма сложен, поскольку требуется строгое поддержание величины зазора и малейшие погрешности могут привести к жесткому контакту излучателя с поверхностью керамики или стеклокерамики с появлением микро- и макротрещин за счет микроударов излучателя о поверхность, а в отдельных случаях при наличии внутренних дефектов – разрушению изделия.

Нагрев ИК излучением расплавов в зоне металлизации имеет ряд технологических преимуществ, однако их реализация зависит от правильно сконструированной установки ИК нагрева. В настоящее время широкое применение в технологических процессах пайки получили два вида ИК нагрева: локальный сфокусированный и прецизионный рассеянный. В зависимости от конкретных условий используют различные по геометрии рефлекторы, формирующие тепловое поле в зоне нагрева. Для ИК нагрева в большей степени используется узкий диапазон длин (волн от 1 до 5 мкм), который делится на коротковолновый (от 1 до 2,5 мкм) и средневолновый от 2,5 до 5 мкм [5]. Коротковолновый диапазон ИК излучения позволяет более быстро нагревать объекты, поскольку согласно закону смещения Вина максимальная величина спектральной интенсивности излучения с повышением температуры сдвигается в сторону более коротких волн.

Нагрев ИК излучением высокопроизводителен, инвариантен к типу паяемого изделия, экологически чист (не загрязняет окружающую среду), дает возможность программировать режимы нагрева в любой контролируемой атмосфере, например нейтральной или защитной, газовой.

Методика эксперимента

Возбуждение различных видов УЗ колебаний осуществляли с помощью магнестрикционных преобразователей, создающих поперечные колебания частотой 41 кГц (рис. 1,а), продольные частотой 44 кГц (рис. 1,б) и крутильные частотой 22 кГц (рис. 1,в). Амплитуда колебаний излучающего торца волновода составляла 8–10 мкм. Величина зазора между излучающим торцом волновода и металлируемой поверхностью регулировалась с помощью микрометрического механизма перемещения излучателей. Возбуждение импульсных продольных колебаний достигалось подачей импульса тока подмагничивания, при этом рабочая точка смещалась на более крутой участок характеристики преобразователя. Амплитуда импульсных колебаний A_1 в 1,5–3,5 раза превышала амплитуду непрерывных колебаний A_0 . Импульсные колебания со скважностью 2–6 вводились в преобразователь от специального генератора. Для увеличения постоянной составляющей тока подмагничивания применен источник постоянного тока типа ВСА-10 (рис. 2).

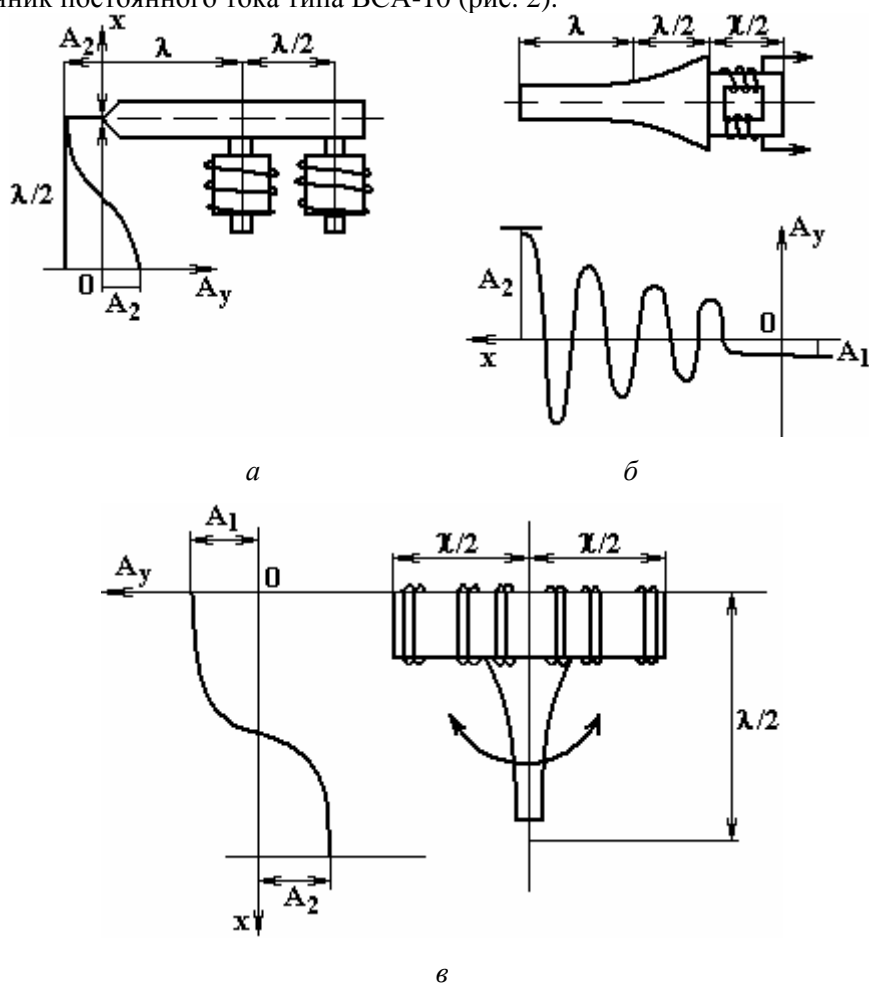


Рис. 1. Схемы возбуждения УЗ колебаний различными типами волн

При возбуждении сдвиговых волн конечной амплитуды в тонком слое расплава при условии, что его толщина много меньше длины УЗ волны, в нем возникают вязкие волны, волновой вектор которых направлен перпендикулярно боковой поверхности излучателя. Такие волны быстро поглощаются в направлении от колеблющейся поверхности и проникают на глубину

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\pi f}}, \quad (1)$$

где η – вязкость расплава, f – частота колебаний.

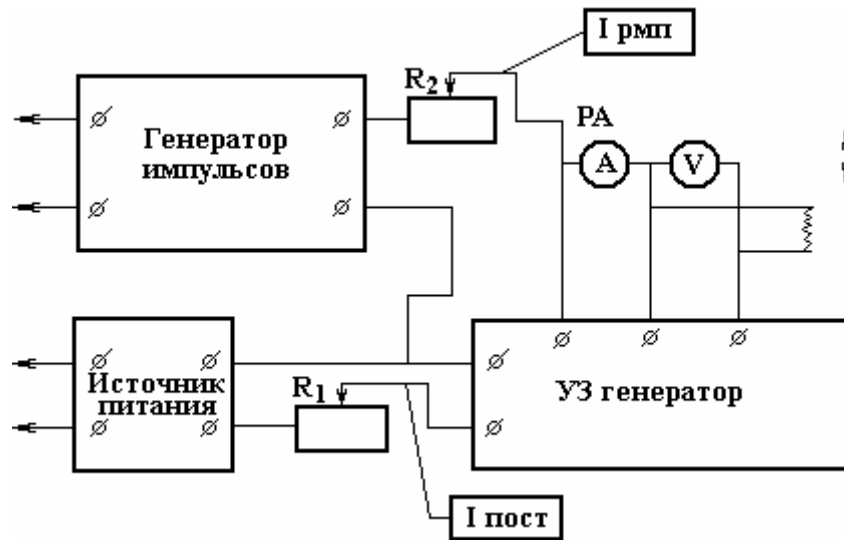


Рис. 2. Схема возбуждения импульсных продольных колебаний

Расчетные глубины проникновения сдвиговой волны в расплавах припоев на частотах 44 кГц составляют 170–210 мкм, поэтому их влияние на расплав при величине зазора более 0,2 мм несущественно.

При возбуждении продольных колебаний на границах раздела сред УЗ волна частично отражается, интерферируя с падающей волной, частично проникает во вторую среду. Давления для падающей, проходящей и отраженной вдоль оси волн равны соответственно:

$$P_1 = \rho_1 c_1 v_1; \quad P_2 = \rho_2 c_2 v_2; \quad P_3 = -\rho_1 c_1 v_3, \quad (2)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотности сред, c_1, c_2 – скорости распространения ультразвука в средах, v_1, v_2, v_3 – скорости падающей, проходящей и отраженной волн соответственно.

Учитывая, что коэффициенты отражения $K_{отр}$ и прохождения $K_{пр}$ по давлению определяются как [6]:

$$K_{отр} = \frac{P_3}{P_1}; \quad K_{пр} = \frac{P_2}{P_1}, \quad (3)$$

что $Z_1 = \rho_1 c_1; Z_2 = \rho_2 c_2$ и при $x=0$ справедливо выражение

$$\begin{aligned} P_1 + P_3 &= P_2, \\ \frac{(P_1 - P_3)}{Z_1} &= \frac{P_2}{Z_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из (3) и (4) получим

$$K_{отр} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}; \quad K_{пр} = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1}. \quad (5)$$

Анализ выражения (5) показывает, что коэффициенты прохождения и отражения существенно зависят от акустических свойств сред. При $Z_1 = Z_2$ коэффициент отражения равен нулю и граница раздела акустически прозрачна. Поскольку $Z_1 \gg Z_2$ (то есть когда удельные волновые сопротивления излучателей ультразвука выше удельных волновых сопротивлений расплавов), то через границу излучатель-припой в случае колебаний, параллельных поверхности, проникает до 54% энергии, которая активизирует процессы кавитации, микро- и макропотоки. При колебаниях излучателя, направленных нормально к поверхности, прошедшая в расплав УЗ волна испытывает затухание, распространяясь в пределах зазора δ , и в значительной мере проходит в поверхность, так как $K_{пр} > 1$. Таким образом, только 20–25% УЗ энергии участвует в активации расплава.

Расчетные значения $K_{отр}$ и $K_{пр}$ для различных материалов излучателей и обрабатываемых деталей на границах излучатель–расплав ($X=0$) и расплав–обрабатываемая деталь ($X=\delta$) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты прохождения и отражения УЗ волн по давлению

Материалы сред	$X=0$		$X=\delta$	
	$K_{пр}, \%$	$K_{отр}, \%$	$K_{пр}, \%$	$K_{отр}, \%$
Сталь-расплав	63	37		
Титан-расплав	79	21		
Алюминий-расплав	105	5		
Расплав-керамика			90	-17
Расплав-алюминий			95	-5
Расплав-титан			121	21
Расплав-сталь			137	37

При излучении УЗ колебаний в жидкие среды энергетически выгодно использовать материалы с меньшей плотностью (алюминий, титан и др.). При продольных колебаниях излучателя УЗ волна в расплаве испытывает затухание, распространяясь в пределах зазора δ , и в значительной мере проходит в поверхность обрабатываемой детали при $K_{пр} > 1$.

Измерения УЗ эффекта в паяльной ванне показали, что коэффициент пропускания в значительной мере зависит от длины излучающего волновода, химического состава припоя и расстояния между излучающим и принимающим волноводом, но не зависит от температуры расплава [7].

УЗ металлизацию стеклокерамических материалов на основе керамики марок Т-80, Т-150, Т-260 и стекла проводили легкоплавкими оловянно-цинковым припоем ПОЦ 10 и экспериментально разработанным припоем состава Pb-Sn-Zn-In на основе свинца и олова с добавками цинка и индия в камере экспериментальной установки (рис. 3), где создавалось остаточное разряжение 1–10 Па. УЗ колебания амплитудой 10–15 мкм и частотой 22 кГц вводили в расплав с помощью излучателя в виде концентратора типа Фурье. Нагрев расплава осуществляли ИК излучением от двух галогенных ламп мощностью 1 кВт, расположенных в параболических отражателях. Напряжение на ИК лампы поступало от стабилизированного источника питания СИП, управляемого блоком управления БУ. Скорость ИК нагрева составляла 10–15°C/с. Температура расплава измерялась в рабочей зоне с помощью термопары типа ХК прибором В7-40.

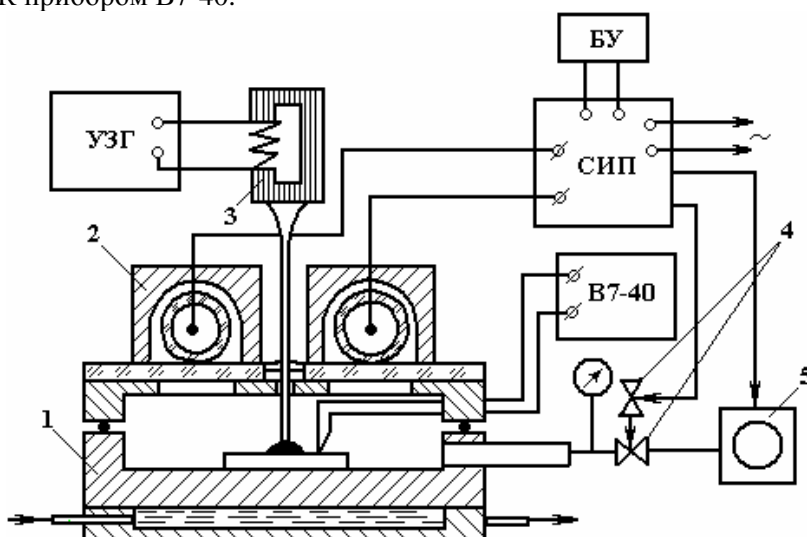


Рис. 3. Схема активации расплава энергией УЗ и ИК полей: 1 – камера, 2 – ИК нагреватель, 3 – УЗ преобразователь, 4 – краны, 5 – компрессор

Кавитационное давление в расплавах припоев оценивали с помощью кавитометра по величине спектральной плотности кавитационного шума в полосе частот 100–250 кГц [8]. Давление в кавитационной области воспринималось измерительным шупом с рабочей площадью 1,0 см², соединенным с пьезоэлектрическим преобразователем упругим волноводом. Датчик снабжен нагревателем,

позволяющим поддерживать необходимую температуру воспринимающей поверхности измерительного щупа. Прочность соединений припоев с поверхностью стеклокерамики оценивали по напряжению отрыва с кратностью повторения опытов не менее пяти. С целью повышения точности измерений усилия отрыва, а также исключения ударных нагрузок образцы нагружали на разрывной машине РП-100 в два этапа: предварительное со скоростью 1,5–1,8 кН/мин и основное – 8,8 кН/мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследовано влияние вида УЗ колебаний на величину кавитационного давления в расплавах припоев и на прочность соединений со стеклокерамическими материалами. Величины кавитационного давления в расплаве припоя при различных видах колебаний, вводимых в тонкий слой припоя размером 0,1 мм между излучателем и измерительным щупом, приведены в табл. 2.

Как показал анализ экспериментальных данных, при введении в расплав припоя колебаний, параллельных паяемой поверхности, при расстояниях между торцом излучателя и поверхностью 0,1 мм значение кавитационного давления в припое возрастает в среднем на 25%, что позволяет повысить производительность процесса металлизации и улучшить качество соединений.

Анализ зависимости величины кавитационного давления в расплаве припоя Pb–Sn–Zn–In от частоты (рис. 4) при УЗ активации показывает, что когда возбуждающая частота колебаний близка к резонансной частоте УЗ преобразователя, равной 43,5 кГц, то выходное напряжение УЗ генератора резко падает вследствие увеличения амплитуды резонансного тока в обмотке возбуждения, при этом амплитуда смещений торца концентратора максимальна и достигает 8–10 мкм. Наибольшая величина кавитационного давления в припое (3,0–3,5 кПа) отмечена на частотах, превышающих резонансную на 0,2–0,5 кГц. Это связано с тем, что в акустической системе преобразователь–согласующий элемент–излучатель возникает ряд гармоник и субгармоник основной частоты, которые способствуют развитию кавитационных процессов в расплаве.

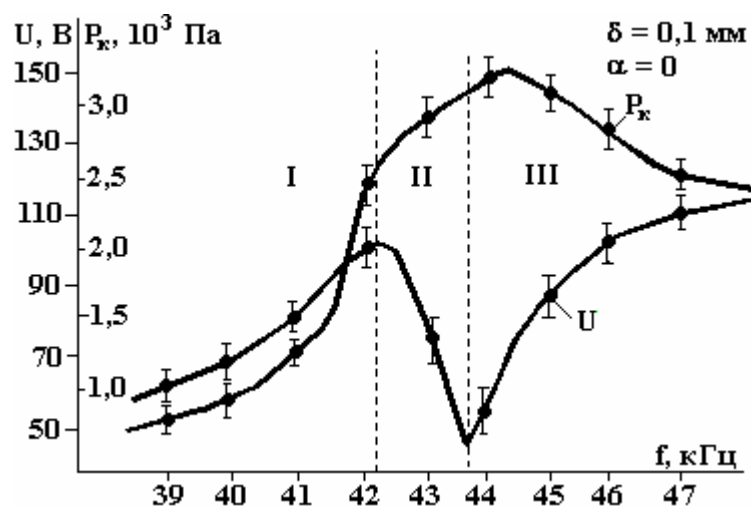


Рис. 4. Частотные зависимости УЗ напряжения на преобразователе и кавитационного давления в расплавах

Таблица 2. Кавитационное давление в расплаве для различных видов колебаний

Вид колебаний	Частота, кГц	Амплитуда колебаний, мкм	Кавитационное давление, кПа
Продольные	44	8–10	2,5–3,0
Поперечные	41	8–10	3,5–3,8
Крутильные	22	10–15	до 0,5
Продольные импульсные	44	10–15	3,5–3,7

Частотная зависимость кавитационного давления в расплаве припоя имеет три условно выделенные области: I – докавитационную, II – развитой кавитации, III – закавитационную, которая суще-

ственного значения в процессе пайки не имеет. Зависимости величины кавитационного давления в расплавах припоев 0,68Pb–0,1Sn–0,1Zn–0,1In–0,02 Sb (1) и ПОЦ 10 (2) от угла ввода излучателя в припой α и зазора между торцом излучателя и измерительным щупом δ приведены на рис. 5. Для полученных зависимостей характерно нелинейное падение кавитационного давления вследствие рассеивания и поглощения части УЗ энергии расплавом припоя. Наибольшая величина кавитационного давления отмечается при уменьшении зазора до 0,1 мм и угле ввода излучателя, близком к нулю, в случае продольных колебаний. В ванне лужения величина кавитационного давления в припое ПОС61 линейно зависит от выходного напряжения, нелинейно изменяется с частотой и падает при увеличении расстояния от излучателя, являющегося дном ванны. На частоте, близкой к резонансной частоте преобразователя ванны 20,5 кГц, при амплитуде выходного напряжения 240 В и вблизи дна ванны кавитационное давление достигает 3,5–3,6 кПа.

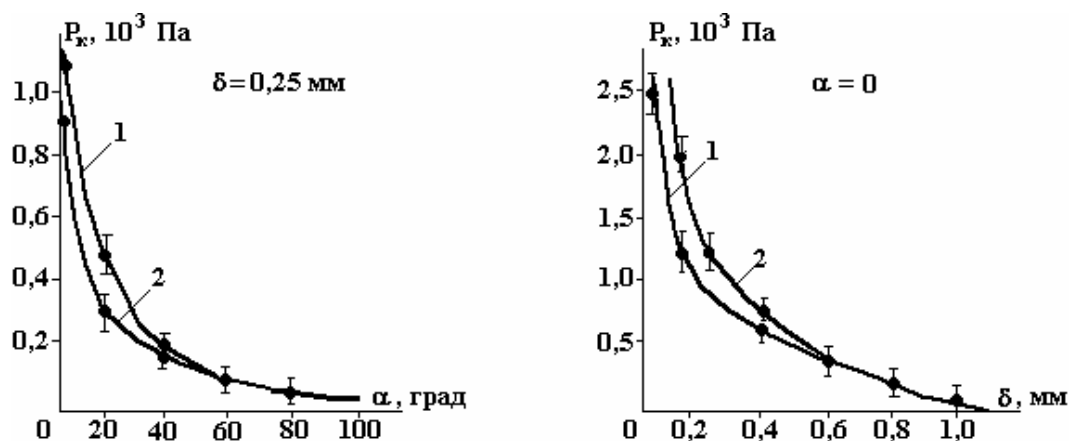


Рис. 5. Зависимости кавитационного давления в расплавах от угла ввода колебаний и величины зазора между торцом волновода и поверхностью

Кавитационное давление в припое увеличено путем применения импульсных колебаний с амплитудой в 1,5–2,5 раза, направленных нормально к поверхности детали и подаваемых в жидкий припой в сочетании с непрерывными колебаниями. После подачи УЗ импульса следовала пауза, продолжительность которой равна или несколько меньше длительности импульса. Непрерывно подаваемые в припой колебания с интенсивностью, обеспечивающей кавитацию, в период паузы создают демпфирование динамических импульсов, возникающих под действием ультразвука, и тем самым предохраняют подложку от разрушения.

Исследование зависимости величины кавитационного давления в расплавах от скважности импульсных продольных колебаний и величины тока подмагничивания показало, что оптимальными условиями работы являются скважность 1,5–5 и ток подмагничивания 1,0–1,5 А. При большей величине тока подмагничивания магнитострикционный преобразователь входит в режим насыщения и амплитуда колебаний вследствие перегрева преобразователя не увеличивается.

Прочность соединений со стеклокерамикой припоев ПОЦ 10 и экспериментального Pb–Sn–Zn–In зависит от кавитационного давления в расплаве (рис. 6), причем максимальное значение прочности соединений при продольных колебаниях соответствует кавитационным давлениям 1,5–2,5 кПа. При больших или меньших уровнях кавитационного давления прочность соединений уменьшается. Это можно объяснить тем, что в первом случае при захлопывании кавитационных пузырьков возникающие динамические импульсы вызывают появление микротрещин во впадинах микрорельефа и в приповерхностных слоях, что приводит к локальному разрушению поверхности. Наблюдаемое при интенсивных УЗ колебаниях разрушение металлизированной поверхности близко по своему физическому смыслу к кавитационной эрозии паяемого металла. Во втором случае при малых уровнях кавитационного давления развитие кавитационных процессов не достигает порога смачивания, характерного для расплавов припоев.

Введение колебаний в припой параллельно паяемой поверхности стеклокерамического материала позволило увеличить прочность соединений припоя Pb–Sn–Zn–In с поверхностью не менее чем в 1,5 раза. Следовательно, возбуждение в припое таких колебаний в процессах УЗ пайки и металлизации предпочтительнее.

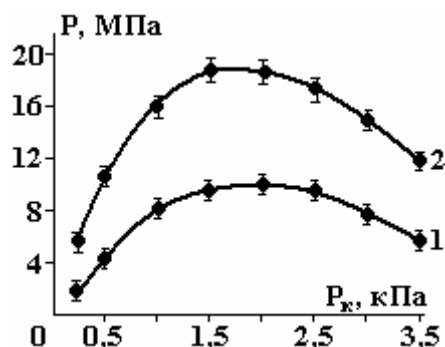


Рис. 6. Зависимости прочности соединений припоев со стеклокерамикой от кавитационного давления в расплавах припоев: 1 – ПОЦ 10; 2 – Pb–Sn–Zn–In

Влияние импульсных колебаний, направленных нормально к поверхности, на прочность соединений со стеклокерамикой исследовалось для припоев ПОЦ 10 и системы Pb–Sn–Zn–In, в расплавы которых вводили импульсы УЗ колебаний с амплитудой, в 1,5–3,5 раза превышающей амплитуду непрерывных колебаний. УЗ металлизацию стеклокерамических материалов вели с частотой импульсов 0–2,5 Гц. Средняя величина тока подмагничивания магнитострикционного преобразователя с резонансной частотой 44 кГц поддерживалась на уровне 4,5 А, что в 1,5 раза превышало ток подмагничивания в обычном режиме. При оптимальной частоте импульсов 1,5–2,5 Гц и амплитуде колебаний 10 мкм прочность соединений увеличилась в 1,7–1,8 раза. Дальнейшее увеличение частоты импульсов приводит к снижению прочности ввиду инерционности зарождения и развития кавитационных процессов в расплаве (табл. 3).

Прочность сцепления металлизации расплавами припоев с различными керамическими и стеклокерамическими материалами, применяемыми для изготовления конденсаторов постоянной емкости, зависит от содержания стеклофазы в материале. При значительном ее содержании (70–90 мас.%) прочность изменяется незначительно, поскольку отрыв металлизированного покрытия происходит по стеклокерамическому материалу.

Таблица 3. Прочность металлизации в МПа при различной частоте импульсов

Припой	Частота импульсов, Гц				
	0	1,0	1,5	2,0	2,5
Sn–10Zn	10,0	16,9	17,6	18,6	17,0
Pb – Sn– Zn–In–Sb	16,0	17,9	18,8	20,7	18,9

Как показали испытания металлизированных припоями ПОЦ 10 и Pb–Sn–Zn–In–Sb образцов на отрыв участка металлизации, разрушение происходит главным образом по телу стеклокерамики (рис. 7). Прочность соединений этих припоев со стеклокерамикой в 3–3,5 раза превышает прочность сцепления покрытий, нанесенных вжиганием серебряной пасты. Оловянно-свинцовые припои ПОС61 не обеспечивают достаточной прочности соединений, и при отрыве наблюдался адгезионный характер разрушения. При исследовании физико-механических свойств соединений, полученных УЗ металлизацией, установлено, что прочность со стеклокерамикой больше зависит от величины кавитационного давления в припое, чем от степени шероховатости поверхности [9].



Рис. 7. Образцы стеклокерамики после испытания металлизации на отрыв

При исследовании зависимости прочности соединений от амплитуды УЗ колебаний установлено, что максимального значения (20 МПа) она достигала при амплитуде колебаний 10–12 мкм и времени обработки 15–20 с. При меньших амплитудах колебаний развитие кавитационных процессов не переходит порога смачивания, характерного для расплавов припоев, разрушение окисных пленок происходит не полностью. Амплитуда УЗ колебаний, равная $3 \pm 0,5$ мкм, является пороговой для кавитационных процессов в расплаве оловянно-свинцового припоя. При амплитуде УЗ колебаний больше 15 мкм возникающие динамические импульсы вызывают деградацию приповерхностных слоев, расплав припоя «пылит» и интенсивно окисляется.

Электрофизические исследования паяных соединений, сформированных при воздействии на расплав УЗ колебаний показали, что переходное электрическое сопротивление снижается на 10–25% в зависимости от мощности и длительности их воздействия [10]. Это обусловлено ускорением диффузионных процессов между компонентами припоя и паяемым материалом и увеличением ширины переходной зоны с 1,5–2 до 5–7 мкм.

Выводы

Установлены закономерности и режимы металлизации керамических и стеклокерамических материалов при воздействии на расплавы припоев УЗ колебаниями: частота, амплитуда и вид колебаний, интенсивность кавитационного давления в расплаве, температурные и временные параметры процесса, составы припоев, обеспечивающие получение прочных и надежных соединений.

При локальном вводе УЗ колебаний в расплав в сочетании с ИК нагревом возможно сконцентрировать УЗ энергию в небольшом объеме и снизить окисление расплава. УЗ колебания, параллельные обрабатываемой поверхности, предпочтительны для повышения прочности паяных соединений, обеспечения стабильности процессов металлизации и уменьшения механического воздействия на обрабатываемые поверхности. Применение УЗ колебаний, параллельных паяемой поверхности, увеличило кавитационное давление в локальном объеме расплава в среднем в 1,4 раза, что способствовало формированию более прочных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abramov O.V.* High-intensity Ultrasonics: Theory and Industrial. Amsterdam: OPA. 1998. 692 p.
2. *Faridi H. R., Devletian J.H., Le H.P.* New Look at Flux-Free Ultrasonic Soldering // *Welding Journal*. 2000. № 9. P. 41–45.
3. *Kolenak R., Zubor P.* Soldering of Ceramic Materials using Ultrasonic Energy // *Welding in World*. 2005. V. 49. № 9. P. 546–553.
4. *Lanin V.L.* Ultrasonic soldering in electronics // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2001. № 8. P. 379–385.
5. *Зворыкин Д.Б., Прохоров Ю.И.* Применение лучистого инфракрасного нагрева в электронной промышленности. М.: Энергия, 1980. 176 с.
6. *Шутилов В.А.* Основы физики ультразвука. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1980. 280 с.
7. *Lystrup A.* Measurement of the Ultrasonic Effects in an Ultrasonic Solder Bath // *Welding Journal*. 1976. V.55. № 10. P.309–313.
8. *Lanin V.L.* Cavitations Intensity Investigation at Ultrasonic Soldering // *Proc. Conf. Ultrasonics International*. 2003. 30 June–3 July 2003. Granada, Spain. 2003. P. 154–156.
9. *Ланин В.Л.* Ультразвуковая пайка и лужение в электронике // *Технологии в электронной промышленности*. 2009. №7. С. 24–29.
10. *Lanin V.L., Bondarik V.M.* Electrical resistance of soldering joints at effect of ultrasonic oscillations // *Proc. of the 20th Int. Conf. on Electrical Contacts*. 19–23 June 2000. Stockholm, Sweden. 2000. P. 205–208.

Поступила 19.05.10

Summary

Local input of the ultrasonic fluctuations parallel to processable surface, in melts in a combination with IR heating allows to concentrate activation energy in small volume, to reduce mechanical influence by processable surfaces, to lower melt oxidation and increase durability of soldering connections.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

С.Н. Маслоброд, Л.Б. Корлэтяну, А.И. Ганя

ВЛИЯНИЕ МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ РАСТЕНИЙ.

1. ИЗМЕНЕНИЕ МЕТАБОЛИЗМА СЕМЯН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФАКТОРА НА СУХИЕ СЕМЕНА

*Институт генетики и физиологии растений АНМ,
ул. Пэдурий, 20, г. Кишинев, MD-2002, Республика Молдова, maslobrod37@mail.ru*

Электромагнитное поле миллиметрового диапазона или миллиметровое излучение (ММИ) в последнее время нашло широкое применение в общей биологии, медицине, микробиологии и растениеводстве [1–11]. ММИ характеризуется нетепловым, информационным, резонансным действием на живой объект, являясь экологически чистым и технологичным фактором. Оно оказывает влияние на регуляторные системы живых объектов [1, 2, 5]. Однако в литературе данные по использованию ММИ в растениеводстве малочисленны. Показано, что этот фактор оказывает благоприятное действие на начальные процессы метаболизма у растений, повышая всхожесть и энергию прорастания семян, а также скорость роста проростков [3, 4, 6–19], что может отразиться на конечном результате – продуктивности растений в полевых условиях [4, 6, 7, 14]. Кроме того, ММИ повышает иммунитет растений и их устойчивость к абиотическим (климатическим) и биотическим (болезни, вредители) факторам [4, 6].

В плане выяснения механизмов действия на растения ММИ представляют интерес данные о влиянии ММИ на фотосинтез – главный энергетический процесс растения, обеспечивающий запасаение в растениях химической энергии в форме молекул АТФ [11, 20]. При этом ММИ активизирует работу протонных помп (насосов) мембран клетки и клеточных органелл и повышают содержание хлорофилла в клетках [11]. Таким образом, с помощью растительных объектов можно изучить не только информационную роль ММИ в живых системах (что акцентируется в литературе), но и их энергетическую роль.

Заслуживает также внимания способность ММИ влиять на структуру и, следовательно, биологическую функцию воды, которая может сохранять эту функцию («память») продолжительное время (несколько суток и более) [1, 18, 21, 22]. Это особенно важно в отношении растений, так как возникает возможность воздействия ММИ через воду не только на семена, но и на вегетирующие растения. Однако такого рода опыты на растительных объектах еще не проводились.

Важным экологическим аспектом темы является оценка влияния ММИ на почвенные микроорганизмы с целью: 1) повышения жизнеспособности полезных для растения микроорганизмов и снижения вредных [12] и 2) использования продуктов жизнедеятельности (экзометаболитов) от микроорганизмов, обработанных ММИ, для стимуляции роста и развития растений [12, 19].

Крайне недостаточно убедительных литературных данных о влиянии на семена растений малых экспозиций и малых плотностей мощности ММИ. Выяснение этих вопросов позволило бы рекомендовать оперативные и экономически выгодные приемы предпосевного воздействия ММИ на семена.

Актуальным в данной проблеме представляется вовлечение в круг объектов исследования семян перспективных сортов и гибридов растений, а также нетрадиционных и новых растений. Обычно всхожесть семян существенно снижается из-за продолжительного их хранения на производственных складах и в генбанках. И здесь ММИ может выступить в качестве фактора повышения и поддержания жизнеспособности семян [9, 13–17]. При этом ММИ может быть своеобразным протекторным (защитным) и репарационным фактором для семян при действии на них экологических стрессов (засоления, засухи, заморозков, повышенной радиации).

Некоторые ценные в селекционно-генетическом отношении генотипы растений имеют пониженную жизнеспособность и малую всхожесть, например гаплоиды кукурузы, из них получают родительские формы гибридов в несколько раз быстрее, чем с помощью традиционных методов селекции [23]. Целесообразно для повышения адаптивного потенциала таких объектов также использовать ММИ.

В литературе мало данных по оценке эффективности использования ММИ по конечному показателю – продуктивности растений в полевых условиях. Между тем провести такую оценку необходимо.

Отмеченные пункты темы требуют длительного изучения. Предмет настоящего сообщения составили результаты исследований 2005–2010 годов.

Цель исследований

Выявить оптимальные режимы воздействия миллиметрового излучения (ММИ) на растительные объекты (семена) для интенсификации в них процессов метаболизма и повышения экологической устойчивости и продуктивности выросших из них растений.

Задачи исследований

1. Изучить влияние ММИ на всхожесть и энергию прорастания семян в зависимости от а) режимов воздействия ММИ на семена (экспозиция, длина волны, плотность потока мощности); б) способа подачи ММИ на семена (непрерывная и дробная); в) физиологического состояния семян (семена с разной исходной всхожестью).

2. Изучить радиопротекторное и радиорепарационное действие ММИ на семена культурных растений.

3. Изучить влияние ММИ на всхожесть семян новых и нетрадиционных видов растений.

4. Провести проверку эффективности некоторых оптимальных режимов воздействия ММИ на семена по конечному результату – продуктивности растений в условиях полевого опыта.

Методика проведения опытов

Использовалась стандартная методика оценки влияния фактора на первичные процессы метаболизма у растений (всхожесть семян, энергия их прорастания, скорость роста проростков) [24]. Объекты исследования: семена томата (сорта Санта Мария, Муромский, Нота, Аврора, Катерина, Кампбелла, Грунтовый гриб, Чебурашка), лука (сорт Халцедон), табака (сорт Барлей), кукурузы (гаплоидная линия $gf \times KU 123$, гибрид Дебют), лекарственных растений (клевещина, дурман, эхинацея) и др. В соответствии с задачами конкретного опыта семена облучали ММИ с длинами волн 4,9; 5,6; 7,1 мм при различных экспозициях (2–30 мин) и плотностях потока мощности (2–10,4 мВт/см²). Применялись также режимы прерывистого облучения. Вначале облучение длилось 2 мин, затем наступала пауза на 2 мин, вновь проводилось облучение в течение 2 мин и т.д. Таким образом, экспозиции непрерывного облучения 4, 6, 8, 10 и 12 мин сравнивались с экспозициями прерывистого облучения, где семена подвергались воздействию по 2 мин соответственно 2, 3, 4, 5 и 6 раз через каждые 2 мин. Использовались семена, отличающиеся по исходной всхожести (от 50 до 100%).

Эффективность действия ММИ на воду (дистиллированную и водопроводную) проверяли по всхожести семян, замачиваемых в этой воде. В сравнительных экспериментах дополнительно использовали в качестве природных химических регуляторов стероидный гликозид Молдстим [25] и экзо-метаболиты (ЭМ) почвенных микроорганизмов. Семена замачивали в растворе Молдстим в концентрации 0,08%, которая является стимуляционной для них [25].

Параметрами оценки эффекта от ММИ служили энергия прорастания и всхожесть семян, размеры (длина) ростков и корешков, содержание в проростках фермента о-ИУК, белков (методики по [24, 26, 27]). Подсчитывали число хромосомных нарушений в клетках первичных корешков [28]. Определяли знак биоизомерии проростков (их левизну или правизну). У левого (*L*) проростка первый лист заворачивается против часовой стрелки, у правого (*D*) – по часовой стрелке. Этот параметр прост в определении и четко характеризует ростовую активность объекта. У злаковых и зерновых культур физиологически более активны *D* проростки, у овощных культур – *L* проростки [10, 19].

Во всех опытах проращивание семян вели в чашках Петри на дистиллированной воде в термостате при +22–25°C. Число семян каждого варианта – от 100 до 900 шт. Число взошедших семян подсчитывали на 4–6-е сутки и на 7–12-е сутки в зависимости от вида семян.

Полевой опыт проводился в такой последовательности. Семена разных сортов томата подвергали воздействию ММИ стимуляционными экспозициями 2 и 8 мин и нестимуляционной экспозицией 30 мин [14]. Далее семена высаживали в теплице в грунт и выращивали сеянцы до 30-дневного возраста. Затем сеянцы высаживали на полевом участке Института генетики и физиоло-

гии растений. Каждый вариант опыта составлял 50–60 кустов. Учет продуктивности проводили путем взвешивания плодов по мере их созревания.

Результаты исследований

1. Влияние ММИ на энергию прорастания и всхожесть семян с низкой исходной всхожестью

1.1. Влияние экспозиций облучения

1.1.1. Всхожесть семян разных видов растений при одинаковом режиме воздействия

В этих опытах воздействию подвергались сухие семена с различной исходной всхожестью экспозициями облучения 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 30 мин. В большинстве случаев был выявлен нелинейный характер действия фактора – отсутствие пропорциональной зависимости биоэффекта от экспозиции облучения. Изменение кривой «экспозиция облучения – всхожесть семян» имело волнообразный характер. Обнаружены стимуляционные экспозиции 2, 6 и 8 мин – для томата (с. Аврора); 8 мин – для томата (с. Муромский и Катерина); 2, 8 и 10 мин – для лука (с. Халцедон), 4 и 12 мин – для табака (с. Барлей), 2 и 8 мин – для семян коллекционного образца клещевины (рис. 1, табл. 1). Получено существенное повышение всхожести по сравнению с контролем (от 27 до 300%) у семян многих видов растений (табл. 1).

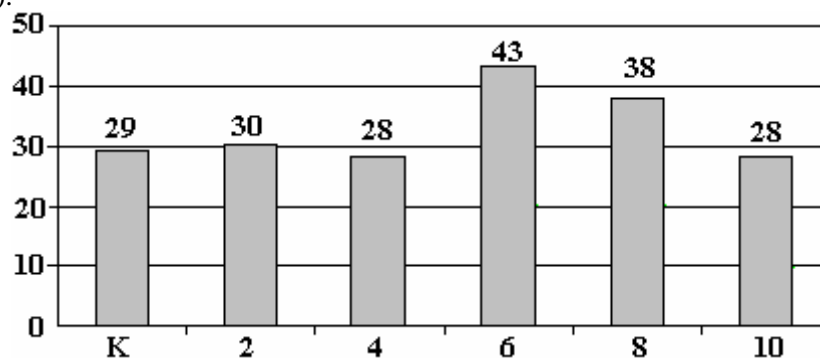


Рис. 1. Всхожесть семян томата (сорт Аврора) на 5-й день при воздействии на семена электромагнитного поля (ЭМП) миллиметрового диапазона (5,6 мм, 10 мВт/см²). К – контроль; 2, 4, 6, 8, 10 – экспозиции ЭМП (в мин)

Обращает на себя внимание, что, кроме стимуляционных эффектов, наблюдаются и ингибирующие эффекты, причем на одной и той же экспозиции для томата – 4 мин. На этой же экспозиции для семян лука и табака эффект находился на уровне контроля. Неоднозначность действия ММИ на семена культурных растений позволяет говорить о необходимости корректировки взгляда на ММИ как на исключительно положительный фактор влияния на биообъект [5]. В то же время наличие отдельных стимуляционных пиков на кривой «доза-эффект» свидетельствует, по нашему мнению, о резонансном характере действия ММИ на семена культурных растений, где 2-минутная экспозиция ММИ выступает как «квант эффекта».

В целом можно отметить, что ММИ вызывает стимуляцию всхожести семян на начальном этапе их прорастания. При подсчете полной всхожести семян (рис. 2–3) стимуляция всхожести сохраняется на тех же экспозициях, достигая 30–60%.

Таблица 1. Число взошедших семян различных культур на 6–8-й день прорастания после воздействия на них ММИ (% по отношению к контролю)

Культура	Сорт	Экспозиция воздействия ММИ, мин						
		2	4	6	8	10	12	30
Томат	Муромский	104	94	102	127**	116*		
	Аврора	137**	90	137	144**	103		
	Катерина	103	93	95	105	102		
Лук	Халцедон	140**	100	140	300***	200***		
Табак	Барлей	93	105	102	96	96	112	
Клещевина		140**	126	122	141**	121		124

*, **, *** – различия существенны соответственно при $p > 0,95; 0,99; 0,999$.

Следует ещё раз подчеркнуть, что ММИ оказывает нетепловое информационное действие на биологический объект, восстанавливая и стабилизируя его гомеостаз [1, 2, 5]. Это позволяет повысить жизнеспособность семян, ослабленную в процессе их длительного хранения в производственных помещениях или в генетических банках растений. В связи с вышесказанным, в Центре генетических ресурсов растений Молдовы Института генетики и физиологии растений была поставлена задача расширить круг исследуемых объектов и проверить эффективность отмеченного приёма на семенах зернобобовых растений.

В настоящем сообщении приводятся данные по воздействию ММИ на семена чечевицы 4-летнего срока хранения.

Сухие семена чечевицы (сорт *Cenuseveasa*), как и в прежних опытах с семенами других видов растений [13–17], обрабатывали ММИ с длиной волны 5,6 мм, экспозициями 2, 8 и 30 мин и плотностью мощности 6,6 мВт/см². Затем семена проращивали в чашках Петри на дистиллированной воде в термостате при температуре 20°C. В каждую чашку помещали 50 семян, в вариант входило 3 чашки. В качестве критерия действия ММИ на семена, как и ранее [13–17], использовались следующие параметры: энергия прорастания (ЭП) и всхожесть (В) семян, содержание фермента о-ИУК и сумма легко растворимых белков (СЛРБ) в семенах и корешках проростков, число хромосомных aberrаций (ЧХА) и типы aberrаций в клетках первичных корешков проростков.

Существенная стимуляция ЭП была обнаружена при 30-минутной экспозиции ММИ на 8,2%, а существенное ингибирование ЭП было отмечено при 2-минутной экспозиции на 8,6 % (табл. 2). Эти данные отличаются от данных, полученных ранее на семенах других видов растений (стимуляция при 2- и 8-минутной экспозициях и отсутствие эффекта при 30-минутной экспозиции) [14–16]. В этом случае, по-видимому, проявляется своеобразие реакции семян зернобобовых растений на ММИ.

Таблица 2. Физиологические и биохимические параметры семян и проростков чечевицы при воздействии на семена миллиметровым излучением

№ п/п	Варианты экспозиций ММИ, мин	Энергия прорастания семян, %	Всхожесть семян, %	о-ИУК, у.е.	СЛРБ, мкг/г сырого вещества	
					корни	семена
1	Контроль	75,8±1,24	77,0±1,03	0,436	180	240
2	2	66,2±1,60*	71,6±1,73	0,943	165	210
3	8	79,3±4,47	83,9±2,40	0,647	180	300
4	30	84,0±0,38*	86,2±0,41*	0,412	195	306

*Различия существенны по сравнению с контролем ($p < 0,001$).

По всхожести существенные различия получены при той же экспозиции 30 мин, а ингибирование – также при экспозиции 2 мин. На стимуляционной экспозиции наблюдается более низкое по сравнению с контролем содержание фермента о-ИУК, а на ингибирующей экспозиции имеет место противоположная зависимость, что соответствует известной закономерности – обратной корреляции между этими параметрами [26]. Повышение ростовой активности проростков при стимуляционной экспозиции 30 мин логично сопровождается усилением белкового синтеза в семенах и корешках, а при ингибирующей экспозиции 2 мин белковый синтез в проростках снижается.

Интересные данные получены по хромосомному анализу в клетках корешков проростков после облучения семян ММИ (табл. 3).

Таблица 3. Влияние миллиметрового излучения на частоту и спектр хромосомных aberrаций в меристеме корешков проростков чечевицы

№ п/п	Варианты экспозиций ММИ, мин	ЧХА, %	Типы aberrаций			Отставание хромосом
			Хромосомные мосты			
			X	XX	XXX	
1	Контроль	7,0±1,23	18	6	1	5
2	2	6,6±1,22	9	9	3	6
3	8	3,3±0,45	7	3	-	5
4	30	4,8±0,72	10	4	-	2

X, XX, XXX – соответственно одиночные, двойные и тройные мосты.

Обнаружено снижение ЧХА на экспозициях 8 и 30 мин по сравнению с контролем, что полностью совпадает с нашими данными в аналогичном опыте с семенами клещевины [15]. Как известно, число хромосомных нарушений в клетках корешков проростков может увеличиваться в процессе длительного хранения семян [29].

Различия были получены и по типам хромосомных aberrаций: в стимуляционных вариантах 8 и 30 мин резко снижается число одиночных и двойных хромосомных мостов и полностью отсутствуют тройные мосты. Следовательно, ММИ способствует усилению репарационных процессов в растительных клетках: происходит более быстрая элиминация клеток с хромосомными нарушениями и увеличивается число нормально делящихся клеток. Таким образом, вновь на генетическом уровне показана способность ММИ восстанавливать нормальное состояние клеток, жизнеспособность которых снижается в результате длительного хранения семян.

В заключение можно сказать, что воздействие миллиметрового излучения с длиной волны 5,6 мм на семена чечевицы, представителя зернобобовых культур, приводит к существенному изменению физиологических, биохимических и генетических параметров семян и проростков, что подтверждает наши прежние данные, полученные на семенах других видов растений. При этом стимуляция первичных процессов метаболизма семян и проростков чечевицы происходит при использовании более продолжительных экспозиций (30 мин) воздействия миллиметрового излучения на семена, чем в опытах на семенах зерновых, овощных и лекарственных растений.

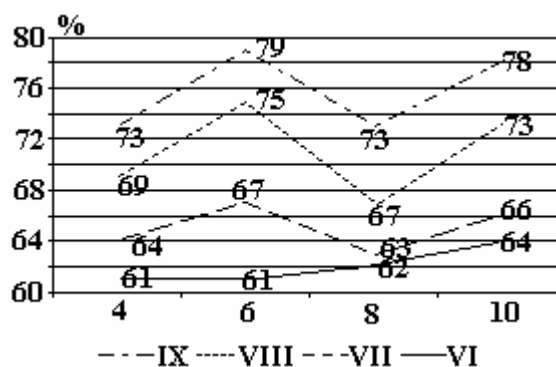
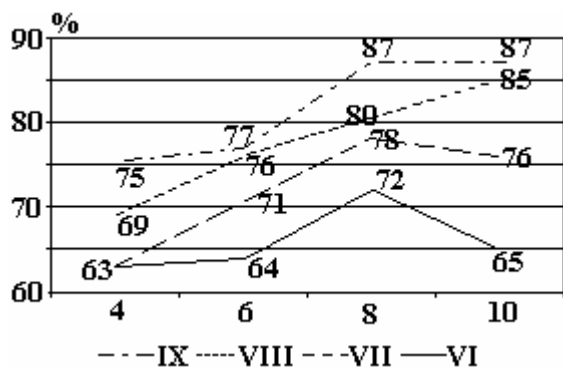
1.1.2. Сравнение непрерывного и прерывистого (дробного) режимов облучения

Непрерывное облучение семян томатов (с. Муромский) вызвало стимуляцию всхожести семян на 6–9-й день при экспозиции 8 мин. Превышение над уровнем контроля составило 16%. Прерывистое облучение этого же объекта не показало стимуляционный эффект в сравнении с начальной экспозицией 4 мин (рис. 2). Правда, наблюдается тенденция смещения стимуляционной экспозиции к шести минутам. По абсолютным значениям всхожесть семян при непрерывном облучении выше, чем при прерывистом. Это позволяет сделать вывод о большей предпочтительности непрерывного облучения над прерывистом, в том числе и с точки зрения технологичности метода.

Непрерывное облучение

Прерывистое облучение

Томат (с. Муромский)



Лук (сорт Халцедон)

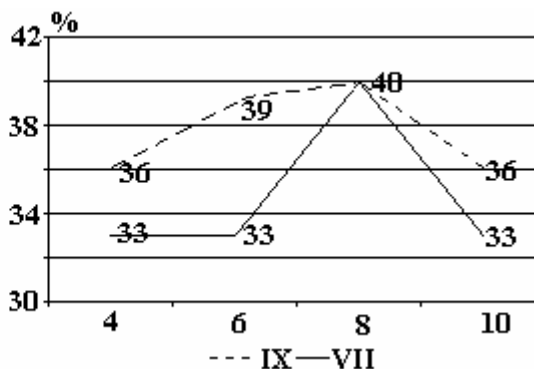
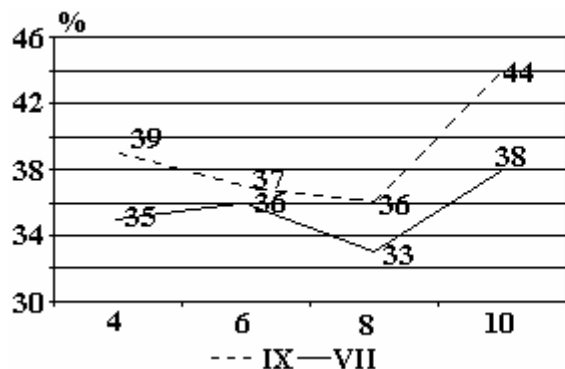


Рис. 2. Динамика всхожести семян томата и лука при воздействии на семена непрерывного и прерывистого ММИ (в %); 4, 6, 8, 10 – экспозиция воздействия (в мин); VI, VII, VIII, IX – дни проращивания семян

Аналогичные режимы воздействия ММИ были апробированы на семенах лука. Существенных различий по экспозициям и по режимам не обнаружено. Вместе с тем наблюдается тенденция стимуляции при непрерывном режиме на экспозиции 10 мин и при прерывистом режиме на экспозиции 8 мин.

По данному разделу можно дополнительно отметить, что прерывистое облучение снимает эффект нелинейности дозовой кривой.

1.1.3. Сравнение эффектов от воздействия ММИ и химических регуляторов

Исследования в этом плане только начаты. Первый опыт с семенами томата (сорт Катерина) показал, что облучение сухих семян ММИ при экспозиции 8 мин приводит к незначительному повышению всхожести семян по сравнению с контролем на 8 и 10-й день прорастания. Замачивание семян в растворах Молдстим и ГК не оказывает стимуляционного действия на всхожесть семян (рис. 3). Таким образом, по данным этого опыта можно сделать предварительный вывод о более благоприятном влиянии ММИ на всхожесть семян по сравнению с влиянием использованных биологически активных веществ.

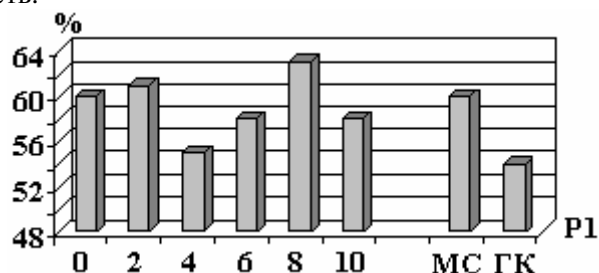


Рис. 3. Всхожесть семян томата (сорт Катерина) при воздействии на семена ММИ и биологически активных веществ (в %); VIII, X – дни проращивания семян; 0, 2, 4, 6, 8, 10 – экспозиции облучения семян, (в мин); МС – Молдстим, ГК – гибберелловая кислота

1.2. Влияние различных длин волн ММИ

Как было показано нами ранее [13-17], конкретные экспозиции воздействия ММИ (2 и 8 мин) являются стимуляционными для семян разных видов растений – зерновых (кукуруза), злаковых (пшеница, тритикале, ячмень), овощных (томат, лук), технических (табак), лекарственных (клещевина, дурман, эхинацея). При этом продолжительные экспозиции (порядка 30 мин) не эффективны (показатели на уровне контроля и ниже).

Это может свидетельствовать о наличии некоего общего рецептора ММИ в семенах растений. По нашему мнению, им является вода – внеклеточная и внутриклеточная, что согласуется с известной точкой зрения по отношению к другим объектам (микроорганизмам, клеткам животных и человека) [1, 18, 21]. Полученные нами данные являются серьезным аргументом в пользу разработки единого метода предпосевной стимуляционной обработки семян ММИ.

Поскольку в медицине и общей биологии, кроме длины волны ММИ 5,6 мм, успешно используются и другие длины волн (например, 4,9 и 7,1 мм) [1, 2, 5], целесообразно в опыте с семенами провести сравнительные исследования действия этих трёх длин волн с сохранением неизменными плотность потока мощности и экспозиции.

Сухие семена тритикале (сорт Инген-93) подвергали воздействию ММИ с длинами волн 4,9, 5,6 и 7,1 мм, плотностью потока мощности 6 мВт/см² и экспозициями 2, 4, 6, 8 и 30 мин, как и в прежних опытах [9-17]. Семена проращивали в чашках Петри на водопроводной воде в термостате при температуре 22°C. В каждый вариант опыта входило 150 семян (три чашки Петри по 50 семян в каждой). Определяли энергию прорастания семян (на 2-й день), их всхожесть (на 4-й день) и биоизмерию проростков.

Как показывают данные (табл. 4), при использовании всех трёх длин волн ММИ на малых экспозициях, преимущественно 2 и 8 мин, наблюдается стимуляция энергии прорастания и всхожести семян и рост числа правых проростков, а на экспозиции 30 мин эффект либо отсутствует, либо находится на уровне контроля. Как видно, для ММИ 5,6 мм подтверждены прежние данные [13-17], а ММИ 4,9 и 7,1 мм «работают» сходным образом. Вместе с тем можно отметить некоторые различия в величинах эффекта. Так, максимальная стимуляция в вариантах 4,9, 5,6 и 7,1 мм составляет по энергии прорастания соответственно 123,1; 116,1 и 128,5%; по всхожести – 189,0, 112,1, 118,9%; по числу правых проростков – 215,6, 116,9 и 113,4%. Отметим, что эксперимент показал правомочность ис-

пользования признака биоизомерии проростков для оценки биологического эффекта при воздействии ММИ на семена растений.

Таблица 4. Энергия прорастания (ЭП) и всхожесть (В) семян тритикале и число правых [D] проростков при воздействии на семена различных длин волн миллиметрового диапазона (4,9, 5,6, 7,1 мм), в % по отношению к контролю

Экспозиция, мин	Длина волны, мм								
	4,9			5,6			7,1		
	ЭП	В	D	ЭП	В	D	ЭП	В	D
2	123,1*	113,1	112,0	100,0	101,6	118,9*	215,6*	110,4	109,0
4	115,6	108,0	92,2	104,0	112,1	85,5	115,6*	108,0	99,4
6	73,4	106,0	110,3	180,9*	112,1*	102,1	119,7*	116,9*	99,4
8	123,1*	116,1*	128,5*	92,5	94,3	80,5	57,8	107,3	73,8
30	73,4	106,4	100,0	189,0*	108,0	108,2	76,9	107,3	113,4*

* Различия существенны по отношению к контролю.

По этим результатам пока ещё рано говорить о предпочтительности использования какой-то одной длины волны. Мы склоняемся к мнению об отсутствии принципиальных отличий между разными длинами волн ММИ по изученным биологическим эффектам. Это, кстати, совпадает с точкой зрения, высказанной в отношении биологических эффектов не только низкоинтенсивных электромагнитных полей (в том числе и миллиметрового диапазона или КВЧ-диапазона), но и исчезающе малых по концентрации биологически активных веществ [30], так как сами клетки «отвечают генерацией собственных КВЧ-колебаний и организацией подструктур на мембранах на действие любых факторов, изменяющих характер их функционирования» [5, с.138]. Поэтому в медицине один и тот же терапевтический эффект, если его контролировать по какому-то одному признаку, может достигаться использованием разных волн КВЧ-диапазона [31], что по логике должно быть свойственно и растительным объектам.

Таким образом, сделанный нами ранее вывод о независимости спектра активности ММИ конкретной длины волны от природы биообъектов (семян разных видов растений) можно дополнить выводом о независимости спектра активности конкретного биообъекта (семян одного вида растения) от природы воздействующего фактора (разных длин волн ММИ).

1.3. Влияние плотности потока мощности

При предпосевном облучении семян томата с низкой исходной всхожестью (сорт Санта Мария, 1989 года репродукции) ММИ 5,6 мм с экспозицией 10 мин и различными плотностями мощности (ПМ) обнаружен стимуляционный эффект в варианте 6,6 и 8,5 мВт/см² (рис. 4).



Рис. 4. Всхожесть семян томата (сорт Санта Мария, 1989) при воздействии на сухие семена ММИ с длиной волны 5,6 мм, экспозицией 10 мин и различными плотностями потока мощности (ПМ). К – контроль

В следующем опыте было обнаружено увеличение энергии прорастания семян гаплоидной формы кукурузы при плотности потока мощности 8,5 мВт/см² и экспозиции облучения сухих семян 5 мин, что выразилось в увеличении длины coleoptилей и корешков 3-дневных проростков (рис. 5).

В таких опытах с уменьшением плотности потока мощности резко увеличивается рабочая площадь облучения семян. Поэтому можно одновременно облучать большое число семян. Это, кроме ускорения процесса облучения, позволяет использовать при облучении и крупные по размерам семена, в частности кукурузы, что было выполнено в данном опыте.

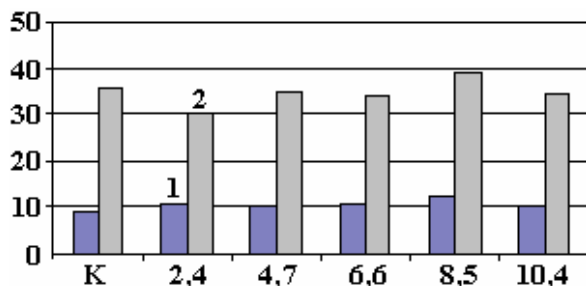


Рис. 5. Длины coleoptилей и корешков проростков гаплоидной формы кукурузы (в мм) при обработке сухих семян ММИ с различной плотностью мощности (в мВт/см²) в течение 5 мин. 1 – coleoptиль; 2 – корешок

2. Исследование репарационного и протекторного действия ММИ на прорастающие семена в условиях экологических стрессов

Проводилось раздельное и сочетанное воздействие на семена томата (сорт Санта Мария) с помощью двух факторов – ММИ (длина волны 5,6 мм, плотность потока мощности 10 мВт/см², экспозиция 10 мин) и гамма-радиации (10 Гр). Как видно из рис. 6, при раздельном воздействии ММИ было неэффективным, а радиация несколько снизила всхожесть семян. При сочетанном воздействии ММИ+γ-радиация наблюдалось значительное повышение всхожести по сравнению с контролем и раздельным вариантом, а при обратном сочетании – γ-радиация.

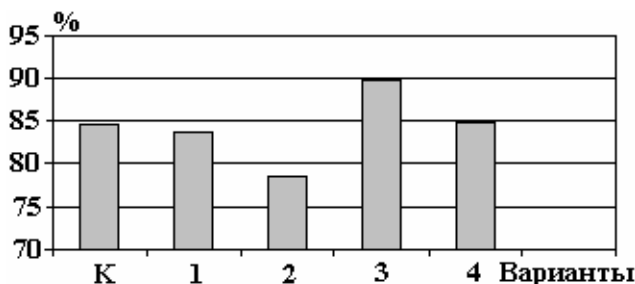


Рис. 6. Всхожесть семян томата (сорт Санта Мария) при раздельном и сочетанном воздействии на них ММИ и γ-радиации. К – контроль; 1 – 10 мин ММИ; 2 – 10 Гр; 3 – 10 мин + 10 Гр; 4 – 10 Гр + 10 мин

ММИ эффект снизился до уровня контроля. По-видимому, в этом случае наблюдалось протекторное действие ММИ, благодаря чему отрицательный эффект γ-радиации (78% всхожести) снимался предварительным облучением ММИ (90% всхожести). Планируется проведение дополнительных опытов в этом направлении с последующим учетом числа хромосомных нарушений у проростков (число этих нарушений, индуцированных γ-фактором, должно уменьшиться с помощью ММИ).

В последующем опыт был расширен за счёт использования контрастных вариантов фактора – двух экспозиций ММИ (8 и 30 мин) и двух доз γ-радиации (100 и 400 Гр). Воздействию этими факторами подвергали сухие семена кукурузы (гибрид М420) в раздельном и совместном вариантах. Учитывали энергию прорастания (ЭП) семян на 3-й день их проращивания и среднюю длину главного корешка (Д) на 5-й день проращивания при 25°C.

Анализ параметра энергия прорастания семян показал, что практически все опытные варианты раздельного и совместного использования факторов превышают контроль (рис. 7).

Раздельная подача факторов – ММИ с экспозицией 8 мин и радиации с дозой 100 Гр – привела к существенной стимуляции ЭП (превышение по сравнению с контролем соответственно на 22,2 и 21,5 %), что согласуется с нашими данными и данными литературы [13–17]. Эффекты от экспозиции 30 мин и от дозы 400 Гр остались на уровне контроля.



Рис. 7. Энергия прорастания семян и средняя длина главного корешка проростков при раздельном и совместном действии на семена ММИ и радиации. К – контроль, 1 – 100 Гр, 2 – 400 Гр, 3 – 8 мин, 4 – 30 мин, 5 – 100 Гр + 8 мин, 6 – 8 мин + 100 Гр, 7 – 100 Гр + 30 мин, 8 – 30 мин + 100 Гр, 9 – 400 Гр + 8 мин, 10 – 8 мин + 400 Гр, 11 – 400 Гр + 30 мин, 12 – 30 мин + 400 Гр

Неожиданные результаты получены при совместном действии факторов.

1. Если одновременно используются стимуляционные варианты факторов (8 мин и 100 Гр), то эффект снижается по сравнению с их раздельным использованием.

2. При подаче нестимуляционных вариантов факторов (30 мин и 400 Гр) эффект находится на уровне эффектов от их раздельного использования.

3. Если пара факторов состоит из стимуляционного и нестимуляционного вариантов, то результат оказывается выше нестимуляционного варианта.

4. Эффект в определённой степени зависит от порядка подачи факторов на объект, что позволяет говорить в одном случае о радиопротекторном действии ММИ (в парах 30 мин + 100 Гр; 30 мин + 400 Гр), в другом – о радиорепарационном действии ММИ (в парах 100 Гр + 8 мин; 400 Гр + 8 мин).

Анализ параметра длина корешка в целом показал качественно сходные с ЭП результаты по вариантам опыта. В частности, обнаружена стимуляция при раздельном действии 8 мин и 100 Гр и стимуляция при совместном действии 8 мин и 400 Гр.

3. Влияние предпосевной обработки семян ММИ на продуктивность растений в полевых условиях

В качестве объектов исследования использовались семена четырех сортов томата с разным сроком хранения (Санта Мария, Чебурашка, Campbell и Грунтовый Грибовский). Семена подвергали воздействию ММИ с длиной волны 5,6 мм и экспозициями 2, 8 и 30 минут. В опыте 2006 года плотность мощности облучения семян двух сортов (Санта Мария и Грунтовый Грибовский) составляла 10 мВт/см^2 , в опытах 2007 и 2009 годов – $6,6 \text{ мВт/см}^2$. После облучения семена проращивали в грунте в условиях теплицы до получения сеянцев, которые затем высаживали на полевом участке Института генетики и физиологии растений. В каждом варианте опыта было 60 сеянцев (по 20 сеянцев на одну повторность). В конце вегетационного периода определяли общую массу плодов в килограммах на одно растение.

В опыте 2006 года предпосевная обработка семян четырех сортов томата разного срока хранения малыми экспозициями ММИ привела к существенному повышению продуктивности растений (табл. 5). Экспозиция 2 мин оказалась стимуляционной для всех сортов.

Таблица 5. Урожай плодов различных сортов томата в полевых условиях при воздействии ММИ на семена, 2006 год

№ п/п	Экспозиции ММИ, мин	Санта Мария (7 лет)		Санта Мария (9 лет)		Чебурашка (8 лет)		Campbell (8 лет)		Грунтовый Грибовский (10 лет)	
		кг/куст	%	кг/куст	%	кг/куст	%	кг/куст	%	кг/куст	%
1	К	3,78	100	3,67	100	4,27	100	5,75	100	4,01	100
2	2	3,98	105,3	4,18*	113,9	4,80*	112,4	6,50*	113,0	4,62*	115,2
3	8	4,24*	112,2	4,16*	113,4	4,52	105,9	5,91	102,8	4,25	106,0
4	30	4,17	103,0	3,88	105,7	–	–	–	–	–	–

Примечание: % – процент по отношению к контролю; * – различия существенны по отношению к контролю; в скобках – срок хранения семян.

Превышение урожая плодов на 1 куст по сравнению с контролем составило 13–15 %. Необходимо отметить, что в опыте использовались семена сорта Санта Мария двух сроков хранения (7 и 9 лет). При экспозиции 30 мин стимуляция на семенах этого сорта была несущественной, на экспозиции 8 мин прибавка урожая составила 12–13%.

В опытах 2007 и 2009 годов исследовались два сорта – сорт Санта Мария (10- и 12-летних сроков хранения) и сорт Грунтовый Грибовский (11- и 13-летних сроков хранения). Эти опыты проводились на тех же семенах, что и в 2006 году.

Было обнаружено, что в 2007 году стимуляционное действие ММИ проявилось на экспозициях 2 и 8 мин как на сорте Санта Мария, так и на сорте Грунтовый Грибовский (существенная прибавка урожая составила 13–18%). При экспозиции 30 мин также наблюдался стимуляционный эффект при облучении семян обоих сортов, но различия по урожаю плодов на один куст по сравнению с контролем были несущественными.

В 2009 году положительное действие ММИ на семена этих сортов оказалось ещё более высоким, что привело к существенному повышению урожая плодов на 20–55% (табл. 6). В 2009 году лучшие результаты были получены по сорту Санта Мария, где стимуляция продуктивности наблюдалась не только на экспозициях 2 и 8 мин (на 30 и 55% соответственно), но и на экспозиции 30 мин (на 20%). По сорту Грунтовый Грибовский стимуляция продуктивности на вариантах экспозиций 2 и 8 мин составила соответственно 21 и 29%, а на варианте экспозиции 30 мин стимуляция продуктивности отсутствовала.

Таблица 6. Урожай плодов различных сортов томата в полевых условиях при воздействии ММИ на семена

№ п/п	Экспозиция ММИ, мин	2007				2009			
		Санта Мария		Грунтовый Грибовский		Санта Мария		Грунтовый Грибовский	
		кг/куст	%	кг/куст	%	кг/куст	%	кг/куст	%
1	К	2,46	100	2,40	100	2,58	100	3,25	100
2	2	2,79*	113,4	2,85*	118,8	3,25*	125,9	3,93*	120,9
3	8	2,86*	116,3	2,77*	115,4	4,01*	155,4	4,20*	129,2
4	30	2,56	104,1	2,63	109,6	3,10*	120,1	3,07	94,5

Примечание: %, * – как в табл. 1

Причиной такой реакции генотипов на действие ММИ могли стать климатические условия 2009 года, поскольку температурный и водный режимы для вегетации растений были более благоприятными, чем в 2006 и 2007 годах. Следует подчеркнуть, что высокий стимуляционный эффект в 2009 году получен на семенах более длительных сроков хранения, чем в 2006–2007 годах. Вероятно, некоторую роль тут сыграла другая плотность мощности облучения семян.

Таким образом, в результате трёхлетних опытов впервые на одних и тех же семенах разных сортов томата с продолжительным сроком хранения было показано, что первичный стимуляционный эффект от миллиметрового излучения, полученный на этапе прорастания семян [13–17], положительно проявился в течение всего онтогенеза растений. Следовательно, метод предпосевной обработки

миллиметровым излучением семян томата после их длительного хранения в генетическом банке Центра целесообразно использовать для повышения продуктивности растений в полевых условиях.

Предлагаемый метод выгодно отличается от известного метода предпосевной обработки семян растений малыми дозами γ -облучения [32], которые также способствуют повышению продуктивности растений в полевых условиях. Авторы этого метода подчёркивают, что он применим только на свежих семенах, т.е. семенах с высокой исходной всхожестью, а для старых семян, имеющих низкую всхожесть из-за длительного хранения, метод малопригоден [32]. Кроме того, при использовании γ -метода рекомендуется своя стимуляционная доза для семян каждого вида растений, в то время как при нашем методе стимуляционные дозы для семян разных видов растений одинаковы [13–17].

Это, по-видимому, объясняется разными механизмами действия ММИ и γ -лучей на семена: основными рецепторами ММИ являются кислород, вода и элементы клеточных мембран [1, 2, 5], а первичной мишенью γ -радиации – ДНК и другие генетически значимые молекулы [33]. В заключение отметим, что метод обработки семян ММИ более предпочтителен по сравнению с γ -методом в отношении безопасности, экономичности и технологичности.

Выводы

1. При воздействии миллиметрового излучения (ММИ) с длиной волны 5,6 мм, плотностью потока мощности 10 мВт/см^2 и экспозициями 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 30 мин на сухие семена томата, лука, тритикале, табака и клецелины с различной исходной всхожестью обнаружена существенная стимуляция всхожести семян по сравнению с контролем (на 20% и более).

2. Величина стимуляционного эффекта зависит от генотипа и исходной всхожести семян и проявляется как на начальной экспозиции (2 мин), так и на последующих экспозициях (8, 10 и 12 мин). Длительная экспозиция (30 мин), как правило, не была эффективнее кратковременных. Однако для некоторых видов растений, в частности для представителя зернобобовых культур чечевицы, экспозиция 30 мин оказалась стимуляционной, а экспозиция 2 мин – ингибирующей.

3. В сравнительном эксперименте с одновременным использованием ММИ разных длин волн (4,9; 5,6; 7,1 мм) получены сопоставимые результаты (стимуляция всхожести семян тритикале при одинаковых экспозициях 2 и 8 мин).

4. Эффект воздействия ММИ на семена зависит от плотности потока мощности, лучшие показатели получены при 6,6 и $8,5 \text{ мВт/см}^2$.

5. Экспозиции, получаемые за счет непрерывного облучения, более эффективны по критерию всхожести по сравнению с экспозициями с прерывистым (дробным) облучением. Кривая «доза – эффект» при непрерывном облучении имеет более четко выраженный нелинейный характер.

6. При раздельном и сочетанном воздействии ММИ и других физических факторов (на примере γ -радиации) показана возможность протекторного и репарационного действия ММИ (снижение ингибирующего влияния γ -радиации за счет предварительного или последующего облучения семян ММИ).

7. По предварительным данным, в сравнительном эксперименте с использованием ММИ и биологически активных веществ – Молдстим и ГК в стимуляционных концентрациях, рекомендованных в литературе, более эффективным по критерию всхожести семян оказалось ММИ.

8. Результаты трёхлетних исследований (2006, 2007 и 2009 годы) показали, что воздействие ММИ с длиной волны 5,6 мм на семена томата с длительным сроком хранения (6–12 лет) приводит к существенному повышению продуктивности растений в полевых условиях. В 2006 году прибавка урожая на экспозициях ММИ 2 и 8 мин составила до 15%, в 2009 году на этих экспозициях она оказалась выше (до 55%), причём для сорта Санта Мария стимуляция наблюдалась и на экспозиции 30 мин. Таким образом, стимуляционный эффект зависит от сроков хранения семян, сорта и года испытания.

9. Считаём целесообразным рекомендовать ММИ для повышения жизнеспособности семян после их долговременного хранения в растительных генбанках и для повышения продуктивности растений, полученных из этих семян.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бецкий О.В., Лебедева Н.Н., Котровская Т.И. Необычные свойства воды в слабых электромагнитных полях // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2003. № 1. С. 37–44.
2. Бецкий О.В., Лебедева Н.Н. Применение низкоинтенсивных миллиметровых волн в биологии и медицине // Миллиметровые волны в биологии и медицине. 2007. № 1. С. 12–20.

3. Бляндур О.В., Козут Ю.В. и др. Модельный тест-объект для выявления биологического эффекта ЭМП миллиметрового диапазона // Материалы Первой научно-практической конференции «Нетрадиционные методы в медицине, биологии и растениеводстве. Эниология. Экология и здоровье». Кишинев, 2005. С. 433–441.
4. Васько П.П., Ермолович А. А., Карпович В. А., Новикова О. Т. О влиянии воздействия электромагнитных волн низкой интенсивности на всхожесть и поражаемость семенной инфекцией зерновых культур и злаковых трав // Миллиметровые волны в биологии и медицине. 2004. № 1. С. 68–73.
5. Девятков Н.Д., Голант М.Б., Бецкий О.В. Миллиметровые волны и их роль в процессах жизнедеятельности. М.: Радио и связь, 1991. 169 с.
6. Карпович В.А., Ермолович А.А., Михаленко Е.Г., Барашкова Г.П., Новикова О.Т. Новая стимулирующая и обеззараживающая микроволновая технология предпосевной обработки семян овощных культур // Агропанорама. 2004. № 4. С. 17–21.
7. Карпович В.А., Ермолович А.А., Войнов Г.М., Сметанко В.М. Применение низкоинтенсивных электромагнитных полей микроволнового диапазона для предпосевной обработки льна // Миллиметровые волны в биологии и медицине. 2007. № 1(45). С. 65–69.
8. Козут Ю. В. Бляндур О.В. и др. Биологический эффект СВЧ-поля миллиметрового диапазона по первичным процессам метаболизма на примере кукурузы //Збірник наукових праць, Кам'янець-Подільський. 2003. Т. 11. С. 28–30.
9. Корлэтяну Л.Б., Маслоброд С.Н., Ганя А.И. Миллиметровое излучение как фактор повышения жизнеспособности сельскохозяйственных растений при консервации семян *ex situ* // Матер.ХV Межд.симп. «Нетрадиционное растениеводство. Эниология. Экология и здоровье». Симферополь, 2006. С. 659–661.
10. Маслоброд С.Н., Бондарчук А.И., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И. Влияние различных длин волн миллиметрового диапазона на прорастание семян и биоизмерию проростков тритикале // Миллиметровые волны в медицине и биологии (Мат.15-го симп.). М., 2009. С. 266–270.
11. Тамбиев А. Х., Кирикова Н. Н., Бецкий О.В., Гуляев Ю.В. Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы. М., 2003. 175 с.
12. Бурцева С.А., Постолатий О.М., Маслоброд С.Н., Михайлов М.Э., Ротаренко В.А. Влияние плотности мощности миллиметрового излучения на биологическую активность *Streptomyces canosus* CNMN-71, оцениваемую по параметрам прорастания семян гаплоидной формы кукурузы // Матер.ХV Межд.симп. «Нетрадиционное растениеводство. Эниология. Экология и здоровье». Симферополь, 2006. С. 655–656.
13. Корлэтяну Л.Б., Маслоброд С.Н., Гушкан И.В., Ганя А.И. Изменение биохимических параметров томата и лука под влиянием миллиметрового излучения // Материалы конференции «Современные тенденции в селекции и генетике овощных культур. Традиции и перспективы», Т. 1. М., 2008. С. 313–317.
14. Корлэтяну Л.Б., Маслоброд С.Н. Влияние предпосевной обработки семян томата миллиметровым излучением на энергию прорастания семян и продуктивность растений в полевых условиях // *Agrobiodiversitatea vegetala in republica Moldova* (Mat.Simp.), Chisinau, 2008, p. 264–265.
15. Корлэтяну Л.Б., Маслоброд С.Н., Гушкан И.В., Ганя А.И., Грати М.И. Оценка влияния миллиметрового излучения на семена клещевины (*Ricinus communis* L.) в условиях консервации *ex situ* // *Agrobiodiversitatea vegetala in republica Moldova* (Mat.Simp.), Chisinau, 2008, p.142–150.
16. Корлэтяну Л.Б., Маслоброд С.Н., Ганя А.И. Повышение жизнеспособности семян некоторых лекарственных растений из коллекции *ex situ* при обработке миллиметровым излучением // Ботанические сады – центры сохранения разнообразия мировой флоры (Мат.межд.конф.). Киев, 2009. № 26. С. 87–89.
17. Маслоброд С.Н., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И., Гайдей Н.А. Влияние миллиметрового излучения на первичные процессы метаболизма семян культурных растений после длительного хранения // *Plant Agrobiodiversity*. 2006. С. 233–243.
18. Маслоброд С.Н., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И., Гайдей Н.А. «Память» воды на воздействие миллиметрового излучения по критерию всхожести семян // Вода: экология и технология, ЭКВАТЭК-2006, ч.II. М., 2006. С. 1049–1050.
19. Маслоброд С.Н., Бурцева С.А., Калкэй Е.Д., Постолатий О.М., Братухина А.А. Как экзометаболиты стрептомицета, обработанного миллиметровыми волнами, влияют на всхожесть семян и биоизмерию сеянцев табака //Миллиметровые волны в медицине и биологии (Мат.15-го симп.). М., 2009. С. 259–263.

20. Катаев А.А., Александров А.А., Тихонов Л.И., Берестовский Г.Н. Частотозависимое влияние миллиметровых электромагнитных волн на ионные токи водорослей *Nitellopsis*. Нетепловые эффекты // Биофизика. 1993. Т. 38. С. 446–460.
21. Девятков Н.Д., Кислов В.Я., Кислов В.В. и др. Обнаружение нормализации физиологического состояния внутренних органов человека под воздействием активированной миллиметровым излучением воды // Миллиметровые волны в биологии и медицине. 1996. № 8. С. 65–68.
22. Зенин С.В. Развитие информационных представлений о структурном состоянии воды // ЭКВА-ТЭК-2006, Сборник докладов 7-го Межд конг., ч.2. М., С. 1052–1054.
23. Чалык С.Т. Методы гаплоидии в селекции и генетике кукурузы. Кишинёв, 2003. 179 с.
24. International rules for seed testing. 1984. М: Колос. 310 с.
25. Кинтя П.К., Лазуревский Г.В. и др. Строение и биологическая активность стероидных гликозидов ряда спиростана и фуростана. Кишинев: Штиинца, 1987. 130 с.
26. Гамбург К.З. Методы определения регуляторов роста и гербицидов. М., 1966.
27. Plum С., Hermansen L., Petersen I. Fractionated protein determination on small quantities // Scand.J.Clin.Lab.Invest. 1955. V. 7. P. 1–35.
28. Паушева З.П. Практикум по цитологии растений. М., 1974. 288 с.
29. Жученко А.А., Грати М.И., Андриющенко В.К., Грати М.И. Жизнеспособность семян и естественный мутационный процесс у томатов, перца и баклажан при хранении // Сельскохозяйственная биология. 1979. № 14. С. 214–216.
30. Бурлакова Е.Б., Конрадов А.А., Мальцева Е.Л. Сверхслабые воздействия химических соединений и физических факторов на биологические системы // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 551–564.
31. Голант М.Б. О проблеме резонансного действия когерентных электромагнитных излучений миллиметрового диапазона волн на живые организмы // Биофизика. 1989. Т. 34. № 2. С. 339–348.
32. Березина Н.М., Каушанский Д.А. Предпосевное облучение семян сельскохозяйственных растений. М.: Атомиздат, 1975. 263 с.
33. Дубинин Н.П. Генетика. Кишинёв: Штиинца, 1985. 534 с.

Поступила 16.06.10

Summary

At the influence of millimetric radiation with wavelength 4,9; 5,6; 7,1 mm; density of stream of capacity of 6–10 mwt / sm² and expositions of 2–30 minutes on dry seeds of different plant species is was observed a stimulation of sprouting energy and seeds germinating power by small expositions of the factor (several minutes). It is offered the method of presowing processing of seeds of low initial germinating power with small expositions of millimetric radiation for the purpose of increase of the seeds viability and efficiency of plants received of them.

Л.М. Василяк

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В СИСТЕМАХ ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

*Объединённый институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, vasilyak@yandex.ru*

До конца XX века дезинфекция воды фактически отождествлялась с хлорированием. В 70-х годах было обнаружено, что образующиеся при хлорировании побочные продукты, в основном галогенорганические соединения, в питьевой воде представляют опасность для здоровья людей, а в сточных водах наносят серьезный ущерб экологии водоемов [1, 2]. Это послужило мощным толчком к развитию альтернативных методов обеззараживания. Среди множества химических и физических методов, обладающих бактерицидным действием, практическое применение в промышленных масштабах получило весьма ограниченное их число: из реагентных – применение озона, диоксида хлора, гипохлорита натрия и перекиси водорода, из физических методов – обеззараживание УФ излучением. Другие методы обеззараживания, такие как бромирование, йодирование, термообработка, обработка ионами некоторых металлов, γ -излучением, высоковольтными разрядами, переменным электрическим током, ультразвуком (УЗ), используются редко из-за их высокой энергоёмкости или сложности аппаратуры, а также из-за возможности образования в процессе обработки воды побочных продуктов [1–3]. Тем не менее интерес к этим способам обеззараживания сохраняется, так как необходимо обеззараживать различные типы сточных и питьевых вод. Вместе с тем полностью отказаться от хлорирования питьевой воды, подготавливаемой из поверхностных водоисточников, не представляется возможным, поскольку хлорагенты обладают пролонгированным действием, необходимым для консервации питьевой воды в процессе транспортировки до потребителя. Сочетание физических и химических методов обеззараживания позволяет значительно повысить эпидемическую безопасность питьевой воды и минимизировать образование побочных продуктов.

Ограничением применения УФ метода является сильное поглощение УФ излучения некоторыми типами вод, содержащих большое количество минеральных солей или взвешенных частиц. Если размер частиц превышает 50 мкм, то эффективность обеззараживания УФ излучением микроорганизмов, находящихся внутри, существенно падает [4, 5]. В том случае, когда требуемая УФ доза становится высокой, возникает вопрос, есть ли способы уменьшения УФ дозы либо эксплуатационных и капитальных затрат при одновременном использовании двух или нескольких методов.

Для повышения эффективности обеззараживания некоторые производители оборудования предлагают применять дополнительную обработку воды ультразвуком. В частности, на российском рынке представлено промышленное оборудование для обеззараживания воды, сочетающее в себе обработку УФ излучением и ультразвуком. В качестве преимущества такого оборудования перед традиционными системами УФ облучения анонсируются более выраженный эффект обеззараживания и отсутствие необходимости в очистке кварцевых чехлов. Рассмотрим возможности применения ультразвука в системах обеззараживания воды.

Обеззараживание воды ультразвуком

Ультразвук – это упругие колебания и волны, частота которых выше 15–20 кГц [6–8]. При воздействии ультразвука на жидкость возникают специфические физические, химические и биологические эффекты, такие как кавитация, капиллярный эффект, диспергирование, эмульгирование, дегазация, обеззараживание, локальный нагрев и многие другие [6–11]. Биологическое действие УЗ известно давно [6, 7, 10, 11]. Эффект воздействия УЗ на микроорганизмы зависит от интенсивности УЗ воздействия и может быть диаметрально противоположным. При низких интенсивностях и малых временах воздействия ультразвук может стимулировать активность и рост микроорганизмов [7, 10–13]. Именно это свойство УЗ используют при кратковременной обработке активного ила на

станциях аэрации, что позволяет ускорить биологические и химические процессы в аэротенках при первичной очистке сточной воды [14–16]. Однако такие процессы в очищенной или обеззараженной воде крайне нежелательны и могут привести к неприятным последствиям. Например, согласно исследованиям [17], обработка упакованной питьевой воды ультразвуком с частотой 22 или 35 кГц в течение 15 с никак не влияла на ОМЧ, однако при увеличении времени экспозиции до 30 секунд ОМЧ увеличилось более чем в 10 раз [17].

При больших интенсивностях ультразвук подавляет и разрушает микроорганизмы. Длительная обработка воды ультразвуком большой мощности приводит к обеззараживанию [7, 10–13]. Бактерицидное действие УЗ в основном связано с кавитацией. Кавитация - это возникновение в жидкости массы пульсирующих газовых пузырьков. При воздействии УЗ колебаниями в течение всего отрицательного полупериода давления и части положительного наблюдается рост кавитационного пузырька до некоторого максимального размера. Затем пузырек захлопывается, создавая ударные волны с импульсным давлением до нескольких тысяч атмосфер и температурой до 5000 К. Если ударная волна встречает на своем пути препятствие, то она разрушает его поверхность. Кроме того, в кавитационном пузырьке возникают активные радикалы, например радикал ОН, являющийся сильнейшим окислителем. Кавитация возникает при интенсивностях звукового поля выше порогового значения $0,3-1 \text{ Вт/см}^2$. Увеличение частоты приводит к повышению порогового значения интенсивности, соответствующего началу кавитации. С ростом частоты УЗ размеры пузырьков уменьшаются, а их количество растет. При частоте 30 кГц характерный размер кавитационных пузырьков составляет 100 мкм. Чем ниже частота, тем легче получить кавитацию, и тем более агрессивное воздействие оказывает последняя на обрабатываемый объект, поэтому во многих устройствах используют УЗ с частотой 20–22 кГц [6–9].

Для обеззараживания необходима интенсивность УЗ более 2 Вт/см^2 при частоте 20–50 кГц [7, 10–13]. Исследования УЗ обеззараживания сточной воды [18–21] показали, что для уменьшения *e-coli*, или фекальных колиформ, на три порядка необходима обработка воды ультразвуком в течение 60 мин при плотности УЗ мощности 400 Вт/л. Для сравнения: аналогичный эффект обеззараживания УФ облучением обеспечивается при энергетических затратах порядка $0,02-0,04 \text{ Вт}\cdot\text{час/л}$. Согласно работе [19], если принять моноэкспоненциальное уменьшение микроорганизмов по времени, то наблюдаемое уменьшение соответствует обеззараживанию УФ излучением с облученностью 1 мкВт/см^2 . Полученные затраты энергии в несколько тысяч раз выше, чем при УФ обеззараживании сточных вод.

В настоящее время не определены такие важные параметры, как зависимость степени инактивации от мощности УЗ воздействия для различных групп микроорганизмов и условия, при которых обеспечивается эффективное обеззараживание УЗ обработкой. Для практического применения любого метода обеззараживания необходимо иметь критерии и способы контроля эффективности процесса. Для химических методов обеззараживания таким критерием является остаточная концентрация реагента, при УФ обеззараживании контролируется доза облучения при помощи специальных датчиков. Для УЗ обеззараживания отсутствуют критерии и методы контроля процесса, а также нормативные документы, регламентирующие использование ультразвука для обеззараживания питьевой или сточной воды.

Большие энергетические затраты, отсутствие нормативных документов, регламентирующих применение метода, делают способ УЗ обеззараживания неконкурентоспособным для промышленного использования.

Использование ультразвука с УФ излучением или окислителями для обеззараживания воды

Совместное использование разных методов обеззараживания целесообразно в случаях, если один из методов не обладает необходимым свойством (например, УФ облучение не обеспечивает последствий, а хлор недостаточно эффективен в отношении вирусов и простейших) или если совместное использование обеспечивает синергетический эффект и таким образом позволяет интенсифицировать процесс. Интересным вопросом является возможность применения ультразвука совместно с другими методами. УЗ обработка воды повышает эффективность хлорирования [22–24], озонирования [25, 26] или использования химических веществ [26], таких как перекись водорода H_2O_2 или TiO_2 [27]. Вероятными механизмами УЗ воздействия являются разрушение взвешенных частиц, доставка новых порций окислителя в частицы, перемешивание воды у поверхности кристаллов TiO_2 и повреждение микроорганизмов при возникновении кавитации, что уменьшает их сопротивляемость по отношению к окислителям.

Совместное применение УФ и УЗ обработки не обладает синергетическим эффектом [19, 20, 28]. Вклад УЗ в инактивацию микроорганизмов по сравнению с УФ воздействием незначителен. Механизм влияния УЗ обработки сточной воды до стадии УФ обеззараживания заключается в том, что УЗ разрушает большие взвешенные частицы, и эффективность обеззараживания УФ излучением микроорганизмов, которые находились внутри, возрастает [19, 20]. Этот эффект не является синергетическим, поэтому УЗ обработку можно провести до обработки УФ излучением. Обработка воды ультразвуком после УФ обеззараживания не дает дополнительного эффекта. В сточной воде содержатся взвешенные частицы в количестве 1–10 мг/л, причем в отличие от питьевой воды частицы с размерами более 50 мкм могут составлять основную часть, например в работе [19] их было 63%. УЗ обработка сточной воды в течение 5 с уменьшала количество взвешенных частиц с размерами более 50 мкм на 25% при объемной мощности УЗ 50 Вт/л (затраченная энергия 250 Дж/л) и на 60% при 310 Вт/л (энергия 1550 Дж/л). Однако, как следует из этих исследований, энергетические затраты на дополнительную УЗ обработку в несколько раз превышают затраты на УФ обеззараживание. Для современных станций УФ обеззараживания сточной воды столь большие энергетические затраты на дополнительную УЗ обработку экономически не оправданы. УЗ обработка питьевой воды вообще не имеет смысла, поскольку в ней содержится мало частиц с большими размерами.

Использование ультразвука для очистки кварцевых чехлов в УФ оборудовании

Использование ультразвука в жидкости для очистки поверхностей известно достаточно давно [6–9]. В системах очистки в основном применяют УЗ низкочастотного диапазона 16–100 кГц, иногда до 1000 кГц. Поскольку мелкие частицы лучше очищаются УЗ более высокой частоты, то в микроэлектронике применяют частоты 60–80 кГц. При УЗ очистке и обеззараживании воды наиболее важными механизмами являются акустические течения, механические напряжения и кавитация. Действие ультразвука при очистке поверхностей в основном сказывается на ускорении процесса растворения загрязнений в растворителях, доставке свежих порций растворителя к загрязненным поверхностям и удалении отделившихся частиц загрязнений из зоны очистки [6–9]. Таким образом, УЗ обработка скорее интенсифицирует процесс химической очистки и облегчает удаление загрязнения, а не заменяет самостоятельно эти процессы. Очищаемые объекты не должны экранировать друг друга от воздействия ультразвука. Твердые материалы обычно обладают хорошей звукопроводностью и не экранируют объект очистки. Если вблизи поверхности возникает кавитация, то она агрессивно действует на поверхность. При этом будет происходить не только очистка поверхности, но и эрозия кварцевого чехла, и неизбежное дальнейшее загрязнение поверхности, и снижение пропускания УФ излучения. Дальнейшая химическая промывка или механическая очистка таких кварцевых чехлов с шероховатой загрязненной поверхностью будет неэффективна. Следует также отметить, что расстояние между минимальной и максимальной интенсивностями УЗ в воде при частоте 20 кГц составляет 3,5 см, что сопоставимо с диаметром кварцевого чехла (4 см), поэтому различные области кварцевого чехла будут в разных условиях, причем некоторые из них всегда будут находиться в областях с низкой интенсивностью УЗ, поэтому очистить чехол будет невозможно. Объекты очистки нужно постоянно ориентировать или вращать их во время очистки. Длина чехла составляет 1,5 м, поэтому вдоль чехла также невозможно обеспечить достаточную для очистки интенсивность ультразвука. В реальных условиях обеззараживания сточных вод элементы установок и кварцевые чехлы загрязняются водорослями и другими достаточно крупными элементами, на которые ультразвук не действует, но зато они хорошо убираются механической очисткой. При других условиях возможность УЗ очистки станет определяться индивидуальными свойствами воды и типом загрязнений. При образовании на поверхности кварцевых чехлов тонкой плотной пленки из неорганических веществ, которые имеют большую энергию связи с поверхностью, УЗ очистка также не эффективна, поскольку такие пленки являются кавитационно стойкими. Если неорганические или органические загрязнения образуют рыхлый слой, то проще и дешевле применять механическую очистку. В настоящее время все ведущие производители УФ оборудования для обеззараживания воды не применяют УЗ для очистки чехлов, а используют механическую очистку и химическую промывку. Российские методические указания по использованию УФ излучения для обеззараживания воды [29, 30] рекомендуют только химическую и механическую очистку кварцевых чехлов, в руководстве США [31] по разработке УФ оборудования в качестве основного метода очистки чехлов советуют применять химическую промывку. Использование ультразвука может повысить эффективность химической промывки, но практической необходимости в этом нет.

Эффективность ультразвуковой обработки для предотвращения загрязнения кварцевых чехлов УФ ламп или их очистки не доказана. Ни один из ведущих производителей УФ оборудования не использует ультразвук для очистки кварцевых чехлов.

Эксплуатация ультразвукового оборудования

При применении УЗ следует также принимать во внимание процессы, которые могут повлиять на конструкцию установок, режим эксплуатации, эксплуатационные расходы, на требования к размещению и к обслуживающему персоналу и т.д. При этом необходимо обратить внимание на повышенную эрозию под воздействием кавитации и возможное повышенное разрушение конструктивных материалов. Малая длина волны (менее нескольких сантиметров) обуславливает лучевой характер распространения УЗ волн. Вблизи излучателя ультразвук распространяется в виде пучков, по размеру близких к размеру излучателя. Попадая на неоднородности в среде, УЗ пучок ведёт себя как световой луч, испытывая отражение, преломление, рассеяние. Отметим, что УФ лампы низкого давления, применяющиеся в большинстве систем УФ обеззараживания, являются сложными электровакуумными приборами, которые не проходят испытания по воздействию ультразвука, поэтому ресурс УФ ламп может снизиться. Эти процессы разрушения могут усиливаться в концентрированных пучках УЗ волн, слабо расходящихся после излучателя, что хорошо видно на фотографиях УЗ полей, представленных на сайте компании «Сварог–УФ» [32].

Ресурс существующих УЗ излучателей имеет срок службы, примерно соответствующий сроку службы УФ ламп, поэтому к эксплуатационным расходам на замену ламп добавятся расходы по замене УЗ излучателей и генераторов.

Следует отметить, что при использовании УЗ необходимо применять дополнительные меры по защите персонала от воздействия УЗ вибраций и высокочастотного шума. Нормирование ультразвука на рабочих местах в Российской Федерации осуществляется согласно санитарным нормам и правилам 33 и требованиям ГОСТ 34, 35. Отдельно нормируются воздушный (распространяется по воздуху) и контактный ультразвук (распространяется при соприкосновении рук или других частей тела человека с источником ультразвука). Ввиду особой опасности контактного воздействия ультразвука на людей технологический процесс УЗ обработки должен полностью исключать возможность такого воздействия. Установки должны быть сертифицированы на применение ультразвука. Ультразвуковое оборудование должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.051 36. Все наружные поверхности установок ультразвуковой обработки следует покрывать звукоизоляционным слоем. Но даже при этом ультразвук может распространяться по металлическим конструкциям на большие расстояния, особенно по системам с хорошими контактными соединениями, например по системам питьевой или оборотной воды. Ультразвук по этим системам может проникать в помещения с людьми и вызывать головную боль, быструю утомляемость с падением кровяного давления и другие нежелательные последствия. По этим причинам применение ультразвука при обеззараживании сточных вод УФ излучением в открытых каналах практически невозможно.

Выводы

1. При обеззараживании воды ультразвуком энергетические затраты в несколько тысяч раз превышают затраты энергии при УФ методе, что делает самостоятельное использование УЗ метода неконкурентоспособным.

2. Воздействие малых доз ультразвука имеет противоположный обеззараживанию эффект – стимулирует увеличение общего числа микроорганизмов в воде.

3. В настоящее время использование метода УЗ обработки для обеззараживания воды в коммунальных системах невозможно, поскольку отсутствуют критерии контроля этого процесса и нормативные документы, регламентирующие его применение.

4. Совместное использование УФ и УЗ обработки с целью повышения надежности обеззараживания нецелесообразно. Одновременное применение этих методов не дает синергетического эффекта, используемые дозы УФ облучения и так обеспечивают требуемую степень обеззараживания как сточных, так и природных вод.

5. Применение ультразвука для предотвращения загрязнения или очистки кварцевых чехлов УФ ламп не может заменить традиционно используемые химическую или механическую очистки. В связи с этим ни один из ведущих производителей УФ оборудования не использует УЗ для очистки кварцевых чехлов. Отсутствуют данные о влиянии УЗ на срок службы УФ ламп.

6. При эксплуатации оборудования, имеющего блоки ультразвуковой обработки, необходимо обеспечить защиту персонала от воздействия ультразвука в соответствии с нормативами.

7. Использование ультразвука дополнительно к ультрафиолетовому облучению не дает преимуществ, а приводит к необоснованному увеличению энергетических затрат и усложняет мероприятия по обеспечению безопасности эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов А.Н., Козлов М. Н., Данилович Д.А., Белов Н.А. Развитие систем обеззараживания сточных вод на московских станциях // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 12. Ч. 1. С. 28–32.
2. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П. Образование токсичных продуктов при использовании различных окислителей для очистки воды // Водоснабжение и санитарная техника. 2002. № 2. С. 9–14.
3. Гончарук В. В., Потапченко Н. Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 2. С. 191–217.
4. Madge B.A, Jensen J.N. Ultraviolet disinfection of fecal coliform in municipal wastewater: effects of particle size // Water Environ Res. 2006. V. 78. N 3. P. 294–304.
5. Jolis D., Lam C., Pitt P. Particle effects on ultraviolet disinfection of coliform bacteria in recycled water // Water Environ Res. 2001. V.73. N 2. P. 233–236.
6. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике / Пер. с немец. М.: Иностр. лит., 1957. 726 с.
7. Ультразвук. Энциклопедия / Под ред. И.П. Голяминой. М.: Изд-во. Советская энциклопедия, 1979.
8. Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов / Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский, Г.И. Эскин. М.: Высш. шк., 1987. 352 с.
9. Келлер О.К., Кратыш Г.С., Лубяницкий Г.Д. Ультразвуковая очистка. Л.: Машиностроение (Ленингр. отделение), 1977. 184 с.
10. Эльпинер И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М., 1963. 420 с.
11. Frizzell L. A. Biological Effects of Acoustic Cavitation, in *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, Suslick, K. S. (Ed.), VCH Publishers, New York, 1988.
12. Joyce E., Mason T.J., Phull S.S. and Lorimer J.P. The development and evaluation of ultrasound for the treatment of bacterial suspensions // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2002. Vol. 10. P. 315–318.
13. Mason T.J., Joyce E., Phull S.S. and Lorimer J.P. Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2003. Vol. 10. P. 319–324.
14. Zhang Guangming, Zhang Panyue, Chen Yanming. Ultrasonic Enhancement of Industrial Sludge Settling Ability and Dewatering Ability // *Tsinghua science and technology*. 2006. Vol. 11. N 3. P.374–378.
15. Sangave P.C., Pandit A.B. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater // *J. Environ Manage*. 2006. V.80. N 1. P. 36–46.
16. Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M. and Neis U. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization // *Water Research*. 2001. Vol. 35. No. 8. P. 2003–2009.
17. Перевалов В.Д., Рвачев А.П. Ультразвуковая обработка воды // VIII Международный форум "Мир чистой воды – 2006", VIII Международная конференция "Вода, напитки, соки, технологии и оборудование", Москва, 26-29 сентября 2006 г. Сборник материалов конференции. М., 2006. Издательский комплекс МГУПП, 2006. 104 с. (с.91–93).
18. Madge B.A., Jensen J.N. Disinfection of wastewater using a 20-kHz ultrasound unit // *Water Environ Res*. 2002. V. 74. N. 2. P. 159–169.
19. Blume T., Neis U. Improved Waste Water Disinfection by Ultrasonic Pre-treatment // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004. Vol. 11. N 5. P. 333–336.
20. Blume T., Martínez I., Neis U. Wastewater disinfection using ultrasound and UV light // *TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering*. 2002. V. 35. P. 117–128. Neis U. (ed): *Ultrasound in Environmental Engineering*.
21. Hua I. and Thomson J.E. Inactivation of *Escherichia coli* by sonication at discrete ultrasonic frequencies // *Water Res*. 2000. Vol. 34. N 15. P. 3888–3893.
22. Blume T., Neis U. Improving chlorine disinfection of wastewater by ultrasound application // *Water Sci Technol*. 2005. Vol. 52. N 10–11. P. 139–144.
23. Duckhouse H., Mason T.J., Phull S.S., Lorimer J.P. The effect of sonication on microbial disinfection using hypochlorite // *Ultrason Sonochem*. 2004. Vol. 11. N 3–4. P. 173–176.
24. Rodgers S.L, Ryser E.T. Reduction of microbial pathogens during apple cider production using sodium hypochlorite, copper ion, and sonication // *J. Food Prot*. 2004. Vol. 67. N.4. P. 767–771.
25. Hua I. and Hoffmann M.R.. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology // *Environ.Sci.Technol*. 1997. V. 31. P. 2237–2243.
26. Jyoti K.K., Pandit A.B. Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation // *Ultrason Sonochem*. 2003. V. 10. N 4-5. P. 255–264.

27. *Dadjour M.F., Ogino C., Matsumura S., Nakamura S., Shimizu N.* Disinfection of *Legionella pneumophila* by ultrasonic treatment with TiO_2 // *Water Res.* 2006. Vol. 40. N. 6. P. 1137–1142.
28. *Joyce.* The Effects of Ultrasound in Combination with UV Radiation or Electrolysis on the Biological Decontamination of Potable Water. Ph.D. thesis Coventry University, 2003.
29. Санитарный надзор за применением ультрафиолетового излучения в технологии подготовки питьевой воды: Методические указания 2.1.4.719-98. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1998. 16 с.
30. Санитарно-эпидемиологический надзор за обеззараживанием сточных вод ультрафиолетовым излучением: Методические указания 2.1.5.732-99. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999. 16 с.
31. Design Manuel Municipal Wastewater Disinfection. EPA/525/1-86/021.32. <http://www.svarog-uv.ru>
32. СанПиН 2.2.4./2.1.8.582-96 «Гигиенические требования при работах с источниками воздушного и контактного ультразвука промышленного, медицинского и бытового назначения» 3435.36.

Поступила 14.05.10

Summary

The analytical analysis of possibilities of application of ultrasound together with УФ radiation or oxidizers is made. Mechanisms of rising of efficiency are surveyed at a decontamination of sewage with the big weighed particles. Application of additional sonication of potable water it is not meaningful. Possibilities of clearing of quartz covers are discussed.

МАГНИТОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ ДАТЧИКОВ В ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМАХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 83114, Украина, aleksandr.kosse@gmail.com

Полосовые магниторезистивные датчики в ИМС, например в устройствах на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД), изготавливают, как правило, по следующему основному технологическому циклу (без описания обычных операций, как-то: промывки, сушки, нанесения фотозасветки фоторезиста и пр.):

1. Нанесение магниторезистивного слоя методом плазменного распыления из мишени (пермаллой, Fe — 18%, Ni — 82%).
2. Формирование с помощью травления по фоторезистивной маске полосовых фигур магниторезистивных датчиков.
3. Нанесение изолирующего слоя SiO₂ методом магнетронного распыления.
4. Вытравливание окон SiO₂ над выводами датчиков травителем – смесью кислот: плавиковой HF (для химического взаимодействия непосредственно с SiO₂ по реакции $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) и серной H₂SO₄ (для растворения и отвода летучего продукта реакции SiF₄).
5. Нанесение электронно-лучевым или термическим способом алюминиевого слоя.
6. Формирование подводящих (сквозь окна в SiO₂) электродов к выводам датчиков (рис. 1).

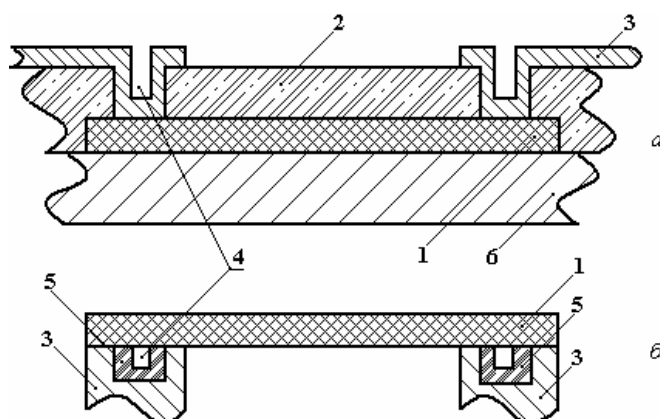


Рис. 1. Топология магниторезистивного датчика: 1 – магниторезистивный полосовой датчик, слой Fe-Ni, толщина $h=0,04$ мкм; 2 – изолирующий слой SiO₂ ($h=0,27$ мкм); 3 – алюминиевые подводящие электроды к выводам датчика ($h=0,4$ мкм); 4 – окна в SiO₂; 5 – контактные выводы датчика; 6 – ЦМД-содержащая пластина (феррит-гранат). а – вид сбоку; б – вид сверху

В пленочных магниторезистивных датчиках, особенно в форме полосы, существует сеточное ориентационное разнообразие доменных структур, связанное с размагничивающим фактором, анизотропией, магнитострикцией, внешними воздействиями при формировании слоя, состоянием подложки и т.д. (рис. 2,а) [1]. Известно также [2], что чем большее количество магнитных моментов в материале датчика изменяет свое направление вдоль измеряемого магнитного поля, тем больше соотношение (магниторезистивный эффект) $\Delta\rho/\rho_0=(\rho_0-\rho_{\perp})/\rho_0$, где ρ_0 и ρ_{\perp} – соответственно электросопротивление датчика без магнитного поля и в магнитном поле, перпендикулярном вектору тока I в плоскости пластины.

Для реализации максимально возможного в полосовом датчике магниторезистивного эффекта было использовано намагничивание формирующегося при напылении пермаллового слоя вдоль предполагаемого направления длинной стороны датчика в плоскости пластины. Таким образом, после формирования рисунка датчиков в чипах по всей феррит-гранатовой пластине была получена другая

(по сравнению с рис. 2,а) картина доменной структуры в каждом датчике (рис. 2,б). Такая картина наблюдается с помощью эффекта Керра в отраженном поляризованном свете [3]. На рис. 2,в изображено направление намагниченности в материале датчика под воздействием поля рассеяния считываемого ЦМД.

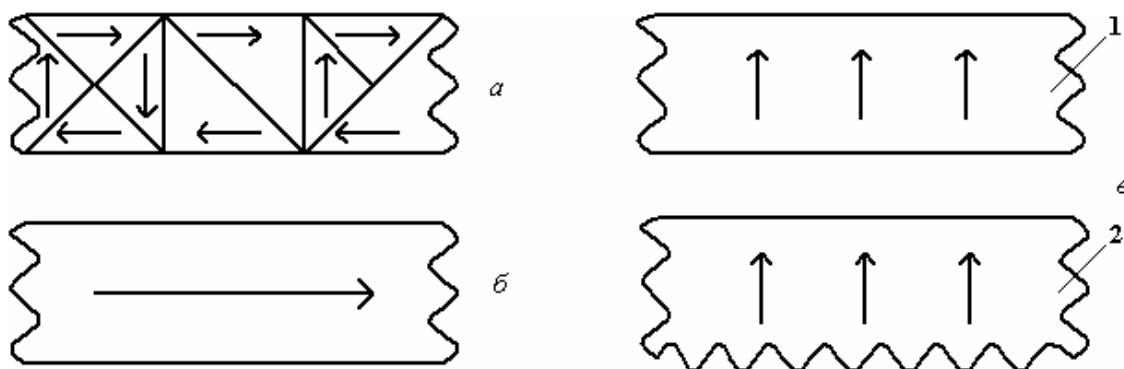
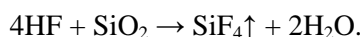


Рис. 2. Направление намагниченности в полосовом датчике при: а) напылении FeNi-слоя без магнитного поля, б) напылении FeNi-слоя с магнитным полем; в) под действием поля рассеяния ЦМД (1 – фрагмент датчика, 2 – фрагмент ЦМД)

Предварительные измерения непосредственно по слою Fe-Ni (до формирования слоев SiO₂, травления окон, напыления подводящих полос к датчику) показали существенное увеличение магниторезистивного эффекта по рис. 2,б (в среднем от 0,8 до 1,5% из 64 датчиков по всей пластине). Однако при изготовлении рабочего варианта микросхемы во время травления окон в SiO₂ оказалось, что заранее отработанное время травления окон в слое SiO₂ толщиной 0,27 мкм (температура травителя 15 ± 1°С, скорость травления SiO₂ – 0,27 мкм/мин, скорость травления FeNi – 0,04 мкм за 12 сек) резко отличается в соседних окнах каждого датчика по всей пластине. Как выяснилось позже, с учетом направления поля подмагничивания при напылении FeNi-слоя каждое окно в SiO₂ над северным полюсом датчика было недотравлено на 40–50%. При этом над южными полюсами всех датчиков по пластине окна оказались перетравлены так, что пермаллоевые выводы были вытравлены практически по всей пластине. Заметим, что время травления, температура раствора и прочие условия соблюдались согласно технологической карте.

При рассмотрении в отраженном поляризованном свете картинки последовательного травления SiO₂ в окнах через каждые 10 сек было замечено по цветовой гамме, что скорость травления окон над северными полюсами датчиков в 1,5 раза уменьшилась, а над южными – во столько же раз увеличилась. Этот факт подтвердили и непосредственные измерения толщин SiO₂ в окнах с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. В ранее изготовленных датчиках без подмагничивающего поля при напылении FeNi такой «неприятный» факт отсутствовал. Стало окончательно ясно, что в данном случае определяющую роль в скорости травления SiO₂ играет магнитохимическая реакция



На это указывало и то, что полярная молекула HF имеет явно выраженный дипольный момент, равный 1,91D, где D – единица измерения электрического дипольного момента в системе СИ в дебаях, 1D=10⁻¹⁸ СГСЭ. При этом магнитный момент молекулы HF тоже имеет существенную величину. Так, в [4] указано, что молекула HF имеет электронный терм HF¹Σ⁺, что означает наличие проекции орбитального магнитного момента на ось молекулы величиной один магнетон Бора.

Итак, существует достоверно установленный факт недотрава в окнах над северными полюсами магниторезистивных датчиков и перетрава окон с одновременным стравливанием пермаллоя южных полюсов датчиков (травитель SiO₂ способен также реагировать с пермаллоем FeNi, поэтому передержка времени травления окон с SiO₂ допускалась в пределах двух секунд для учета неравномерности травления по площади всей пластины). Существенное изменение скорости травления SiO₂ над северными и южными полюсами дает основание предложить следующий механизм магнитохимической реакции.

Отрицательный конец F-дипольной молекулы HF стремится прикоснуться к атому Si в молекуле SiO₂, однако магнитный момент HF ориентирован так, что начало его вектора (северный

полос) находится около атома фтора, что препятствует осуществлению полноценной химической реакции с атомом кремния в SiO_2 (одноименные магнитные полюса, как известно, отталкиваются). Суммарное действие кулоновских (электрических) и магнитных сил приводит к снижению частоты соприкосновения молекул HF с молекулами SiO_2 , то есть к снижению скорости травления SiO_2 над северным полюсом датчика. Обратный эффект наблюдается над южным полюсом датчика – здесь скорость травления увеличивается.

Целью данной работы являлось не тщательное исследование магнитохимического катализа при травлении SiO_2 над намагниченными участками, а желание избавить технологов при изготовлении магнитных микросхем и других изделий, включающих магнитные материалы, от описанных неожиданных факторов. Это относится как к материалам почти идеально магнитомягким (железо-иттриевый гранат), так и к манганитовым с высокой остаточной намагниченностью. При работе с первыми следует учитывать даже направление магнитного поля Земли, так как его величина ($\approx 0,4$ Гс) сопоставима с остаточной намагниченностью идеально магнитомягких материалов.

Что касается магнито жестких материалов, то при работе с ними в жидких полярных травителях или при плазмохимической, а также ионной обработке, где имеются частицы с магнитными моментами, необходимо иметь в виду их взаимодействие с остаточной намагниченностью материала, что не всегда учитывается в технологии МИС.

Наиболее интересный и важный вывод следующий: обработку материалов (магнитных, таких как пермаллой, и немагнитных, таких как SiO_2) можно производить с применением внешних управляющих магнитных полей, формирующих необходимую плотность и направление потока реагентов, имеющих в своем составе магнитную компоненту. Например, по управляемой компьютером траектории сканирования магнитоуправляемым пучком травителя можно формировать объемные структуры. Это уже область не только микроинтегральных технологий, но и искусства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раев В.К., Ходенков Г.Е. Цилиндрические магнитные домены в элементах вычислительной техники. М.: Энергоиздат, 1981. С. 94–95.
2. Карпенков С.Х. Тонкопленочные магнитные преобразователи. М.: Радио и связь, 1985.
3. Абакумов Б.М., Панышин И.А., Подпальный Е.А., Степанов Б.М., Фабриков В.А. Регистрация оптической информации на тонкие магнитные пленки. М.: Атомиздат, 1976.
4. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К., Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н. Физическая химия: Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1982. С. 75–85.

Поступила 11.05.10

Summary

Mechanism of uneven chemical etching of quartz insulating covering layer (SiO_2) in the etching windows over outflow sites of magnetoresistive sensors in a plate with ICs chips (Integrated Circuits) was studied. A reason why a significant difference in the rate of SiO_2 etching over the northern (N) and south (S) magnetic poles induced in the strip sensors during plasma deposition of magnetoresistive layer (iron-nickel alloy in the ratio of Fe – 18%, Ni – 82% in a plasma spraying setup UPR-1) is analyzed. A mechanism of not full etching of SiO_2 windows over the north pole of magnetoresistive sensor is revealed. It leads to through-etching of permalloy layer. The reason for this is significant contribution of interaction energy of the magnetic moment of the molecule etchant of hydrofluoric acid HF with scattering magnetic field of the magnetoresistive sensor. The resultant magnetochemical mechanism of interaction between HF and SiO_2 leads to increased chemical interaction of F-HF in molecule over the southern pole of the sensor. This leads to etching of permalloy layer in the southern output areas of the sensors of all the chip plates.

Р.С. Мадатов, А.И. Наджафов, Т.Б. Тагиев, М.Р. Газанфаров

МЕХАНИЗМ ТОКОПРОХОЖДЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ TlInSe₂ ПРИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, AZ1143, г. Баку, Республика Азербайджан, msrahim@rambler.ru*

Введение

Селеноиндат таллия TlInSe₂ относится к группе низкомерных полупроводниковых соединений, обладающих цепочечной структурой. Их полупроводниковые свойства объясняются на основе модели химической связи и Пирсона [1–3]. Возросший в последние годы интерес исследователей к этим материалам обусловлен сильной анизотропией физических свойств, а также наличием высокой фотопроводимости в этих кристаллах. Кристаллы TlInSe₂ перспективны для создания на их основе детекторов и приемников излучения, а также функциональных устройств, управляемых электрическим полем, работающих в условиях жесткой радиации [9, 10].

Одним из представителей таких полупроводниковых соединений является TlInSe₂, который кристаллизуется в тетрагональной решетке типа TlSe (пространственная группа симметрии *I4/mcm*) [4–8]. Атомы Tl и In в структуре занимают два независимые положения и соответственно имеют разные координационные числа: Tl⁺ находится в октаэдрическом, а In³⁺ – в тетраэдрическом окружении атомов халькогена [7–9].

Представляется интересным выяснение механизма токопрохождения в нитевых монокристаллах TlInSe₂ при различных температурах и электрических полях.

Монокристаллы выращивались методом направленной кристаллизации, описанным в работе [11], имели тетрагональную структуру (параметры решетки: $a=8,061 \text{ \AA}$, $c=6,822 \text{ \AA}$), обладали *p*-типом проводимости с концентрацией дырок $2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Поверхности кристаллов TlInSe₂ были зеркально-гладкими, что позволило использовать их для исследований без какой-либо дополнительной обработки. Омические контакты к кристаллам наносились плавлением индия к торцам образцов. Площадь электродов составляла 0,2–0,3 мм², а расстояние между ними равнялось 0,2–0,4 мм. Были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ), электропроводимость и фотопроводимость в интервалах электрических полей 20–104 В/см и температур 120–300 К.

Экспериментальная часть

На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики монокристалла TlInSe₂ при различных температурах и освещении. Как следует из рисунка, на ВАХ темного тока при температурах 120–300 К отчетливо видны линейные и сверхлинейные участки зависимости $I \sim U_n$, где $n=0,9-5,0$ и характерны для режима тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Первый участок соответствует закону Ома и с увеличением температуры переходного напряжения I и II участков перемещается к меньшим значениям напряжений.

На втором участке наблюдается квадратичная зависимость тока от напряжения ($n=2$). На третьем ток экспоненциально растет с напряжением в степени $n>2$, причем с увеличением температуры уменьшается от 5 ($T=120 \text{ К}$) до 4 ($T=300 \text{ К}$). Как видно из рис. 1, протяженность линейного участка при 5–70 В ($T=120 \text{ К}$), где выполняется закон Ома, оказывается значительно большей по сравнению с имеющимися место при $T=300 \text{ К}$. Это, по-видимому, связано с увеличением концентрации равновесных носителей по мере роста температуры (до $T=300 \text{ К}$). Следует отметить тот факт, что с ростом температуры квадратичная область постепенно перекрывается I и III участками. Квадратичный участок ВАХ исчезает также при воздействии на исследуемые образцы собственного или же белого света (рис. 1). При больших освещенностях ВАХ TlInSe₂ состоит из начального линейного и экспоненциального участков.

С учетом [12] нами вычислены концентрация ловушек и фактор захвата, которые оказались соответственно равны: $N_t \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\theta \approx 2 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре. Концентрация носи-

телей и энергия активации, вычисленные из температурной зависимости θ с учетом μ [10], оказались соответственно равны: $n_t = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $\Delta E_t = 0,45 \text{ эВ}$.

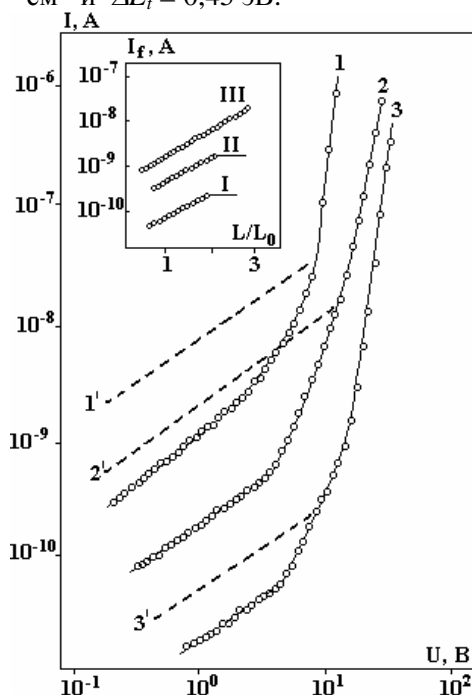


Рис. 1. ВАХ монокристалла TIInSe_2 при температурах: 1 – 300, 2 – 200, 3 – 120 К; 1*, 2* и 3* – при освещении (вверху – зависимость фототока от освещенности при 1 – 120, 2 – 200 и 3 – 300 К)

Таким образом, ВАХ, измеренная при различных температурах, зависимость плотности тока (J , А/см^2) от межэлектродных расстояний, а также температурная зависимость θ (доля свободных носителей) полностью удовлетворяются током, ограниченным пространственным зарядом.

На рис. 2 (кривая 2) показана температурная зависимость $\sigma \sim f(10^3/T)$, вычисленная в омической области ВАХ, состоящая из двух прямых с различными наклонами. Энергии активации уровней в монокристаллах TIInSe_2 , определенные по этим наклонам, соответственно равны 0,15 и 0,50 эВ.

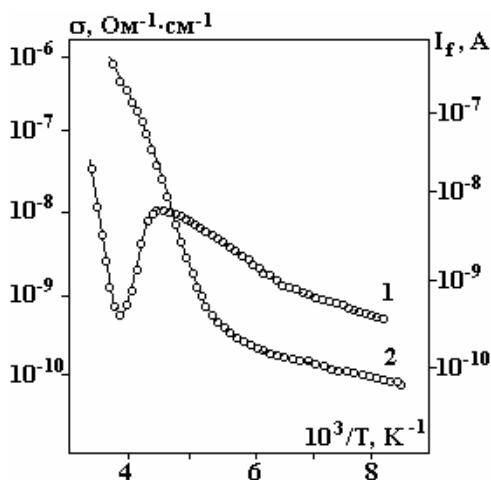


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (2) и фототока (1) для монокристалла TIInSe_2

Температурная зависимость фототока при различных электрических полях показана на рис. 2 (кривая 1). Как видно из рисунка, фототок экспоненциально увеличивается в интервале 120–170 К с ростом температуры при электрическом поле $E = 10^2 \text{ В/см}$. Однако с дальнейшим увеличением температуры в интервале 170–180 К наблюдается температурное гашение фототока и рост электрического поля ($E > 10^3 \text{ В/см}$), глубина гашения фототока постепенно уменьшается. В области температур $T > 170 \text{ К}$ отмечается ТГФ в связи с развитием термической генерации электронов из r -уровней в s -зону и последующим захватом их на s -уровни. При уменьшении температуры ниже 170 К значения фототока уменьшаются, что, по-видимому указывает на локализацию дырок на

t -уровнях и соответственно – электронов на r -уровнях рекомбинации. В результате образования $N_r = N_i$, согласно [14], происходит уменьшение времени жизни дырок и фототока.

На рис. 3 для области резкого роста тока представлены зависимости электропроводности от электрического поля (10^3 – 10^4 В/см) при различных температурах в координатах $\lg \sigma \sim f(\sqrt{F})$. По наклону прямых были определены значения β (β –коэффициент Френкеля) при различных температурах. Температурная зависимость β , определенная из зависимости $\lg \sigma \sim f(\sqrt{F})$ при различных температурах, приведена на вставке к рис. 3. Как видно из рисунка, с уменьшением температуры наблюдается линейный рост значений β . Такое температурное поведение β согласуется с теорией Френкеля. По экспериментальным значениям β сделана оценка диэлектрической проницаемости исследованных монокристаллов, где $\epsilon_0 \approx 10$, которое согласуется с литературными данными [10]. Согласно [13] оценена концентрация ионизованных дефектов, ответственных за термополевую ионизацию центров с учетом минимального значения электрического поля, с которого начинается нелинейная зависимость σ от F для кристаллов TlInSe₂. Получено значение $N_i = 2,1 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

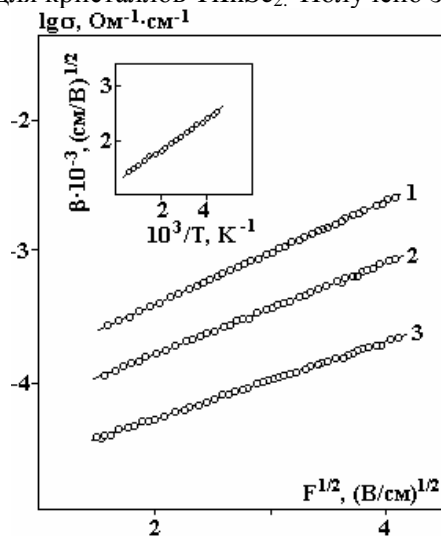


Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma$ от \sqrt{F} для монокристалла TlInSe₂ при температурах, K: 1 – 300, 2 – 200, 3 – 120 (вверху – температурная зависимость коэффициента Френкеля)

На рис. 4 приведено спектральное распределение фототока в монокристаллах TlInSe₂ при различных электрических полях при комнатной температуре. Видно, что спектр фотопроводимости TlInSe₂ охватывает область длин волн 0,4–1,6 мкм и имеет интенсивный максимум при $\lambda = 1,1$ мкм. Следует отметить, что положение максимума фотопроводимости не зависит от напряженности электрического поля, в то же время рост электрического поля приводит к экспоненциальному росту величины фототока и полуширины максимума фотопроводимости (рис. 3). В длинноволновой области спектра наблюдается мелкий максимум при $\lambda = 1,3$ мкм, величина которого уменьшается с ростом электрического поля.

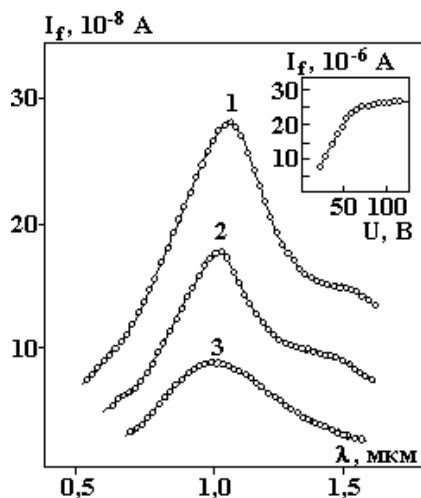


Рис. 4. Спектральное распределение фототока в монокристаллах при различных электрических полях, В/см: 1– 50, 2 – $3 \cdot 10^2$ и 3 – $1,7 \cdot 10^3$ (вверху – зависимость фототока от приложенного напряжения)

Результаты и их обсуждение

Как известно [14], причины нелинейного хода ВАХ в сложных полупроводниках однозначно не установлены. Возможной причиной нелинейности ВАХ в TlInSe₂ могут служить механизмы, известные как ток, ограниченный объемным зарядом, и ионизация центров при сильных электрических полях [12, 14]. Согласно [12] при приложении напряжения к высокоомному образцу в цепи возникает ток, обусловленный инжекцией носителей заряда из металлического электрода, который описывается $I \sim E^2$. Нелинейный участок ВАХ в высокоомных кристаллах, содержащих мелкие и глубокие ловушки, связывался с реализацией монополярной или двойной инжекции.

С учетом вышесказанного и с помощью формулы $\Delta F = kT \ln U_m / U_{1-2}$ [12], где U_m – наибольшее значение напряжения, U_{1-2} – напряжение перехода от линейного к квадратичному, оценены смещение квазиуровня Ферми, а также полная концентрация ловушек (N_t) в исследуемых кристаллах TlInSe₂, вызванных накоплением объемного заряда за счет инжектированных носителей тока на ловушках. Оказалось, что величины ΔF и N_t составляют $\sim 0,13$ эВ и $4,0 \cdot 10^{14}$ см⁻³ соответственно.

Наличие в кристаллах TlInSe₂ r - (медленные) и s - (быстрые) центров рекомбинации, а также t -уровня прилипания ($E = 0,50$ и $0,15$ эВ) позволяет предположить, что в полях $I \sim E^2$ в ВАХ осуществляется ловушечный характер проводимости. Полученные расчетные и экспериментальные данные в квадратичной области ВАХ ($j \sim L^{-3}$, где L – толщина образца, $\theta \approx 2 \cdot 10^{-6}$) показывают, что в монокристаллах TlInSe₂ перенос носителей заряда в электрических полях ($E < 10^2$ В/см) обусловлен монополярной инжекцией и согласуется с теорией Ламперта. При этом учитывается, что при температурах $T > 250$ К и освещенности за счет увеличения концентрации избыточных носителей условия ТОПЗ не реализуются и выполняется условие $n_t \geq n_o$ [12] ($n_t = 2 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $n_o = 2 \cdot 10^{11}$ см⁻³).

Однако уменьшение значения напряжения перехода от омического участка к квадратичному с ростом температуры указывает, что в исследуемых монокристаллах имеется слабая компенсации. Это доказывает, что в исследуемом интервале температур темновые заполнения центров, определяемые положением равновесного уровня Ферми, зависят от расположения и суммарной концентрации центров [14].

Сравнение температурных зависимостей фототока показывает, что в интервале 120–170 К наблюдается термоактивация фототока, которая обусловлена присутствием центров прилипания (t -центров, $\Delta E_t = 0,10$ – $0,15$ эВ и r -центров, $\Delta E_r = 0,45$ – $0,50$ эВ) для неосновных носителей. Температурное гашение фототока в области 180–200 К происходит в результате интенсивного обмена носителей между r -центром и ν -зоной, так как этот фактор является определяющим во многих электрических и фотоэлектрических процессах, протекающих в объеме полупроводника при различных внешних воздействиях.

Анализ полученных экспериментальных данных при $E > 10^2$ В/см показывает, что увеличение проводимости с ростом напряженности электрического поля ($E > 10^2$ В/см) связано с ростом концентрации избыточных носителей тока. Это позволяет нам предполагать, что наличие участка более резкого роста тока в ВАХ, где $n > 3$, можно объяснить тем, что в кристаллах TlInSe₂ при электрических полях $E > 10^2$ В/см имеет место полевая ионизация ловушек. Это предсказывается теорией Френкеля, согласно которой при ионизации центров энергия активации носителей тока уменьшается с ростом поля на величину $2e(eE/\epsilon)^{1/2}$. Линейная температурная зависимость коэффициента $\beta \sim 1/T$, определенная из зависимости $\lg \sigma \sim f(\sqrt{F})$ при различных температурах (рис. 3), указывает на применимость теории Френкеля для объяснения полученных данных.

С использованием экспериментальных данных и согласно [14] определена глубина потенциальной ямы обнаруженных центров, а также вычислена длина свободного пробега носителей тока. При этом длина свободного пробега в кристаллах TlInSe₂ составляет $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ см. Полученные данные позволяют предположить, что в электрических полях более 10^3 В/см выполняется условие [14] для полевой ионизации ловушек.

Заключение

Таким образом, исследования вольт-амперных характеристик и электропроводности в монокристаллах TlInSe₂ показывают, что механизм токопрохождения при $E < 10^2$ В/см обусловлен током, ограниченным пространственным зарядом, а при $E > 10^2$ В/см – полевым эффектом. Существование локализованных центров в запрещенной зоне, которые значительно влияют на электрические и фотоэлектрические свойства, обусловлено наличием структурных дефектов и неконтролируемых примесей в выращенных кристаллах TlInSe₂. Сделаны оценки основных параметров проводимости: концентрации носителей тока, полной концентрации ловушек, диэлектрической проницаемости, энергии смещения уровня Ферми и активации уровней.

Установлено, что кристаллы TlInSe_2 являются частично компенсированными полупроводниками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muller D. and Hahn H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide XXIV. Zur Struktur des TlGaSe // Zs.anorg .allgem.Chem. 1978. 438. P. 258–272.
2. Guseinov G., Ramazanade A.M., Kerimova E.M., Ismailov M.Z. About a Growth of three Component Compounds being analogous to binari Semiconductor of the $A^{III} B^{VI}$ type // Phys. Stat. Sol. 1967. V.22. P. 117–122.
3. Mooser E., Pirson W. Chemical Bond in Semiconductors // Phys.Rev. 1956. 101. P. 492–496.
4. Mimura K., Wakita K., Arita M., Mamedov N., Orudzhev G., Taguchi Y., Ichikawa K., Namatame H., Taniguchi M. Angle-resolved photoemission study of quasi one-dimensional TlInSe_2 // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2007. 379. P. 156–158.
5. Guseinov G.D., Abdullaev G.B., Bidzinova S.M., Ismailov M.Z., Seidov F.M., Pashaev A.M. On new analogs of TlSe -type semiconductor compounds // Phys.Lett. 1970. 33A. P. 421–422.
6. Müller D., Hahn H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide, XXIV. Zur Struktur des TlGaSe_2 // Anorg. Allg. Chem. 1977. 434. P. 124–132.
7. Kashida S., Nakamura K., Katayama S. Ferroelectric phase transition in monoclinic TlS // Sol. Stat. Commun., 1992. V. 82. № 2. P. 127–130.
8. Nakamura K., Kashida S. X-Ray Study of the Room Temperature Structure in Monoclinic TlS // J.Soc.Japan. 1993. V. 62. P. 3135–3141.
9. Rabinal M. K., Titus S.K., Asokan S., Gopal S. R., Godzaev M.O., Mamedov N. T. Effect of High Pressure on the Electrical Conductivity of TlInX_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) Layered Semiconductors // Phys.Status.Solidi (b). 1991. 167. P. 97–99.
10. Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D., Efendieva I., Mamedov T., Babaev S., Salaev E., Allkhverdiev K. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered TlInSe_2 and TlInSe_2 - TlInS_2 Solid Solutions // Phys. Stat.Solid. 2000. 179. P. 199–201.
11. Алиев С.Н., Наджафов А.Н., Алекперов О.З. // ФТП. 1991. 2. С. 621–622.
12. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., Мир, 1973.
13. Френкель Я.И. Сб. изб. трудов. М.; Л., 1958. 2. 217.
14. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Д. К., 1981.

Поступила 16.04.10

Summary

The temperature dependence of TlInSe_2 monocrystal's volt-ampere characteristics, photoconductivity and electroconductivity has been studied. It has been established that the current flow mechanism in TlInS_2 monocrystal with a tetragonal modification is connected with the space charges at $E < 10^2 \text{V/cm}$ fields and the field effects at $E > 10^2 \text{V/cm}$ values of the field. It has been shown that the photocurrent switches off at 180 K temperature at the expense of recharging of r-centers when TlInS_2 monocrystal is illuminated by white light.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИИ И РАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОЧНОСТНЫЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Бакинский государственный университет,
ул. 3. Халилова, 23, AZ1148, г. Баку, Республика Азербайджан, nanomaterials@bsu.az,
mamed_r50@mail.ru

Введение

Полимерные композиции с наполнителем в виде ультрадисперсных частиц (или кластеров) полупроводника (с размером частиц ~1 нм) перспективны для применения в качестве новых проводящих, фотолюминесцентных, магнитных, каталитических и других материалов, совмещающих свойства полимерной среды и полупроводникового наполнителя. Преимущество подобных структур в том, что можно получать как системы с низкими концентрациями невзаимодействующих наночастиц в полимерной матрице, так и системы с высокими концентрациями взаимодействующих частиц.

Эти материалы привлекают внимание исследователей прежде всего уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч. Хорошо известно, что свойства частиц нанометровых размеров отличны от свойств микрочастиц. Создавая композиционные материалы, включающие в состав наночастицы, и управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики (оптические, магнитные, механические), отличающиеся от характеристик обычных материалов.

Композиции на основе полимер-наночастица под действием электрического разряда и термообработки меняют физические структуры (НМС, окисление полимерных цепей и др.), а это меняет межфазные взаимодействия между компонентами композитов. В результате окисления полимерных цепей увеличивается концентрация центров локализации зарядов и число локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, которые сопровождаются увеличением межфазных взаимодействий. Увеличение зарядов, накопленных на границе раздела фаз, между компонентами наноконпозиции, в процессе поляризации может привести к увеличению межфазных взаимодействий, следовательно, к изменению фотолюминесцентных свойств наноконпозиций.

Однако для получения высокоэффективных матричных фотолюминесцентных наноконпозиций необходимо оптимизировать технологию получения, позволяющую целенаправленно варьировать их фотолюминесцентные, эксплуатационные (прочностные) и теплофизические характеристики, электронное состояние и электрические свойства границы раздела фаз.

В данной работе изучено влияние электротермополяризации и разрядной обработки на зарядовое состояние, прочностные и фотолюминесцентные свойства наноконпозиций на основе ПП+CdS.

Методика эксперимента

Исследовались фотолюминесцентные свойства в интервале длин волн $\lambda=300-1000$ нм и прочностные свойства наноконпозиций на основе полипропилена (ПП) с CdS наполнителем. В качестве матрицы использовались порошки ПП с размером частиц 0,5–1,0 мкм. Для повышения активности по отношению к ионам Cd^{2+} полимер подвергали обработке электрическим разрядом в воздухе в различных интервалах времени.

Обработку порошков осуществляли на установке, представляющей собой кварцевую пробирку диаметром 15 мм с толщиной стенки 1 мм, на поверхность которой нанесен заземленный электрод. Высоковольтный электрод диаметром 2 мм пропущен в пробирку через фторопластовую втулку. Зазор между электродом и внутренней поверхностью пробирки заполняют порошками ПП со средним диаметром 50 мкм. Наноконпозиции полимер+CdS получали путем перемешивания определенного количества порошков ПП магнитной мешалкой в растворе $CdCl_2$ различной концентрации в течение 30 мин, после чего порошок отфильтровывали и промывали водой для удаления слабо связанных

ионов Cd^{2+} . Затем этот порошок обрабатывали в растворе Na_2S различной концентрации. Полученные композитные порошки сушили в течение суток.

Методом горячего прессования при температуре плавления ПП из этих порошков готовили пленки нанокompозиций ПП+CdS. Спектры фотолюминесценции в области длин волн 300–1000 нм измеряли на спектрофлюориметре Cary Eclipse. Для электротермополяризации исследуемых образцов нанокompозицию сначала нагревают до температуры поляризации T_p , затем прикладывают постоянное электрическое поле поляризации E_p и выдерживают в течение времени t_p в поле, после чего, не снимая поле, охлаждают до комнатной температуры. Электротермополяризация проводилась в воздушной среде при атмосферном давлении.

Результаты и обсуждение

Исследовано влияние электротермополяризации на электрическую и механическую прочности нанокompозиций ПП+CdS и установлено, что для образцов нанокompозиций после электротермополяризации они существенно меняются.

На рис. 1 показаны электрическая и механическая прочности в зависимости от концентрации нанofазы CdS в полипропилене ПП+CdS до и после электротермополяризации. Для нанокompозиций ПП+CdS в зависимости от концентрации CdS они меняются с экстремумом. Рост электрической и механической прочностей нанокompозиций до 0,6% об.сод. концентрации CdS связан со структурированием полимерной матрицы вокруг частиц CdS. До 0,6% об.сод. добавок CdS в полимерную матрицу наночастицы CdS играют роль центров кристаллизации зародышей для полимерных матриц. Дальнейшее уменьшение электрической и механической прочностей с увеличением концентрации наночастиц CdS связано с уменьшением доли полимерной матрицы и с разрушением структуры полимерной матрицы. Увеличение электрической и механической прочностей образцов нанокompозиций после электротермополяризации связано со структурированием нанокompозиций и увеличением межфазных взаимодействий между компонентами нанокompозиций за счет поляризации и изменения толщины межфазного слоя.

Экспериментально установлено, что электротермополяризация увеличивает прочностные свойства нанокompозиций ПП+CdS (рис. 1).

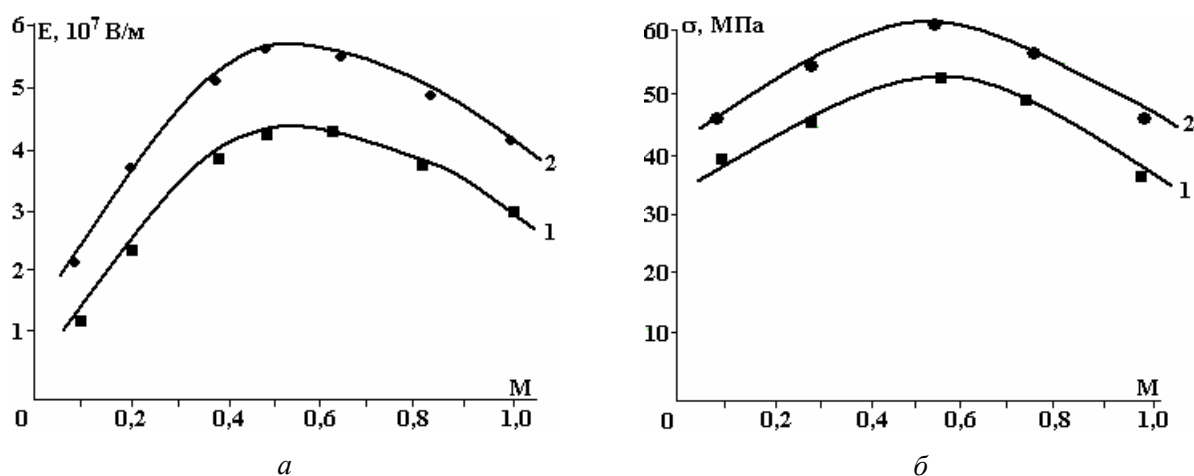


Рис. 1. Электрическая (а) и механическая (б) прочности нанокompозиций ПП+CdS до (1) и после (2) электротермополяризации

На рис. 2 приведены зависимости электрической (E) и механической (σ) прочностей нанокompозиций ПП+CdS от продолжительности разрядной обработки порошков ПП.

Для образцов нанокompозиций они увеличиваются, в зависимости от разрядной обработки меняется с экстремумом. Известно, что образование химической связи между атомами полупроводника и отдельными функциональными группами полимера приводит к высокой адгезионной прочности, тогда как лишь физическое взаимодействие посредством ван-дер-ваальсовых или электростатических сил сопровождается слабой адгезией. Адгезионная прочность фотоактивного полупроводника и полимерной матрицы определяется характером взаимодействия на межфазной границе. Предполагается, что разрядная обработка порошков ПП увеличивает образование активных центров, то есть образуются ловушки для зарядов, в результате ионы кадмия из раствора двигаются навстречу к ловушке, ионы серы из раствора в объеме ПП к иону кадмия. Обработка под действием разряда в ПП увеличивает комплексообразующую способность ПП и создает оптимальные условия для образо-

вания наночастиц CdS в свободном объеме полимерной матрицы. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки порошков полимера ПП увеличивает деструктивные процессы, в результате уменьшаются прочностные свойства нанокомпозиций.

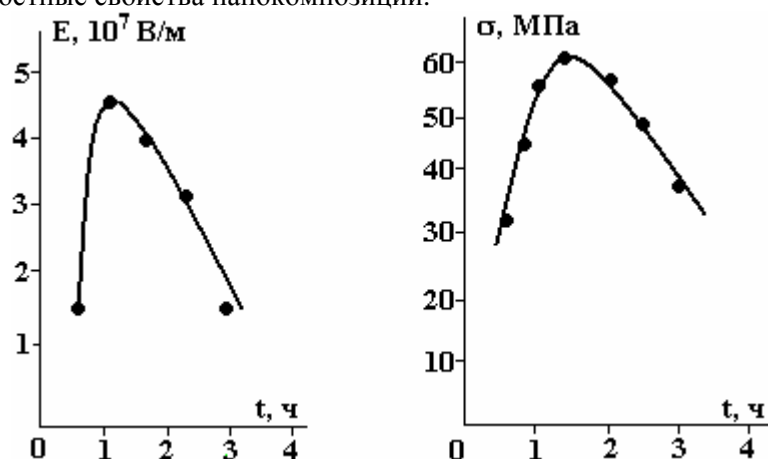


Рис. 2. Зависимость электрической и механической прочности нанокомпозиций ПП+CdS от продолжительности разрядной обработки порошков ПП

Известно, что величина и стабильность заряда, стабилизированного на границе раздела полимер-наночастица, в основном определяются свойствами полимерной матрицы и ее взаимодействием с поверхностью наполнителя, поскольку с ним связаны условия образования межфазного и граничного слоя полимера, следовательно, концентрация и глубина ловушек, локализованных в этом слое. Накопление заряда на границе раздела фаз полимер-наночастица создает сильное внутреннее локальное электрическое поле, а это в свою очередь снижает напряженность внешнего поля при пробое. Поэтому пробой происходит при более высоком напряжении, чем в отсутствие накопленного заряда на границе раздела фаз. На рис. 3 приведены кривые ТСД нанокомпозиций при различных напряженностях поля поляризации.

Из рис. 3 видно, что с увеличением напряженности поля поляризации заряды, накопленные в нанокомпозициях, увеличиваются, и эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с изменением прочностных свойств. Наблюдается корреляция между изменениями электрической и механической прочностей композиций и зарядами, накопленными на границе раздела фаз.

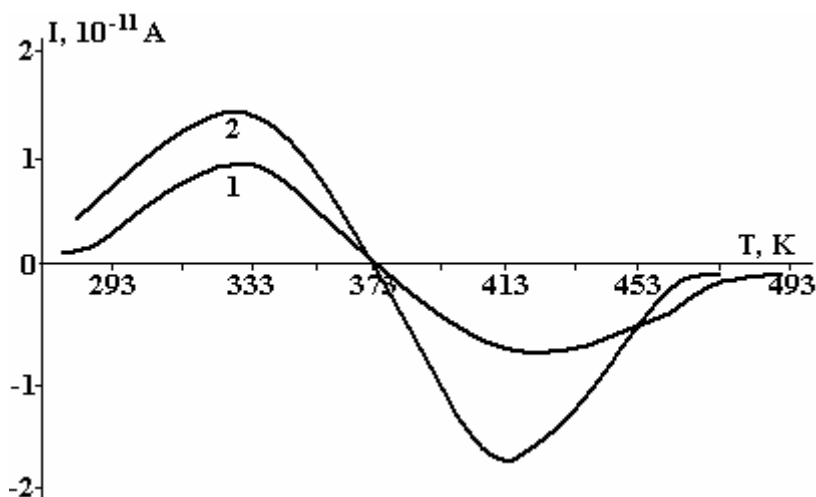


Рис. 3. Кривые ТСД нанокомпозиций ПП+CdS (0,1М), поляризованных при $T_n=373K$, $t_n E_n=3 \cdot 10^6 В/м$ (1), $E_n=6 \cdot 10^6 В/м$ (2)

Электротермополяризация композиций на основе полимер-наночастица меняет ее зарядовое состояние. Изменение прочностных и электрофизических свойств может происходить вследствие заряда, накапливаемого в нанокомпозициях при электротермополяризации. Исследованы фотолуминесцентные свойства образцов нанокомпозиций ПП+CdS до и после электротермополяризации на приборе Cary Eclipse (рис. 4). Для обоих образцов в спектрах люминесценции наблюдаются три основных максимума: $\lambda=534$ нм, $\lambda=627$ нм и $\lambda=809$ нм. После электротермополяризации увеличивается

амплитуда всех максимумов длин волн. Электротермополяризация меняет межфазные взаимодействия, в наночастицах CdS активизируются дополнительные люминесцентные центры, в результате амплитуда фотолюминесценции растет.

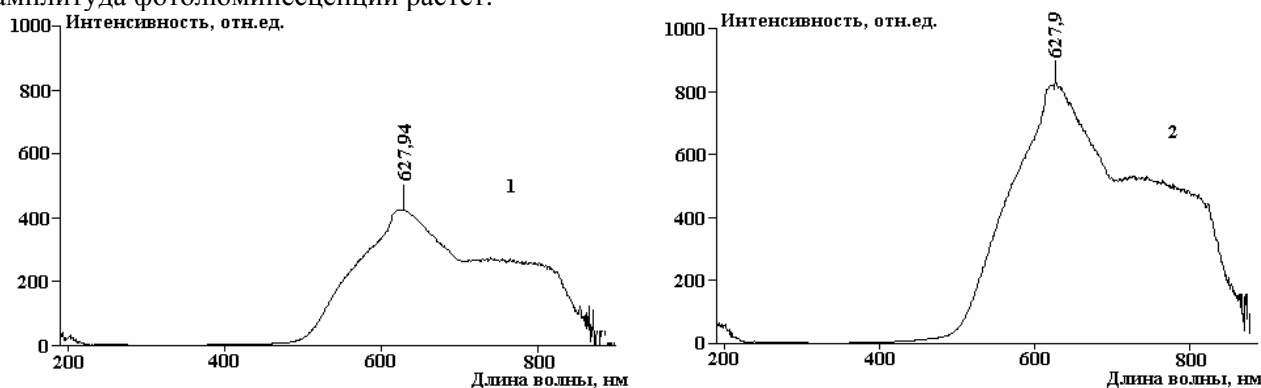


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции нанокмпозиций ПП+CdS (1М) до и после электротермополяризации ($T_n=373K$, $E_n=5 \cdot 10^6 V/m$, $t_n=1$ час)

Заключение

Экспериментальные результаты показывают, что предварительная разрядная обработка порошков полимера, электротермополяризация и другие технологические факторы изменяют надмолекулярную структуру полимера, межфазные взаимодействия между компонентами композиции и толщину межфазного слоя, в результате чего изменяются прочностные и фотолюминесцентные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Бакинского государственного университета «50+50».

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд У.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во Московского университета, 2003. 286 с.
3. Magerratov A.M., Ramazanov M.A., Gadjiyeva F.V. Photoluminescence in the polymer nanocomposites on the basis of PP+CdS // The Journal of American Science, v.3, The Journal of American Science, v. 3, № 4, 2007, p.62.
4. Магерратов А.М., Рамазанов М.А., Гаджиева Ф.В. Структура и фотолюминесценция полимерных нанокмпозиций с сульфидом кадмия и полипропиленом // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 1. С. 71–74.
5. Magerratov A.M., Ramazanov M.A., Gadjiyeva F.V. Role of phase interactions in formation of fotoluminescent and dielectric properties of polymeric nanocomposites // Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications, v.3 № 12-2009.
6. Magerratov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Properties and structure formation of cadmium sulfide nanocomposites with polypropylene Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications, v. 2, № 11. 2008. С. 743–746.
7. Рамазанов М.А. Фотолюминесценция в нанокмпозиатах на основе поливинилденфторида и наполнителя CdS // Прикладная физика. 2007. № 6. С. 8–11.

Поступила 28.04.10

Summary

In present work has been investigated the influence of electrothermopolarization on the strength and photoluminescent properties nanocompositions on the basis of cadmium sulphide and polypropylene, which treated by electrical discharge in air quality. Has been shown that after electrothermopolarization amplitude of maximum increases at length of the waves $\lambda=534$ nm, $\lambda=627$ nm and $\lambda=809$ nm for nanocomposition PP+CdS. Electrothermopolarization changes phase interactions, in nanoparticles CdS are activated additional luminescent centres, as a result amplitude of photoluminescence grows. Has been established that discharge treatment of polymeric powder, electrothermopolarization and other technological factors change supramolecular structure of the polymer, interphase interaction between components of the compositions and thickness interphase layer.

ВЛИЯНИЕ МИКРОГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ КРЕМНИЙ–ГЕРМАНИЙ НА ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская-2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан, mavlonov_g@mail.ru

Технологические методы изготовления и используемые полупроводниковые материалы для разработки эффективных солнечных элементов (СЭ) со стабильными параметрами и максимальным коэффициентом полезного действия (КПД) в настоящее время практически достигли своего предела. Для дальнейшего повышения основных параметров СЭ необходимо использовать принципиально новые полупроводниковые материалы или новые физические явления. В этом плане реальным способом повышения параметров СЭ является использование монокристаллических фотопреобразователей на основе внутренних гетеропереходов германий-кремний [1–8], которые открывают широкие возможности в конструировании наногетеросистем для приборов фотовольтаики нового поколения.

Для системы Ge/Si в Институте физики полупроводников СО РАН разработаны методы [6, 7] получения массивов квантовых точек Ge, распределенных на атомарно-чистой поверхности Si. Объединение плотного массива нанокластеров в объеме полупроводниковой матрицы квантовым транспортом носителей заряда в единую электронно-дырочную подсистему позволяет говорить о появлении нового класса полупроводников с промежуточной или отщепленной разрешенной зоной [8]. Теоретические оценки показывают, что при низкой себестоимости производства эффективность преобразования излучения в электричество для таких материалов может достигать 60%. Поэтому становится весьма актуальным исследование возможности синтеза материала с кластерами Ge в кремниевой матрице и изготовления СЭ на его основе.

Для исследований использовался монокристаллический кремний марки КЭФ, выращенный по методу Чохральского, с удельным сопротивлением от 0,5 до 1 Ом·см и концентрацией кислорода 10^{18} см⁻³. Диффузия германия проводилась по специально разработанной технологии низкотемпературной диффузии [9]. Содержание атомов германия и их распределение по глубине исследовались с помощью рентгеновского микрозондового анализа Jeol Super Probe JXA-8800 R/RL.

На рис. 1 представлено распределение атомов германия в приповерхностной области полученных образцов. Как видно из рисунка, до глубины 1 мкм на поверхности содержание атомов германия больше, чем атомов кремния, то есть получается варизонная структура на основе непрерывного твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ с $x > 0,5$, дальше содержание атомов германия резко снижается и при $d > 3$ мкм уменьшается настолько, что из-за ограниченности чувствительности прибора их содержание трудно определить. Управляя скоростью нагрева между этапами диффузии и выбирая параметры этапов в процессе диффузии, удастся получить твердый раствор $Si_{1-x}Ge_x$ с необходимой толщиной и составом. Таким образом, в кремнии можно получить варизонную структуру на основе непрерывного твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ со значением x от 0 до 1.

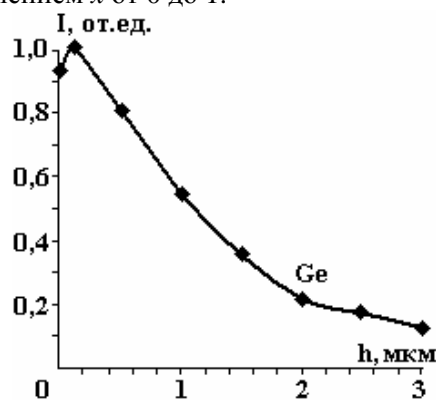


Рис. 1. Распределение атомов германия в приповерхностной области



Рис. 2. Фотография приповерхностной области кремния, легированного Ge, после отжига при $T=850^{\circ}\text{C}$ в течение трех часов

Установлено, что дополнительный отжиг полученных образцов при температурах $700\text{--}1050^{\circ}\text{C}$ позволяет образовывать микрогетеропереходы Si/SiGe/Si в решетке кремния. При этом существенную роль играют конкретная температура и время дополнительного термоотжига. Экспериментально установлено, что для образования микрогетеропереходов Si/SiGe/Si оптимальным является термоотжиг при температуре 850°C в течение трех часов. На рис. 2 представлено перераспределение атомов германия в приповерхностной области кремния, а также образование кластеров германия после дополнительного отжига при температуре 850°C . Результаты экспериментов показывают, что структурой, концентрацией и размерами кластеров атомов германия можно управлять как по поверхности, так и по толщине.

На основе полученного материала с микрогетеропереходами Si/SiGe/Si изготавливались СЭ, *p-n* переход которых формировался диффузией бора с использованием пластин нитрида бора. Глубина *p-n* перехода составляла $0,5\text{ мкм}$. Токосъемные контакты создавались термическим напылением никеля через маску в вакууме, которые залуживались окунанием в припой ПОСК-50/18. В качестве просветляющего покрытия применялся слой SiO_2 толщиной 1000 \AA . Фотоэлементы изготавливались в виде параллелепипедов, имеющих размеры $(1,5 \times 2)\text{ см}$ при толщине 380 мкм .

Параметры изготовленных солнечных элементов

№ п/п	КПД солнечных элементов (%)		
	Контрольные солнечные элементы без Ge на основе Si <P>	Солнечные элементы на основе Si <P;Ge>	
		без Si/SiGe/Si микрогетеропереходов	с Si/SiGe/Si микрогетеропереходами ($3 \times 10^5\text{ см}^{-2}$ поверхностная плотность кластеров)
1.	16,1	16,9	18,6
2.	16,3	16,7	18,8
3.	15,9	16,8	18,7
4.	16,2	16,5	18,5
5.	16,2	16,9	18,9
6.	16,1	16,8	18,5

Для проведения измерений в одинаковых условиях использовался имитатор солнечного излучения, изготовленный на основе лампы накаливания с корректирующим фильтром. В таблице приведены параметры СЭ без атомов германия, параметры СЭ с атомами германия без образования кластеров и параметры СЭ с кластерами германия после дополнительного отжига в течение трех часов

при температуре 850°C, приводящего к образованию микрогетеропереходов Si/SiGe/Si в кристаллической решетке кремния. Измерение параметров СЭ проводилось при плотности мощности излучения 800 Вт/м² и температуре СЭ 20°C. Как видно из таблицы, эффективность работы СЭ с микрогетеропереходами SiGe на 2,5% выше параметров СЭ без германия, а также выше параметров солнечных элементов, содержащих германий, но не подвергнутых кластерообразующему отжигу в оптимальном режиме.

Увеличение эффективности работы СЭ обусловлено, с одной стороны, стабилизацией исходных параметров Si легированного Ge, а с другой стороны, поглощением микрогетеропереходами Si/SiGe/Si ИК спектра солнечного излучения. Также мы предполагаем, что вклад в фототок дают субзонные кванты, генерируемые отдельными связями Si-Ge вне кластеров. Данное утверждение подтверждается спектральной характеристикой изготовленных СЭ, на которой фоточувствительность СЭ с кластерами атомов германия смещается в сторону ИК области с энергией квантов 0,67 эВ.

В результате анализа полученных результатов исследования можно сделать вывод, что в материале Si<P,Ge>, содержащем кластеры германия, образуется структура с микрогетеропереходами Si/SiGe/Si, которая способна поглощать излучение солнечного спектра, начиная с энергии квантов 0,67 эВ. Полученные экспериментальные результаты показывают, что оптимальной является концентрация легирования кремния Ge 1,5·10²⁰ см⁻³ с последующим термоотжигом образцов при температуре 850°C в течение трех часов. В образцах с аналогичной концентрацией атомов германия, но не подвергнутых дополнительному термоотжигу такого эффекта не наблюдается. При концентрации легирования кремния Ge более 1,5·10²⁰ см⁻³ параметры солнечных элементов вне зависимости от температуры и времени дополнительного термоотжига резко ухудшаются и становятся невоспроизводимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 444 с. 2005.
2. Hertmann G. Grimmeiss "Silicon-germanium – a promise into the future?" // ФТП, 33, 9, 1032–1034. (1999).
3. Помозов Ю.В., Соснин М.Г., Хируненко Л.И., Яшник В.И., Абросимов Н.В., В.Шрёдер, Хёне М. Кислородсодержащие радиационные дефекты в Si_{1-x}Ge_x // ФТП, 34, 9, 1030–1034. 2000.
4. Саидов А.С., Кутлимуратов А., Сапаев Б., Давлатов У.Т. Спектральные и вольт-амперные характеристики Si-Si_{1-x}Ge_x гетероструктур, полученных методом жидкофазной эпитаксии // Письма в ЖТФ, 27, 8, 26–35. 2001.
5. Антонова И.В., Соотс Р.А., Принц В.Я. Спектр электронных уровней и заселенность квантовых ям и квантовых точек в пассивированных гетероструктурах на основе Si и Ge // Сборник трудов VI международной конференции «Кремний – 2009», 7–10 июля 2009, Россия, Новосибирск.
6. Марков В.А., Пчеляков О.П., Соколов Л.В., Стенин С.И., Стоянов С. МЛЭ с синхронизацией зарождения. Поверхность, 4, 70–76 (1991).
7. Markov V.A., Pchelyakov O.P., Sokolov L.V., Stenin S.I., Stoyanov S.S. Molecular beam epitaxy with synchronization of nucleation. Surface Science, 250, 1-3, 229–234, (1991).
8. Пчеляков О.П., Никифоров А.И., Паханов Н.А., Чикичев С.И., Якимов А.И. Перспективные наногетероструктуры на кремнии для фотовольтаики // Сборник трудов VI международной конференции «Кремний – 2009», 10 июля 2009, Россия, Новосибирск.
9. Абдурахманов Б.А., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Насриддинов С.С. О диффузии атомов германия в кремний // ДАН РУз. № 1. 2008. С. 18–20.

Поступила 04.05.10

Summary

It is established, that annealing at 850 °C the monocrystal silicon doped with germanium, reduce to the formation internal microheterojunctions Si/SiGe/Si, which enhancement of efficiency to 2,5 % of solar cells made on its basis.



Мы опять возвращаемся к событиям 50-летней давности, к этапу широкого использования электроискровых технологий в различных отраслях промышленности СССР, к периоду создания принципиально новых, особо точных методов электроискрового изготовления деталей в НИИ-160 – головном предприятии электронной промышленности Советского Союза, созданном в годы Великой Отечественной войны в городе Фрязино.

Б. И. Ставицкий, лауреат Ленинской премии, к.т.н., с.н.с., главный конструктор электроискрового оборудования электронной промышленности, г. Фрязино (Россия)

ИЗ ИСТОРИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ. (К 100-летию Б.Р. Лазаренко)

Уже к началу 1960-х годов большое распространение получило электроискровое прецизионное оборудование для изготовления деталей электродом-проволокой, впервые в мире созданное на головном предприятии Государственного союзного научно-исследовательского Института ГК СМ СССР по радиоэлектронике — НИИ-160.

При изготовлении крупных партий большой экономический эффект давало применение копировальных электроискровых установок, на которых формообразование деталей осуществлялось электродом-проволокой благодаря копированию их профиля по копиру с помощью маломощных искровых разрядов. Сотрудником НИИ-160, инженером (молодым специалистом, выпускником Ереванского политехнического института) К.К. Гуляряном еще в конце 1959-х годов было предложено принципиально новое решение.

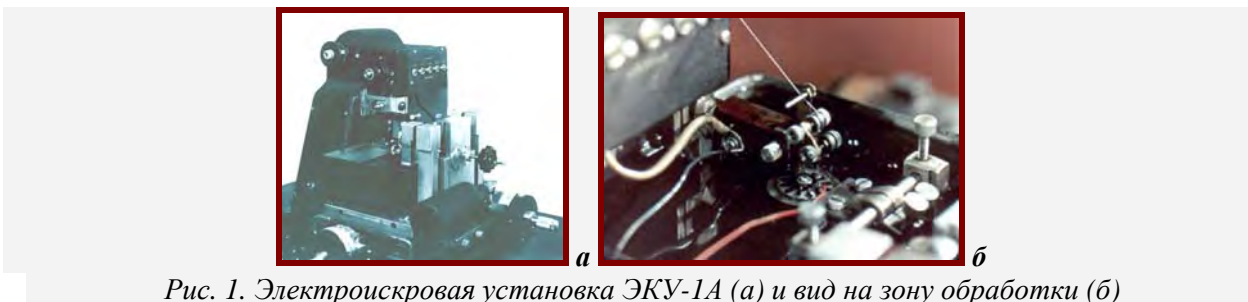


Рис. 1. Электроискровая установка ЭКУ-1А (а) и вид на зону обработки (б)

На рис. 1 представлена электроискровая установка ЭКУ-1А с устройством для изготовления деталей сложного профиля электродом-проволокой по копиру (а) и вид на зону обработки этой установки (б).

Из всех применяемых принципов копирования «ощупывание» искрой является наиболее совершенным и чувствительным. Он обладает следующими существенными преимуществами:

- простота исполнения,
- высокая чувствительность и точность копирования,
- легкость усиления управляющих сигналов,
- практически нулевой износ копира и щупа благодаря отсутствию как механического истирания, так и электрической эрозии,
- возможность применения непроводящих материалов, покрытых тонким токопроводящим слоем копируемой поверхности.

Недостаток такого способа изготовления деталей – необходимость изготовления копира. Однако во многих случаях копиром может служить одна из ранее изготовленных деталей. Суще-

ственным недостатком этого метода является невозможность осуществления процесса копирования миниатюрных деталей, например замедляющих систем ЛОВ или анодных блоков магнетронов миллиметрового диапазона длин волн. В электронной промышленности этот способ изготовления сложнопрофильных деталей не получил применения, а опытный образец установки был передан в ЦНИЛ-Электром АН СССР по просьбе Б.Р. Лазаренко.

Эта схема получила практическое воплощение в разработанной ЦНИЛ-Электром АН СССР электроискровой установке «Электром-15», которая после передачи ЦНИЛ-Электром в систему Министерства станкостроения и инструментальной промышленности СССР превратилась в установку 4531 и стала выпускаться Кироваканским заводом прецизионных станков.

На базе этого станка в середине 1960-х годов в ЦНИЛ-Электром инженеры Г.И. Алкин и Длугач создали электроискровой проволочный вырезной станок с числовым программным управлением модели 4531П (рис. 2).



Рис. 2. Электроискровой станок модели 4531П с цифровым программным управлением, разработанный в ЦНИЛ-Электром в середине 1960-х годов

Краткая техническая характеристика станка 4531П	
Размеры обрабатываемой детали (максимальные), мм	160x125
Толщина детали, мм	30
Ширина реза, мм	0,1-0,3
Точность обработки, мм	0,01-0,02
Производительность по твердому сплаву, мм/мин	3-8
Шероховатость обработанной поверхности R_a , мкм	0,35-3,2
Перфолента, мм	35
Интерполятор	Линейно-эллиптический

Он был предназначен для вырезания по программе сложнопрофильных деталей из твердых сплавов и других токопроводящих материалов: рабочих элементов вырубных и некоторых видов гибочных штампов, высадочных матриц, копиров, шаблонов, фасонных резцов и других деталей единичного и мелкосерийного производства. На рис. 3 представлены некоторые детали, изготовленные на этом станке.

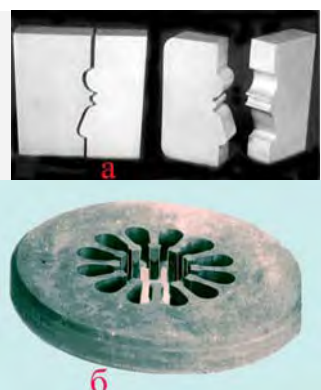


Рис. 3. Гибочный штамп из заготовки ВК-6 (размером 55x55 мм) толщиной 10 мм, разрезанной пополам электродом-проволокой $\varnothing 0,25$ мм (а), и образец матрицы штампа диаметром 60 мм (б)

Станок 4531П был принят Государственной комиссией и рекомендован к производству на Кирово-Волжском станкостроительном заводе. Но из-за негативного отношения к «чужаку» головной организации Минстанкопрома ЭНИМСа он так и остался в единичном экземпляре.

На фото вверху – сравнение цикла изготовления стального штампа механическим способом и твердосплавного – электроискровым. Как видно из представленной фотографии, при механической обработке время изготовления стального штампа составляет 60 часов, и он выдерживает 10000 деталей до переточки. Время изготовления твердосплавного штампа почти в два раза меньше, и он выдерживает в 50 раз больше переточек.

Просматривая работы, посвященные электроискровой обработке и опубликованные в отечественной и зарубежной печати более 50 лет назад, можно сделать следующие основные выводы: при электроискровой обработке металлов в жидкой диэлектрической среде использовались импульсы длительностью от нескольких до 1500–2000 мкс, амплитудой тока от 10 до 10000 А, частотой следования импульсов от 50 до 100000 имп/с, энергией от 0,001 до 100 Дж.

- Основное внимание уделялось исследованиям электрической эрозии электродов при электрических разрядах, имеющих запасы энергии в импульсе в пределах от десятых долей джоуля до нескольких джоулей.

- Процесс электроискровой обработки легко поддается автоматизации. Занятость рабочего обслуживанием установки ограничивается 20% времени, необходимого для производственного процесса.

- Электроискровой способ обработки металлов не усовершенствует в существующую технику металлообработки, а является совершенно новым процессом, основанным на иных принципах и открывающим столь широкие перспективы, что слово «невозможно» должно совершенно исчезнуть из лексикона механиков.

- В практике электроискровой обработки металлов не было случаев электроискрового изготовления деталей, подобных деталям электровакуумных приборов, с точностью до 0,002 мм и шероховатостью обработанной поверхности R_a до 0,1–0,2 мкм.

Вновь возвращаясь к периоду, когда были начаты исследования возможности применения электроискрового способа для изготовления деталей электровакуумных приборов, благодарю судьбу за то, что она свела меня в МАТИ в 1949 г. с выдающимся изобретателем способа обработки материалов электрическими (искровыми) разрядами – Б. Р. Лазаренко. Он убедил меня в неисчерпаемых возможностях этого нового, прогрессивного метода формообразования материалов и вдохновил посвятить всю свою жизнь исследованию и совершенствованию электроискрового процесса. Поэтому свой дипломный проект я посвятил проблеме электроискрового шлифования весьма хрупких литых магнитных сплавов, которые не поддаются механической обработке.

Затем, после окончания МАТИ и курсов при МВТУ им. Баумана (в 1951 г.), судьба забросила меня вначале в Саратов на один из заводов электровакуумной промышленности, а затем в аспирантуру НИИ-160 в Подмоскovie в 1953 г., где свела меня с Мстиславом Михайловичем Фёдоровым, в то время директором НИИ-160. (О встречах с ним и об этом периоде уже упоминалось в моих очерках в международном информационно-техническом журнале «Оборудование и инструмент для профессионалов», в серии – «Металлообработка».)

НИИ-160 – электровакуумный институт с опытным заводом – был создан в соответствии с постановлением Государственного комитета обороны СССР от 4 июля 1943 г. в составе Наркомата электропромышленности в целях обеспечения новых разработок и серийного производства радиолокаторов современными электровакуумными изделиями. Он поочередно входил в разные государственные структуры оборонных отраслей промышленности СССР (НКЭП – наркомат электропромышленности, МПСС – Министерство промышленности средств связи, МЭСЭП – Министерство электростанций и электропромышленности, МРТП – Министерство радиопромышленности, ГК СМ СССР по радиоэлектронике, ГК СМ СССР электронной техники и, наконец, МЭП – Министерство электронной промышленности...).

Интересно, что, проработав непрерывно в институте почти 50 лет (с 1953 года по ноябрь 2002-го), я по трудовой книжке якобы сменил несколько предприятий. В течение десятилетий действительное местоположение НИИ-160 было засекречено.

Электронику в начале 1950-х курировал Л.П. Берия. Директором НИИ-160 тогда был А.А. Захаров, который одновременно занимал ещё должности зам. министра и начальника главка. Основную же нагрузку по руководству института нес его главный инженер В.А. Гольцов. Нашему институту тогда был передан государственный заказ на пальчиковые лампы серии «Анод», которые требовались для системы управления первой советской «летающей крепостью».

Ранее эту задачу пытался решить Московский электроламповый завод – МЭЛЗ, но работа провалилась. На требование Берии дать предложения по форсированию работы Захаров, подумав, написал на чистом листе бумаги:

- повысить категоричность института;
- ввести дополнительный отпуск для сотрудников с учёной степенью по аналогии с АН СССР;
- провести во Фрязино электричку.

Особенно показательно было исполнение указаний властных структур на примере электрички – через два месяца к городу уже подвели пути.

Н.В Черепнину, начальнику отдела "Приемных Усилительных Ламп" (ПУЛ), удалось решить поставленную задачу – обеспечить необходимую надежность и долговечность ПУЛ. И производство этих ламп стало на какой-то период основным для института.

С середины 1950-х годов в стране стали разрабатываться новые радиолокационные системы, для которых потребовались новые СВЧ-приборы, например магнетронные генераторы. Они имели в своей основе высокую техническую новизну, реализация которой в производстве не была подкреплена техническим оснащением.

Базовые технологические процессы современных СВЧ электровакуумных приборов содержат тысячи технологических операций. Число деталей в приборе достигает сотен единиц. При их создании и производстве используются десятки процессов. Среди них и электроискровая обработка замедляющих и резонаторных систем, сеток электронных пушек, магнитов и других деталей СВЧ приборов, многие из которых изготовить другими способами невозможно.

Здесь уместно вспомнить об особенностях проведения исследований на «закрытых» предприятиях, об их плюсах и минусах, а также объективно сравнить имевшиеся на них возможности с особенностями проведения подобных исследований в учебных институтах, например таких, как Киевский политехнический институт и др., или в лабораториях и институтах АН СССР.

Применение промышленных электроискровых установок, разработанных Ленинградским карбюраторным заводом им. В.В. Куйбышева, Ленинградским филиалом ВПТИ МТрМ, ОКБ Главниипроекта при Госплане СССР и другими организациями, для выяснения возможности использования электроискрового способа в производстве деталей электровакуумных приборов СВЧ не представлялось возможным из-за несоответствия их технических показателей для решения поставленных задач. Это потребовало создания соответствующих экспериментальных особо точных установок двух модификаций: для изготовления деталей тончайшей проволокой $\varnothing 0,02-0,03$ мм и для формообразования деталей методами копирования профиля электрода-инструмента.

В то время у нас, на предприятии, входящем в одно из министерств ВПК, также не было проблем с материально-техническим обеспечением исследований. Была только одна забота, чтобы эти исследования, прежде всего, приносили пользу промышленности, а не выполнялись только для того, чтобы удовлетворять свои научные интересы за государственный счет. Поэтому мне не пришлось проявлять чудеса изобретательности, чтобы где-то разыскивать необходимую для исследований аппаратуру: инструментальные измерительные микроскопы МИИ-8, БМИ-1 и УИМ-21, вертикальный металлографический микроскоп МИМ-7, двойной микроскоп МИС-11, интерферометр МИМ-4, проекторы – большой БП и часовой ЧП, двулучевые импульсные катодные осциллографы ОК-17М, микротвердомер ПМТ-3 и многое другое. Все это появлялось в лаборатории по мере необходимости. Более того, сам директор института Мстислав Михайлович Фёдоров, взявший под личный контроль развитие электроискровых технологий, ознакомившись с информацией о каком-либо новом приборе, мог позвонить мне и спросить, не нужен ли он нам? Согласитесь, сейчас это кажется фантастическим.

Вместе с тем и уровень зарплат ИТР, научных сотрудников и учёных, работников предприятий министерств ВПК был значительно выше, чем в институтах АН СССР и высшего образования. Однако сотрудники этих предприятий, к сожалению, имели существенные ограничения в публикации результатов своих работ, были лишены возможности нормально контактировать с зарубежными коллегами на международных выставках, конференциях и симпозиумах, а также в случае необходимости обсуждать с ними возникающие проблемы.

Однако я с благодарностью вспоминаю то советское время, когда мы все жили не богато, но были одеты, обуты и не имели «прелестей» нынешней жизни в неокapиталистическом обществе и могли без особых усилий преодолевать возникающие на нашем пути препятствия. Важно, что мы тратили на дорогу до места работы считанные минуты, имели возможность обедать дома. Бы-

ли уверены в завтрашнем дне и в том, что всё, что делается, – это к лучшему. Даже в страшном сне нам не могло присниться то, что произошло с нами за 15–20 последних лет.

Роль электроискрового опытно-производственного участка

Передача электроискрового опытно-производственного участка, полигона для отработки электроискровых технологий и связующего звена с разработчиками электронных приборов, в один из цехов завода лишил Отдел 62 электрических методов обработки материалов этой связи. А на опытно-производственном участке отдела не только обрабатывались технологические процессы изготовления деталей электронных приборов, но и осуществлялось изготовление партий таких деталей, сложнопрофильного инструмента и разнообразных сувениров для рекламы новых электроискровых методов формообразования. Сувениры, изготовленные с использованием новых электроискровых технологий, являлись прекрасной возможностью для специалистов, в том числе и высокопоставленных чиновников, ознакомиться с этими методами.

На рис. 4 представлен шарик $\varnothing 24$ мм подшипника, в котором электродом-проволокой $\varnothing 0,04$ мм вырезан сложный профиль: пятиугольная звезда с расходящимися от неё пазами шириной 0,06 мм, а также три буквы «С» и одна «Р». В центре шарика (будущей звезды) электроискровым способом «прошито» отверстие диаметром 0,5 мм для завода электрода-проволоки. Буквы «СССР» и звездочка, вырезанные в шарики, могут легко перемещаться.



Рис. 4. Сложный профиль, вырезанный в шарике $\varnothing 24$ мм подшипника электродом-проволокой $\varnothing 0,04$ мм

Буквы и звезда в шарике выдвинуты и могут быть удалены как отход. Это убедительно демонстрирует, что изготовление любого изделия можно осуществлять электроискровым способом с ничтожным количеством «стружки».

На рис. 5 в лезвиях безопасной бритвы вырезаны сложнопрофильные пазы $b = 0,06$ мм: 1) «Прецизионная электроискровая обработка»; «ГК СМ СССР по электронной технике»; «Коммунизм – это есть Советская власть плюс электрификация всей страны В. Ульянов (Ленин). В верхнем правом углу – изображение товарного знака на оборудовании, выпускавшемся ОКБМ НИИ-160, вырезанное электродом-проволокой; 2) в верхней части лезвия, по сравнению с предыдущим лезвием, добавлен автограф «Б. Лазаренко», внизу надпись: «Коммунизм – светлое будущее всего человечества».

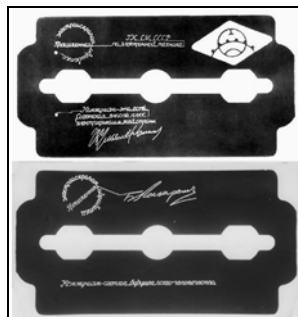


Рис. 5. Прорези сложного профиля, вырезанные насквозь электродом-проволокой $\varnothing 0,04$ мм в лезвиях толщиной 0,1 мм

На рис. 6 – портрет Ю.А. Гагарина и значок с надписями «ЭЛЕКТРОИСКРОВАЯ ОБРАБОТКА» и «ELECTRICAL DISCHARGE MACHINING» со стилизованным рисунком «Искра – по-

коренная человеком». Всё вырезано насквозь электродом-проволокой по эскизам. Нержавеющая сталь толщиной 1,5 мм.



Рис. 6. Портрет Ю.А. Гагарина и значок со стилизованным рисунком «Искра – покоренная человеком» и надписью

Пятиконечную заготовку портрета и колодочку предварительно отполировали. После их электроискрового изготовления они были покрыты плёнкой «под золото».

На рис. 7 приведены примеры знаков зодиака – Водолей, Рыбы, Весы и Стрелец, вырезанных электродом-проволокой на фотокопировальной установке по эскизу в отполированных заготовках нержавеющей стали толщиной 1,0 мм.



Рис. 7. Знаки зодиака (Ø21 мм). Водолей, Рыбы, Весы и Стрелец. Материал нержавеющая сталь, $b = 1,0$ мм



Рис. 8. Портрет В.И. Ленина, его автограф «В.Ульянов (Ленин)» и надпись с выступающими буквами внизу (а). Портрет и автограф Ф.Э. Дзержинского (б). Рисунок памятника Богдану Хмельницкому в Киеве (в)

На рис. 8 – отпечатки рисунков, автографа В.И. Ленина «В.Ульянов (Ленин)»(а); Ф.Э. Дзержинского «Ф.Дзержинский» (б) и рисунок памятника Богдану Хмельницкому в Киеве (в) на полированных поверхностях кусков литого магнитного сплава ЮНДК; их лицевая поверхность была предварительно образована электроискровым разрезанием его на две половины электродом-проволокой.

Для того чтобы электроискровым способом на полированной поверхности куска литого магнитного сплава, который не поддаётся механической обработке, выполнить рисунок, необходимо тоже электроискровым способом изготовить ажурный электрод-инструмент.

На рис. 9 представлены: *а*) сувенир из куска бордовой яшмы, на полированной поверхности которой, символизирующей знамя, помещён стилизованный официальный портрет В.И. Ленина, вырезанный электроискровым способом электродом-проволокой из пластинки хромистой бронзы толщиной 0,5 мм, поверхность которой была отполирована. Ниже справа – ажурная цельная композиция из цифр **1917** и **1967** с расположенной между ними пятиугольной звездой; *б*) пример значка «Герб Советского Союза»; *в*) вариант значка В.И. Ленина.



Рис. 9. Аппликации на полированной поверхности яшмы элементов, вырезанных электродом-проволокой из хромистой меди толщиной 0,5 мм (а). Герб Советского Союза (б) и вариант значка В.И. Ленина (в)

Если внимательно рассмотреть профиль Ленина на представленных изделиях, можно убедиться в их идентичности, так как они выполнялись по одному чертежу – копии официально утвержденного рисунка.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ В ИЗГОТОВЛЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ЛАМП ОБРАТНОЙ ВОЛНЫ (ЛОВ)

Уже в начале 1960-х годов в НИИ «Исток» были созданы промышленные серии миниатюрных СВЧ-приборов принципиально нового класса, нашедших широкое применение в гражданской и военной технике, включая многочисленные космические системы. Они также использовались в помехозащищенных РЛС наземных, самолетных и корабельных зенитно-ракетных комплексов (ЗРК) систем ПВО. По своему уровню эти изделия соответствовали передовому мировому уровню, а оборудование, на котором они изготавливались, превосходило зарубежные аналоги.

Давайте вернемся к середине 1950-х годов — периоду поиска путей создания принципиально новых приборов СВЧ — отражательных клистронов для радиорелейных линий связи, многолучевых приборов (уникальных миниатюризированных клистронов, ЛОВ миллиметрового, субмиллиметрового и сантиметрового диапазона длин волн и др.).

Электростатические поля для фокусировки электронных потоков начали успешно применяться много десятилетий назад с момента зарождения электронной оптики. Но, чтобы обеспечить необходимый уровень параметров для ламп обратной волны (ЛОВ), требовалось увеличить рабочий ток на порядки, поэтому были нужны более эффективные способы электростатической фокусировки. В те далекие годы даже выдающиеся ученые высказывали сомнения в возможности реализации ЛОВ с электростатической фокусировкой. Однако для молодых энтузиастов в то счастливое время никаких авторитетов не существовало. Возникло решение создать ЛОВ с использованием периодической электростатической фокусировки (ПЭФ) вместо центробежной системы.

Суть идеи заключалась в том, чтобы в приборе применять не одно-, а многолучевой поток электронов, формируемый специальной электронной пушкой с плоскими электродами и периодическим электрическим полем, создаваемым замедляющей системой — основным узлом ЛОВ.

В 1950-е годы это была одна из первых попыток повысить эффективность работы СВЧ-приборов за счет увеличения числа рабочих лучей, предпринятая А.М. Алексеенко для ламп обратной волны сантиметрового диапазона длин волн с электрической фокусировкой. Эта идея уже успешно использовалась для ламп обратной волны (ЛОВ) миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн, а позже также для многолучевых приборов (МЛП) — клистронов и ламп бегущей волны (ЛБВ).

Создание промышленных образцов таких приборов стало возможным благодаря разработке впервые в мире в НИИ «Исток» электронной промышленности Советского Союза новых методов электроискровой изготовления особо точных деталей и соответствующего прецизионного оборудования.

На рис. 10 в качестве примера показаны многократно увеличенные фотографии участков замедляющей системы многолучевой ЛОВ субмиллиметрового диапазона длин волн.



Рис. 10. Замедляющая система многолучевой ЛОВ субмиллиметрового диапазона длин волн

Вначале в ее заготовке электроискровым способом электродом-проволокой диаметром 30 мкм прорезались четыре пролетных канала шириной 40 мкм на глубину до 150 мкм и длиной 25 мм (вид сверху, рис. 10). Затем поперек этих каналов электродом-проволокой диаметром 6–8 мкм – 590 пазов шириной $0,009^{+0,002}$ мм на глубину $0,05^{+0,005}$ мм с шагом 0,02 мм.

Электроискровая обработка электродом-проволокой диаметром 20–40 мкм, а затем и \varnothing 6–15 мкм появилась впервые в мире в электронной промышленности Советского Союза. Уже в середине 1950-х годов она начала применяться для прорезания узких пазов в электродах, предназначенных для электроискрового изготовления цельных сеток клистронов. А затем с созданием соответствующего электроискрового оборудования — замедляющих систем электронных ламп обратной волны (ЛОВ) миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн. Например, уже в 1961 году наибольшее количество замедляющих систем (около 600 шт.) было изготовлено проволокой ВА-3 диаметром 25–40 мкм, а проволокой \varnothing 15 мкм — более 300 шт. При этом величина межэлектродного зазора в зависимости от режима обработки (диаметра проволоки) составляла 1–5 мкм.

Таким образом, уже в середине 1950-х годов в электронной промышленности появилась возможность применения электроискрового способа обработки материалов для изготовления ажурных особо точных нежестких деталей. Было обеспечено изготовление миниатюрных деталей электронных приборов и технологического инструмента с точностью до единиц и шероховатостью обработанной поверхности до десятых долей микрометра. Оказалось возможным изготовление деталей, элементы которых не превышают 5–6 мкм¹.

Однако на начальной стадии разработки ЛОВ с электростатической фокусировкой сантиметрового диапазона длин волн при создании первых макетов выяснилось, что: электроискровая обработка непрофилированным электродом (движущейся проволокой \varnothing 30–40 мкм), обеспечивая нужную точность изготовления замедляющей системы (ЗС) — основного узла ЛОВ, имеющего весьма сложную конфигурацию, обладала недопустимо низкой производительностью; кроме того, она осуществлялась в среде керосина, что приводило к образованию на рабочей поверхности ЗС углеродной пленки, резко увеличивающей потери СВЧ-энергии. Существовавшие в те годы методы химической очистки не обеспечивали её удаления; а использование бескислородной меди в качестве материала ЗС оказалось недопустимым из-за ее недостаточной механической прочности после паяк и отжигов: малейшая деформация приводила к резкому ухудшению параметров ЛОВ.

Требовался новый материал, обладающий электрическими свойствами меди и высокой механической прочностью; теплообмен между частями ЗС, которые вынуждены были делать сборными (и поэтому они находились под различными потенциалами), был явно недостаточным и приводил к недопустимым изменениям геометрических размеров.

Изготовление ЗС из цельных заготовок благодаря применению электроискрового способа решило и эту проблему.

Создание высокопроизводительных установок с генераторами биполярных импульсов напряжения, обеспечившими изготовление деталей в обычной воде и исключившие загрязнения обработанных поверхностей продуктами, возникающими при обработке в среде керосина, а также их программного управления навсегда сняли проблемы производительности процесса и загрязнения зоны обработки.

Изготовление первых линий замедления из бескислородной меди даже деликатным электроискровым способом приводило к деформации элементов системы из-за внутренних напряжений в заготовках, которые возникали при их предшествующей механической обработке. Кроме того, изготовление ЗС в медных заготовках, отожженных при температурах более 500–600°C, также приводило к деформациям элементов системы из-за их недостаточной прочности. Это было выяснено при изготовлении ЗС кольцевого типа. Зубья шириной 0,1 мм и высотой 0,9 мм, расположенные с шагом 0,15 мм, при изготовлении их электродом-проволокой ВА-3 \varnothing 30–40 мкм в нормально отожженной заготовке ЗС толщиной 2,5 мм отгибались в сторону прорезанного паза.

Первые ЗС типа «встречные штыри» ЛОВ сантиметрового диапазона длин волн с периодической электрической фокусировкой (ПЭФ) были вырезаны электроискровым способом в заготовке, собранной из штампованных пластин, образовавших группу пролетных каналов в сборных заготовках. Такая замедляющая система, пазы в которой вырезаны электродом-проволокой, представлена на рис. 11.

Первые макеты ЛОВ с электростатической фокусировкой, подтвердившие правильность выбранного решения, были получены к концу 1959 года. Правда, изготовили их в условиях, далеких от требований вакуумной технологии. Цель была только в проверке принципа работы и получении эффекта генерации. Их изготовление впервые в мире электроискровым способом доказало, что ЛОВ с электростатической фокусировкой создавать можно.

¹ Об этом более подробно см. в Международном информационно-техническом журнале для профессионалов №2/2006, с. 39–41.



Рис. 11. Участок одной из первых сборных ЗС, пазы которой были прорезаны электроискровым способом электродом-проволокой $\varnothing 40$ мкм

Создание макетов ЛОВ обеспечили такие специалисты, как Ю.А. Шевелев, а также слесарь-механик Б.Л. Морозов. Они приспособили для этой цели электроискровую установку ЭКУ-1 с генератором РС для изготовления ЗС миллиметрового диапазона длин волн. Сама же установка была изготовлена, как и первая (предназначенная для прорезания узких пазов шириной 30–60 мкм электродом-проволокой ВА-3 диаметром 0,02–0,04 мм), в соответствии с авторским свидетельством № 105478 на изобретение способа изготовления охлаждаемого сетчатого электрода большой прозрачности и малого шага сетки ЭВП. Авторы — сотрудники НИИ-160: Б.И. Ставицкий, М.Б. Голант и Ю.А. Шевелев (приоритет от 25 января 1956 года). Ее принципиальная электрическая схема приведена на рис. 12.

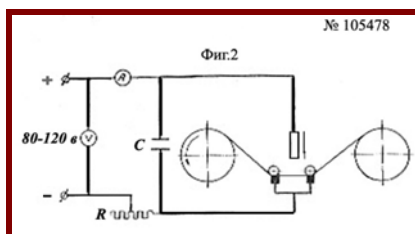


Рис. 12. Схема установки из описания АС №105478 для прорезания пазов шириной 30–60 мкм в электродах для изготовления цельных сеток

На рис. 13 представлены фотографии внешнего вида и разреза ЛОВ 3-см диапазона длин волн.

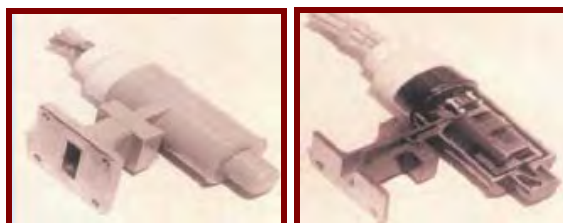


Рис. 13. ЛОВ 3-см диапазона длин волн. Внешний вид и разрез

Изначально ЛОВ с ПЭФ 3-см диапазона применялись в радиовысотомерах противотанковых ракет, а также космических кораблей «Союз», а затем – в качестве гетеродинов метеолокаторов «Гроза», разработанных для самолетов гражданской авиации Як-40, Ту-154, Ту-134, Ил-62 и др. Эти ЛОВ по своим параметрам многократно превышали отражательные клистроны с электрической настройкой. Кроме того, они обладали патентной чистотой. Их серийный выпуск ЛОВ был организован вначале в одном из цехов опытного завода НИИ «Исток». Но в связи с резким ростом потребностей (до 3000 шт. в год) серийное производство ЛОВ передали киевскому заводу «Генератор», где были созданы участки электроискрового изготовления замедляющих систем и других деталей приборов.

На одном из участков завода установили 86 электроискровых установок, созданных в НИИ «Исток», среди которых более 60 единиц оборудования (моделей ЭХ1331, ЭХ1332, А207.27, А207.33) оснащалось тиратронными генераторами биполярных импульсов напряжения с импульсными трансформаторами, обеспечившими высокопроизводительную обработку в обычной воде вместо керосина (рис. 14).

На рис. 15 представлены замедляющие системы типа «встречные штыри» ЛОВ с ПЭФ, пролетные каналы и периодическая структура которых изготавливались электроискровым способом электродом-проволокой.



Рис. 14. Один из электроискровых участков киевского завода «Генератор», 1970 г.

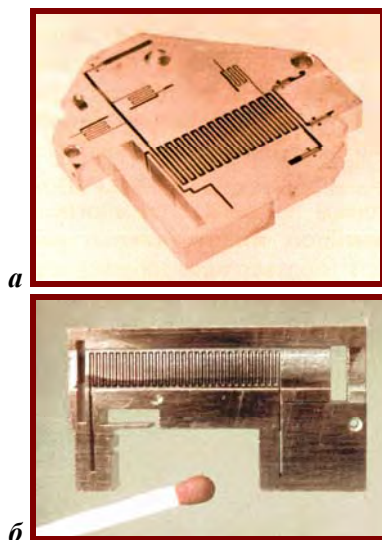


Рис. 15. Замедляющие системы ЛОВ типа «встречные штыри», вырезанные полностью электродом-проволокой

Эскиз замедляющей системы типа «встречные штыри» ЛОВ с ПЭФ сантиметрового диапазона длин волн показан на рис. 16.

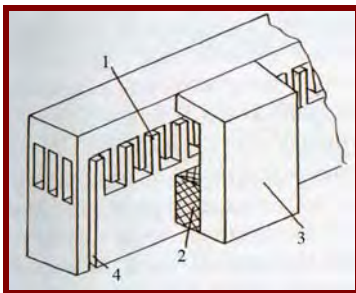


Рис. 16. Эскиз замедляющей системы типа «встречные штыри» ЛОВ с ПЭФ сантиметрового диапазона длин волн:

1 — периодическая структура; 2 — изолятор; 3 — держатель; 4 — вывод энергии;
5 — пролетные каналы

На Международной конференции по вакуумной микроэлектронике, состоявшейся 13–15 июня 1988 года в США, выяснилось, что даже спустя почти 30 лет за рубежом реально действующих подобных электронных устройств еще не было. Академик РАЕН, доктор физико-математических наук, профессор Н.И. Синицын так вспоминал о реакции зарубежных участников конференции на его доклад на тему «Суперминиатюризация электровакуумных СВЧ-приборов малой мощности», соавтором которого был и А.М. Алексеенко (начальник лаборатории 1705 НПК-17 (НПП «Исток») с 1964 по 1987 год – рис. 17): Зарубежных специалистов особенно поразили низковольтность и малогабаритность созданных генераторов. Они восклицали: Неужели такие приборы уже есть и используются в серийной аппаратуре?» Это был, безусловно, триумф советской науки.

Для использования ЛОВ с электростатической фокусировкой в панорамной измерительной аппаратуре было необходимо расширить диапазон перестройки. Этому сумели достичь за счет создания такой конструкции замедляющей системы, которая допускала бы одновременное синхронное изменение напряжений на обеих ее частях, электрически изолированных друг от друга. Был создан уникальный ряд широкодиапазонных ЛОВ из четырех приборов, обеспечивших сплошное перекрытие диапазона частот от 8 до 40 ГГц. Серийный выпуск их осуществлялся на заводе «Генератор».



Рис. 17. А.М. Алексеенко, главный конструктор первой ЛОВ с ПЭФ 3-см диапазона для бортовой и ракетно-космической аппаратуры

В 1970-е годы возникла необходимость в резком снижении управляющего напряжения (до 100–120 В) и дальнейшей миниатюризации ЛОВ для противорадиолокационных головок самонаведения, предназначенных для ракет класса «воздух-земля» и сверхточных крылатых ракет. С созданием ЛОВ в 10-см («Галактики») и в 3-см диапазонах завершилась «вакуумная эпоха» развития ГУНов — генераторов управляемого напряжения, на смену которым пришли твердотельные генераторы.

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ И КЛЕЙМЕНИЕ ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В середине 1960-х годов болгарский учёный Богомил Антонов (талантливый ученик Б.Р. Лазаренко) провел комплекс успешных работ по применению электроискрового способа для локального золочения определенных поверхностей деталей полупроводниковых приборов (транзисторов). Им было создано несколько конструкций установок и показано, что применение в качестве источника питания тиратронных генераторов с импульсным трансформатором (разработанных в НИИ «Исток» электронной промышленности СССР), обеспечивающих формирование биполярных импульсов напряжения, позволяет: существенно уменьшить расход драгметаллов; интенсифицировать процесс золочения поверхностей; исключить возможность поражения операторов электротоком при работе на установке. Для создания этих установок НИИ «Исток» поставил болгарским коллегам партию из 30 таких тиратронных генераторов.

Результаты многолетних исследований по локальному легированию материалов болгарские учёные во главе с Богомилом Антоновым активно демонстрировали на ВДНХ с помощью электроискровой установки локального золочения, созданной в БНР с использованием генераторов биполярных импульсов напряжения НИИ «Исток». К сожалению, многие советские разработчики полупроводниковых приборов в то время не оценили по достоинству этот принципиально новый и эффективный процесс, применение которого существенно снизило бы потребление золота на операциях золочения полупроводниковых приборов.

Наталья Иоасафовна Лазаренко, посвятившая всю свою жизнь созданию и исследованию процессов электроискрового легирования поверхностей деталей трущихся пар и разнообразного инструмента, ознакомившись с результатами применения биполярных генераторов импульсов напряжения для легирования материалов, при посещении НИИ «Исток» была удовлетворена достигнутыми нами результатами.

Здесь уместно напомнить также о том, что благодаря усилиям Н.И. Лазаренко и её последователей электроискровое легирование (упрочнение) металлических поверхностей начало особенно интенсивно развиваться в середине 1960-х годов. С помощью электроискровых разрядов

оказалось возможным вводить в состав обрабатываемой поверхности заданные химические элементы, не изменяя при этом исходных габаритов обрабатываемого изделия, или наносить слои покрытий на поверхность токопроводящих материалов. Было показано, что электроискровым легированием можно значительно увеличить износостойкость черных и цветных металлов и повысить их твердость. Так, микротвердость поверхности стали можно довести до 2200 кг/мм^2 , меди – до 1000 кг/мм^2 , титана – до 1800 кг/мм^2 . Получение на металлических поверхностях карбидов, нитридов и сульфидов металлов открыло перспективу создания трущихся пар с повышенными фрикционными или антифрикционными свойствами. Износостойкость даже высоколегированных сталей при трении в условия высоких температур значительно увеличивалась. Этот способ дал возможность существенно уменьшить склонность к схватыванию поверхностей, особенно при работе пар трения при высоких температурах или в вакууме.

Велико значение электроискрового легирования в электротехнике и радиоэлектронике. Свойство этого способа создавать постепенный переход от материала основы к материалу покрытия позволило обеспечить надежность работы различных переключателей. Это достигалось, например, путем серебрения деталей для уменьшения контактного переходного сопротивления.

Трудно сказать, какое распространение получили бы герметические контакты с магнитным управлением (герконы), если бы не появилась возможность создавать электроискровым способом в необходимых местах контактирующие поверхности из золота, платины и серебра. Важной оказалась и возможность изменения в широких пределах эмиссионной способности поверхностей, получение геттерных покрытий деталей электронных приборов с помощью электроискрового легирования.

К сказанному можно добавить, что потенциал электроискрового способа легирования используется также для создания различных переходных слоев в декоративном искусстве.

На рис. 18 представлены картины, выполненные художниками ЦНИЛ-Электром АН СССР, с помощью электропера (на пластинах вороненой стали толщиной 10 мм) в 1960-х годах.



Рис. 18. Картины «Перекуём мечи на орала» и «К звездам», выполненные с помощью электроискрового электропера на пластинах вороненой стали концом серебряного электрода-проволоки. ЦНИЛ-Электром. 1960 г.

На рис. 19 – сравнение микроклеймения ажурных драгоценных изделий электроискровым способом (вверху) и традиционным механическим способом, связанным с деформацией изделий.



Рис. 19. Пример клеймения серебряных изделий: вверху – электроискровым способом, внизу – традиционным механическим

Символично, что во время Великой Отечественной войны 1941–1945 годов совпали два события. Во-первых, становление отечественной СВЧ электронной отрасли с созданием в 1943 году НИИ-160, основной целью которого были разработка и выпуск электронных приборов для радиолокационной техники. Во-вторых, официальная регистрация выдающегося открытия XX столетия электроискровой обработки материалов, известной теперь во всем мире как EDM метод.

Именно фрязинскому НИИ-160 предстояло спустя всего 15 лет после регистрации этого выдающегося открытия стать практически ведущей организацией в стране по совершенствованию электроискрового способа обработки материалов и открывать новые горизонты его использования.

Вместе с тем стал выходить в свет 20 сентября 1965 года под редакцией Б.Р. Лазаренко научно-производственный журнал Института прикладной физики АН МССР «Электронная обработка материалов», который на многие годы стал источником постоянной информации для научно-технической общественности о достижениях в области электрических методов обработки материалов.

Из обращения к читателям журнала редакции в связи с выходом 1-го номера:

«В новом журнале Института прикладной физики АН МССР “Электронная обработка материалов” будут публиковаться обзорные и оригинальные статьи, посвященные изысканию новых областей применения электричества в народном хозяйстве, основанных на использовании электрического разряда и электрических полей. Журнал будет информировать читателей о научных конференциях, съездах и совещаниях по новым применениям электричества, а также печатать библиографию наиболее важных работ по электронной обработке материалов.

В работе журнала примут участие учёные академий наук и высших учебных заведений, научные сотрудники исследовательских организаций государственных комитетов, министерств и ведомств, ведущие специалисты промышленности и сельского хозяйства.

“Электронная обработка материалов” – первый специализированный журнал, посвященный вопросам новых применений электричества в промышленности и сельскохозяйственном производстве».

Возвращаясь к работам по электроискровому локальному золочению в начале 70-х годов в Болгарии, которые возглавлял Богомил Антонов, хочу напомнить, что он в те далекие годы был одним из аспирантов Б.Р. Лазаренко, а затем активно работал в БНР по распространению в промышленности электроискровых технологий, преодолевая многочисленные бюрократические препоны. Ему однажды даже пришлось обращаться непосредственно к главе государства Тодору Живкову с жалобой на директора, приказавшего вывезти электроискровое оборудование лаборатории в поле.

На ВДНХ демонстрировалась одна из созданных в Болгарии электроискровых установок локального золочения (рис. 20).

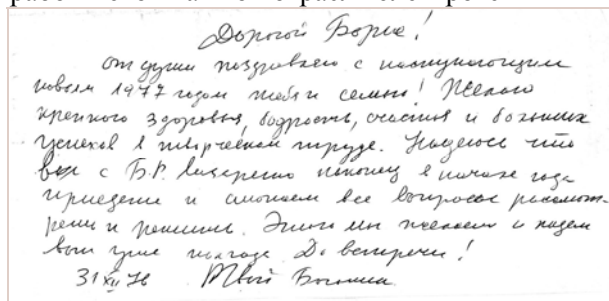


Рис. 20. Установка локального золочения, созданная в БНР с тиратронным генератором НИИ-160, на ВДНХ СССР

В подготовке к её демонстрации по просьбе Богомила Антонова участвовали и специалисты отдела 62 НПК-СТМ НИИ «Исток»: начальник лаборатории В.Л. Кравченко, ведущий инженер Г.А. Жуков и наладчик электронного оборудования Н.Г. Шубин.

В этой установке использовался тиратронный генератор из числа поставленных НИИ «Исток» в дружественную страну. Будучи создателями тиратронных генераторов биполярных импульсов с импульсными трансформаторами, наши специалисты помогли болгарским коллегам подготовить к демонстрации на выставке их установки микрзолочения.

Богомил очень хотел, чтобы мы с Борисом Романовичем посетили его институт и обсудили дальнейшее направление работ в этой важной отрасли электротехники в наступающем 1977 году:



Дорогой Борис!
От души поздравляю с коммунистическим
новым 1977 годом нашей страны! Желаю
крепкого здоровья, успехов, счастья и больших
успехов в трудовой борьбе. Надеюсь что
мы с Б.Р. Романовичем сможем в начале года
привести и решить все вопросы реализации
плана и программы. Желаю им успехов и надеж
Ваш друг и коллега В.Л. Кравченко!

Однако эта встреча, как и многие другие, так и не состоялась. Тогда было совсем другое время, сотрудничество с зарубежными коллегами весьма ограничивалось и требовало многих согласований.

В этот же период на ВДНХ демонстрировались и три электроискровые установки НПП «Исток» с тиратронными генераторами импульсов и встроенными импульсными трансформаторами, обеспечивающими изготовление деталей в обычной воде из водопровода без её очистки и деионизации, заливаемой в опускающиеся ванны (рис. 21).



Рис. 21. Установки A207.60, A207.61, а также не помещившаяся на фото установка A207.27 на ВДНХ СССР

Это гарантировалось биполярными импульсами напряжения, формируемыми данными генераторами, характерная особенность которых заключалась в том, что они, обеспечивая высокую производительность процесса при шероховатости обработанной поверхности не более 2,5 мкм, исключали скругления и растравливание кромок. Это неизбежно происходило на появившихся позже электроискровых установках зарубежных фирм, применявших другие генераторы, а также использовавших в качестве межэлектродной среды деионизованную воду даже при обработке с поливом без погружения заготовки в ванну.

Наши установки неоднократно демонстрировались на ВДНХ, пользуясь большим интересом, регулярно награждались дипломами, а их участники различными медалями (золотыми, серебряными или бронзовыми), а также ценными подарками (телевизорами, радиолами и т.д.).

На рис. 22 мы с начальником лаборатории источников питания электроискрового оборудования (отдела № 62 НИИ-160) В.Л. Кравченко обсуждаем результаты демонстрации установок с тиратронными генераторами на ВДНХ.



Рис. 22. В.Л. Кравченко (слева) и Б.И. Ставицкий обсуждают результаты демонстрации установок с тиратронными генераторами на ВДНХ СССР

В.Л. Кравченко был одним из инициаторов создания в начале 1957 года в НИИ-160 электроискровой лаборатории с целью применения электроискрового способа при создании новых СВЧ электровакуумных приборов. После окончания Московского текстильного института в середине 1950-х годов он как инженер-механик был направлен на работу в КБ при научной части

НИИ-160. В 1954 году, в связи с началом исследований по выяснению возможности применения электроискрового способа в производстве деталей электровакуумных приборов, мне, аспиранту и по совместительству инженеру отдела 140, в Василии Лукиче удалось разглядеть ещё одного надёжного единомышленника.

С преобразованием лаборатории электроискровой обработки в отдел он возглавил разработку источников питания для изготовления деталей электровакуумных приборов, используя в качестве межэлектродной среды вместо обычно применявшегося керосина воду. В особенности при изготовлении резонаторов и замедляющих систем электронных приборов миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн.

После успешной демонстрации на ВДНХ болгарской установки электроискрового локального золочения обменялись мнениями с коллегами из БНР о результатах выставки, обсудили дальнейшее сотрудничество в области электроискровых технологий между нашими коллективами.

Начало 1960-х годов ещё было периодом регулярной демонстрации достижений в области электрических (электрофизикохимических) и других методов обработки материалов предприятиями различных (в том числе и оборонных) отраслей промышленности.

С ликвидацией Центральной научно-исследовательской лаборатории электрической обработки материалов (ЦНИЛ-Электром) АН СССР (в середине 1960-х годов) и передачи её функций ЭНИМС Минстанкопрома эти демонстрации на ВДНХ прекратились.

Как складывались события в последующем, станет ясно после ознакомления с интервью Б.Р. Лазаренко журналу “Изобретатель и рационализатор” в середине 1970-х годов (подготовленное по предварительному вопросу журналиста)²:

«То, что будет сообщено ниже, мы обычно никому не говорим, тем более не публикуем. Но, поскольку Вы ВОИР, т.е. организация, призванная руководить деятельностью изобретателей, Вы должны знать это. Знать хотя бы для того, чтобы ошибки, описанные ниже, не повторялись. Эти ошибки позволяют зарубежным странам брать наши достижения и очень скоро по уровню их развития и внедрения отбрасывать нас (страну) куда-то на 4–5-е место (где мы и находимся сейчас по электроискровой обработке металлов), а сами авторы изобретения пребывать в положении, вызывающем недоумение даже у наших иностранных коллег.

С Наталией Иоасафовной мы начали свой жизненный путь с 7-го класса 28-й советской трудовой школы Рогожско-Симоновского района г. Москвы. Окончили ее, а затем – Московский государственный университет. Вместе были направлены на работу (1935 г.) во Всесоюзный электротехнический институт (г. Москва), где она и открыла электроискровой способ обработки металлов. Это было отмечено присуждением нам в 1946 г. Сталинской премии СССР.

С целью создания наиболее благоприятных условий для развития электроискрового способа обработки материалов в 1948 г. в составе Министерства электропромышленности СССР, на правах института, была создана Центральная научно-исследовательская лаборатория электрической обработки материалов (ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ), а Президиум Академии наук СССР в 1954 г., рассмотрев её достижения, перевел ее в систему академических учреждений.

Как видите, внешне пока всё благоприятно. Но! Представьте ситуацию.

Сотни ученых, свыше 60 кафедр вузов и четыре крупнейших научно-исследовательских института совершенствуют теорию резания металлов, разрабатывают оптимальную геометрию режущих граней инструмента, создают особо твердые материалы, чтобы в результате этого лучше резать металл, и имеют немалые заслуги в этой области.

Это с одной стороны. С другой – два едва оперившихся молодых специалиста доказывают и, главное, показывают, что для громадного большинства случаев режущий инструмент вообще не нужен, так же как не нужны и многие самые современные металлорежущие станки.

Так что? Все это сомкнутым строем идущее войско будет кричать нам “ура!”. И, наступаясь, давать дорогу? Нетрудно представить, какими “розами” был немедленно усыпан наш путь. Это представить, а что было в действительности, известно лишь нам двоим.

Было брошено все, чтобы сбить этот процесс, любым путем скомпрометировать его, а попутно и нас самих. Особенно в этом направлении свирепствовали Научно-исследовательский институт инструмента и Экспериментальный научно-исследовательский институт металлорежущих станков (ЭНИМС).

² А события в 1970-м развивались по тому же сценарию, что и более 20 лет тому назад, в 1947-м году.

Тем не менее, с помощью молодого, талантливого коллектива, который вокруг нас сформировался, – начальная стадия битвы была выиграна.

К концу 50-х годов ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ АН СССР, по общему признанию, был основным научным центром нашей страны, в котором решались многие научные и прикладные вопросы. В состав ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ АН СССР входили лаборатории, конструкторское бюро и опытно-экспериментальный завод. Работы возглавляли 5 докторов и 18 кандидатов наук. Готовились кадры через аспирантуру, в том числе для зарубежных стран.

Отделение технических наук АН СССР вынесло решение, и аппарат Президиума АН СССР готовил проект Постановления о переводе ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ в ранг академического института.

Одновременно в промышленности стали создаваться базовые лаборатории, которые решали многие, в том числе крупные, задачи отрасли в области электроискровой обработки металлов. О величине этих задач можно судить хотя бы потому, что многие из авторов, решившие их, удостоивались правительственных наград, а наши ученики – Б.И. Ставицкий и Е.В. Холоднов были удостоены Ленинской премии.

И вдруг решение о передаче из Академии наук СССР в промышленность всех учреждений технического профиля деятельности. Как следствие – ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ передается ЭНИМС.

Нетрудно представить, что произошло дальше. ЭНИМС под предлогами “концентрации усилий”, “упразднения многоотемности” и пр. ликвидировал ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ. Все ведущие сотрудники этой организации перешли работать в другие организации. Наталия Иоасафовна перешла на работу во Всесоюзный институт авиационных материалов МАП (ВИАМ), где она и работала старшим научным сотрудником до ухода на пенсию.

Поскольку я к тому времени обладал некоторым опытом по организации науки (работа в Президиуме АН СССР, Президиуме АН КНР), меня направили в Молдавию для работы в создаваемой там Академии наук. Молдавская республика в то время была республикой сельскохозяйственной, и тем не менее ЦК КПМ и СМ СССР поддерживали мою просьбу о создании в Молдавии научного центра по электрической обработке материалов.

Все необходимые инстанции Москвы поддержали это предложение. Однако на самом заседании СМ СССР с возражением выступил министр станкостроения тов. Костоусов. Мол, это их область деятельности. В результате подготовленный нами проект Постановления СМ СССР был полностью принят, но в части исполнителей переадресован в Министерство станкостроения.

Разгромив ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ и имея упомянутое Постановление СМ СССР, ЭНИМС очень легко добился решения, что в нашей стране он – головная организация по электрической обработке материалов.

Но нужно что-то противопоставить электроискровой обработке материалов. С этой целью присваивается замечательное изобретение уральского рабочего т. Кармастина (тоже целая эпопея!), и все это выдается как некая “электроимпульсная” обработка металлов, во много раз по всем показателям превосходящая электроискровой способ. Все виды рекламы и информации были пущены в действие. В стране – недоумение. Кончают заниматься электроискровой обработкой и переходят на электроимпульсную.

Ничего не получается. Чтобы сильнее все это звучало, нужно иметь своих ученых. Спешно по совокупности работ сотрудник ЭНИМС т. Лившиц успешно защищает у себя в институте докторскую диссертацию.

Поскольку эта диссертация – сплошной плагиат, а на проверку оказалось, что юридически такого и способа нет, а акты о внедрении – фиктивны, ВАК три года не утверждал диссертацию. Три комиссии ВАК, рассматривающие диссертацию, дали отрицательный отзыв. Но силен ЭНИМС (да видно и порядки были хороши) – последовал громкий голос, и т. Лившиц – доктор наук.

Сейчас ВАК снова рассматривает этот вопрос, поскольку работающие в этой области два специалиста (т. Фотеев и т. Щепетов) обратились с соответствующей просьбой к XXV съезду КПСС.

Да! Но ведь остались базовые лаборатории в промышленности! Они продолжают для своей отрасли разрабатывать новые конструкции электроискровых установок и новые электрические процессы обработки материалов. Их разработки всегда пользовались неизменным успехом (награждались) в отделе машиностроения ВДНХ СССР.

Нужно и этот канал перекрыть! Вынесено и выполнено решение изъять из экспозиции ВДНХ СССР всё относящееся к электроискровой обработке материалов и демонстрировать всё это только в залах ЭНИМС.

В итоге не только инженерная общественность страны, но и многие руководящие товарищи не знают современных возможностей электроискровой техники и каких масштабов внедрения достиг этот процесс в капиталистических странах. Для примера достаточно сказать – только у Форда 60% всех штампов изготавливают электроискровым способом, а мы ковыряем их вручную.

Всеми странами признается наш приоритет, но мы потеряли превосходство по применению этого процесса. Мы отброшены на 4-5-е место. Вследствие деятельности ЭНИМСа в нашей стране нет современных станков для электроискровой обработки материалов. Мы начали ввозить их из-за рубежа...»

Это интервью Б.Р. Лазаренко – крик души человека, посвятившего всю свою недолгую жизнь любимому делу, которое ему (да и, как оказалось двумя десятилетиями позже, его верным ученикам) не удалось завершить достойно. Радует только то, что оно было подхвачено зарубежными фирмами, которые оценили важность этого открытия и обеспечили его достойное использование.

В те годы много несообразности было и с заграничными командировками на международные выставки, ярмарки и симпозиумы. Никакой пользы делу не приносили поездки недостаточно компетентных специалистов (иногда даже невежд). Такие ситуации (командировки выставки в Париж персонажей, у которых были идеальные анкеты, но не было необходимых знаний) остро высмеивались с эстрады Аркадием Райкиным.

Из десятка первых международных симпозиумов по электрическим методам обработки (ISEM), состоявшихся в 1960-е по 1990-е годы, мне довелось участвовать только в трех. Без внимания осталось и письмо директора Научно-исследовательского института механизации и автоматизации (ВУМА) ЧССР И. Станека заместителю министра электронной промышленности СССР К.И. Михайлову с просьбой о моем участии в чтении цикла лекций об электрических методах обработки металлов, организуемом этим институтом 11–17 сентября 1967 года. Расходы, связанные с командировкой, оплачивал институт ВУМА. Константин Иванович Михайлов хорошо знал меня по первой Специальной выставке изделий электронной техники в ВНР, состоявшейся в Будапеште в ноябре 1964 года. (Эта выставка была первой из серии экспозиций достижений электронной техники Советского Союза за рубежом, осуществленных по инициативе министра электронной промышленности СССР А. И. Шокина с 1960-х по 1970-е годы вначале в странах народной демократии, а затем и в капстранах.) Думаю, что моя командировка в ЧССР на семинар не состоялась по инициативе дирекции НИИ-160, всячески и под разными предлогами ограничивающей мое участие (как главного конструктора электроискрового оборудования отрасли) в разных мероприятиях, связанных с распространением созданных в институте новых методов электроискрового особо точного изготовления деталей электронных приборов, удостоенных Ленинской премии. Даже на письме Московского политехнического института с просьбой разрешить мне прочесть серию лекций по электроискровой обработке материалов директор института написал резолюцию начальнику канцелярии: «Отказать под благовидным предлогом».

Р.С. Не кажутся ли Вам похожими эти действия директора НИИ-160 МЭП СССР С.И. Реброва на приёмы Минстанкопрома СССР?

К ВОПРОСУ СОЗДАНИЯ НОВОГО НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ – ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

* *Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук, ул. Ким Ю Чена, 65, г. Хабаровск, 680000, Россия*

** *Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина*

*** *Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка РАСХН, 1-й Институтский проезд, д. 1, г. Москва, 109428, Россия, tehnoinvest-vip@mail.ru*

**** *Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, konevts@narod.ru*

Новые возможности по формообразованию материалов, их обработке вне зависимости от твёрдости появились после создания в 1943 г. в СССР супругами Б.Р. и Н.И. Лазаренко принципиально нового метода обработки материалов – электроэрозионного (ЭЭО).

Предлагается (рис. 1) упрощённая схема развития методов обработки материалов резанием с древнейших времён и до наших дней. Мы условно разделили этот период на два этапа: первый – только механической обработки, который начался несколько миллионов лет назад и продолжился до 1943 г. На первом этапе формообразование деталей осуществлялось преимущественно путём механического воздействия одного материала (инструментального), как правило, более твёрдого, на другой (конструкционный).



а



б

Рис. 1. Этапы обработки материалов с древнейших времён и до наших дней (а); событие 1943 года: Б.Р. и Н.И. Лазаренко у первого станка ЭЭО (б)

При этом по мере совершенствования свойств конструкционного материала к свойствам инструментального непрерывно предъявлялись всё более высокие требования. К середине 20-го века круг замкнулся, возникли непреодолимые трудности при обработке твёрдых сплавов и сверхтвёрдых материалов. Однако его “разомкнули” наши соотечественники – супруги Б.Р. и Н.И. Лазаренко, создав в 1943 г. принципиально новый метод электроэрозионной обработки материала (ЭЭО), когда в качестве инструмента был использован электронный поток, что ознаменовало собой начало второго этапа обработки материалов – концентрированными потоками энергии.

Это эпохальное событие в области технологии обработки металлов резанием сразу было замечено, но в нашей стране не получило должного внимания. В текущем году, отмечая 100-летие со дня рождения выдающегося учёного и организатора науки Б.Р. Лазаренко (1910–1979 гг.), мы должны напомнить о значительной роли его друга и соратника Г.В. Самсонова (1918–1975 гг.) в формировании нового научного направления, связанного с ЭЭО, – “электродного материаловедения”. Как известно, метод ЭЭО имеет три основные области применения с различным его практическим использованием: электроэрозионная размерная обработка (ЭЭРО), электроискровое легирование (ЭИЛ), электроэрозионное диспергирование (рис. 2).



Рис. 2. Основные области применения ЭЭО

Уже в войну 1941–45 гг. при производстве легендарных “катуш” метод ЭЭРО сразу нашёл своё применение. Он стал интенсивно развиваться в мирное время в связи с потребностью промышленности в обработке ряда ответственных деталей из высокопрочных, тугоплавких материалов. Как отметил лауреат Ленинской премии Б.И. Ставицкий (премию он получил за обработку методом ЭЭО деталей космической техники), “...первые десятилетия электроискровых технологий практически все нынешние мировые лидеры только тем и занимались, что изучали советские достижения и пытались их копировать в своих установках. Основных причин ведущего положения СССР было, пожалуй, две: сама технология зародилась в этой стране и была применена для изготовления передовых систем вооружения” [1]. В послевоенные годы центром по исследованию, практическому использованию метода ЭЭО стала лаборатория ЦНИЛ-Электром, созданная и возглавляемая Б.Р. Лазаренко с 1948 по 1961 г. Первые исследования лаборатории были направлены на изучение физической сущности ЭЭО (Б.Н. Золотых), создание оборудования, разработку оптимальных техпроцессов ЭЭРО, что нашло отражение в научных трудах [2–5]. Менее интенсивно изучались изменения исходных свойств материала катода под действием электрических импульсов, протекающих в газовой среде применительно к ЭИЛ (Н.И. Лазаренко). Выполнялись исследования поверхностного слоя электродов при ЭЭРО и ЭИЛ (И.З. Могилевский, С.А. Чеповая, Я.Л. Линецкий).

Вопросы создания электродных материалов на первом этапе развития ЭЭРО ещё не обсуждались, и большая часть работ лаборатории, других организаций [1] была посвящена технологическим аспектам ЭЭРО, хотя проблема электродных материалов для ЭЭО уже становилась актуальной. Следует отметить, что к проблемам материаловедения применительно к ЭЭО с глубоким интересом относились в первую очередь Б.Р. Лазаренко, Г.В. Самсонов, А.Б. Артамонов, Б.Н. Золотых (рис. 3).

После целенаправленного развала определёнными силами лаборатории ЦНИЛ-Электром в 1961 г. Б.Р. Лазаренко переехал из Москвы в Кишинёв, где стал директором Института энергетики и автоматики, основал Институт прикладной физики АН МССР. В 1965 г. он организовал выпуск журнала “Электронная обработка материалов”, в редколлегию которой вошел зав. лабораторией ИПМ АН УССР д.т.н. А.Я. Артамонов (1908–1967 гг.), работавший в секторе Г.В. Самсонова, выполнивший и защитивший в ИПМ АН УССР первую докторскую диссертацию в области материаловедения с использованием метода ЭЭО.

Можно предполагать, что Б.Р. Лазаренко и Г.В. Самсонов тогда или даже ранее договорились о сотрудничестве в области электродного материаловедения. У Самсонова и его сотрудников по проблеме электродного материаловедения накопилось достаточное количество научных работ, выполненных в ЦНИЛ-Электроме, других организациях, но к решению этой проблемы подступиться было непросто. Тем не менее высокая культура научного мышления и методологический подход Г.В. Самсонова позволили ему в короткий срок создать основы электродного материаловедения для ЭЭО.

Первый феномен Самсонова – за короткий период своей жизни (57 лет, из них 7 лет военной службы) он выпустил более 1000 научных статей, более 40 монографий, подготовил более 100 кандидатов и 40 докторов наук! Одновременно он сотрудничал с многочисленными организациями, встречался и работал со многими крупными учёными мира. На вопрос, в чём секрет успешной научной работы Г.В. Самсонова, можно ответить так: в системном подходе и методологии научного познания. На наш взгляд, работы по созданию электродных материалов для ЭЭО и электродного материаловедения он осуществлял по следующей методологической схеме (рис. 4).



Рис. 3. Г.В. Самсонов, Б.Р. Лазаренко, А.Б. Артамонов, Б.Н. Золотых

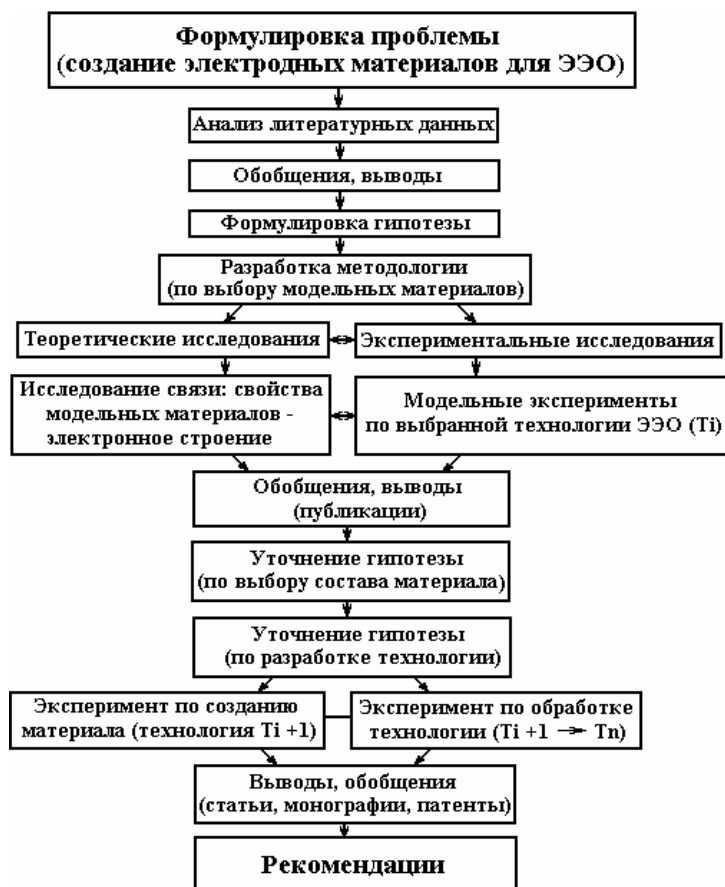


Рис. 4. Методологическая схема создания электродных материалов по Г.В. Самсонову

Как мы предполагаем, Г.В. Самсонов определил начало своей методологической схемы как “Формулировка проблемы”, что объясняется многими причинами, одной из которых явилась связь дальнейшего развития ЭЭО с разработкой электродных материалов, обладающих высокой эрозионной стойкостью [6]. Следовательно, проблема создания электродного материаловедения возникла в результате научно-технического прогресса и в немалой степени определялась сотрудничеством и дружбой Г.В. Самсонова и Б.Р. Лазаренко. Касаясь второго этапа методологической схемы Г.В. Самсонова “Анализ литературных данных”, С.Я. Плоткин писал [7]: “...с исключительной педантичностью он следил за отечественной и мировой литературой, строго систематизировал новые сведения и охотно делился ими со своими учениками и сотрудниками”. Кроме того, он был оппонентом докторских диссертаций Б.Н. Золотых, главного теоретика метода ЭЭО и видного специалиста в этой области К.К. Намитоква. Всё это позволяло ученому свободно ориентироваться в проблемах ЭЭО. Он понимал, что для создания электродных материалов следует определить хотя бы начальные критерии их создания, а для этого необходимо сделать обобщающие выводы по влиянию физико-химических свойств на эрозионную стойкость материалов.

В работах Б.Н. Золотых, и в частности [8], предпринималась попытка установить связь эрозии с теплофизическими константами материала. Было установлено, что величина эрозии имеет тенденцию к снижению по мере роста “полной теплоты плавления массы металла, подвергшейся эрозии”, а также температуры плавления (рис. 5) [9]. Однако Б.Н. Золотых сделал вывод, что однозначная функциональная связь “между величиной эрозии и какой-либо одной теплофизической константой материала электрода невозможна, так как величина эрозии зависит не от одной теплофизической характеристики материала, не от одного вида фазовых превращений, а от комплекса величин и процессов” [8].

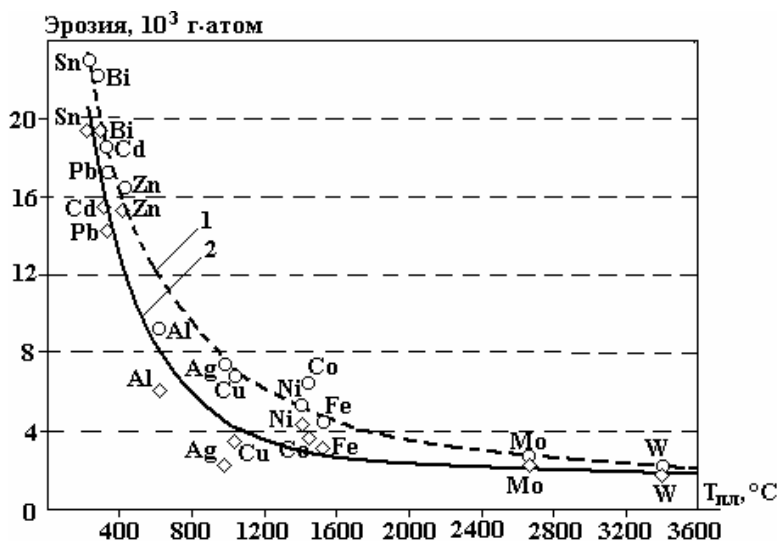


Рис. 5. Зависимость величины эрозии анода и катода (курсив) от температуры плавления материала [9]. 1 – анод; 2 – катод

Ещё ранее (1951 г.) Л.С. Палатник (Харьковский гос. ун-т) провёл спектральные рентгенографические исследования искрового разряда и превращений в поверхностном слое металлов после его воздействия [10]. Исследования показали, что существует эффект полярности в составе парообразной фазы, то есть связь между концентрацией паров материала электродов и полярностью, при этом концентрация паров материала анода больше, чем катода. Её можно описать соотношением $X_k/X_a = C_a \cdot \rho_a \cdot \lambda \cdot T_2(k, a) / C_k \cdot \rho_k \cdot \lambda \cdot T_2(k, k)$, где X – концентрация паров; C – теплоёмкость; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; T – температура кипения; “а” и “к” – индексы анода и катода соответственно. Л.С. Палатник предположил, что указанное соотношение можно рассматривать как общий критерий полярности, если заменить температуру кипения в нём температурой плавления. Соотношение $K = C \cdot \rho \cdot \lambda \cdot T_2$ получило название критерия эрозионной стойкости Палатника [9].

Можно полагать, что анализ литературных данных позволил Г.В. Самсонову сделать следующие обобщающие выводы.

– Электрическая эрозия материала электродов при импульсных разрядах имеет “тепловую природу” [8], то есть он принял теорию Б.Н. Золотых, которая хорошо математически оформлена.

Однако последние исследования показали, что электродинамическая теория Б.Р. Лазаренко более актуальна.

- Удаление материала из электродов происходит в жидкой и паровой фазах [8].
- Эрозионная стойкость материала электродов определяется комплексом их теплофизических свойств.
- Механические свойства не оказывают существенного влияния на эрозию материала.
- Наиболее привлекательным критерием эрозионной стойкости является критерий Палатника.

Однако он в некоторых случаях не совпадает с результатами экспериментальных исследований [8, 10].

Эрозионностойкими могут быть материалы с высокой температурой плавления и высокой теплопроводностью – композиты на основе тугоплавких соединений. Это была рабочая гипотеза Г.В. Самсонова.

Приведённые выводы чётко формулировались Г.В. Самсоновым в беседах с аспирантами, позволили ему выдвинуть и другую гипотезу: эрозионная стойкость материалов электродов определяется особенностями их электронного строения, что существует прямая зависимость эрозии металлов от особенностей их электронного строения, а именно – от статистического веса атомов с устойчивыми конфигурациями (СВАСК) d5 атомов. При этом он не отрицал определения критерия эрозионной стойкости в зависимости от ряда теплофизических свойств материалов, заставляя перепроверять достоверность критерия Палатника. И предполагал, что определение критериев является важным шагом к зависимостям, определяющим свойства материалов.

Проверяя свою гипотезу, Г.В. Самсонов отчётливо представлял методологическую основу выполнения работы. Она базировалась на впервые предложенной концептуальной основе, впоследствии представленной в его монографии совместно с И.Ф. и Л.Ф. Прядко [11], как исследование взаимосвязи “состав-технология-структура-свойства” (рис. 6). Что также является основой парадигмы новой науки о материалах – материалогии, предложенной нами.

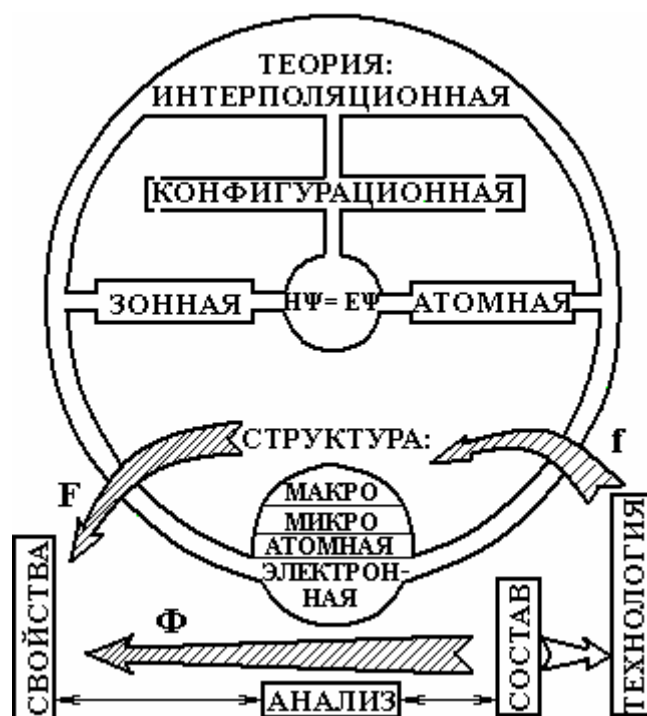


Рис. 6. Парадигма Г.В. Самсонова “состав-технология-структура-свойства”, где Φ , f , F – функциональные зависимости составляющих звеньев

Проверялась гипотеза о высокой эрозионной стойкости композита, состоящего из твёрдого сплава с добавками меди и никеля, была показана высокая эрозионная стойкость сплава ВКМ-30. Предпринималась попытка объяснить повышение эрозионной стойкости с позиций конфигурационной модели вещества. На кафедре порошковой металлургии Киевского политехнического института под руководством Г.В. Самсонова И.М. Мухой, А.Н. Крушинским и другими сотрудниками были выполнены предварительные исследования эрозионной стойкости электродных материалов, результаты которых опубликовал журнал “Электронная обработка материалов” [6]. Следует отметить, что

первая диссертационная работа (в 1966 г.) по исследованию и созданию электродов для ЭЭРО на медной основе принадлежит Г.С. Шмакову [12] и защищена в ИПМ.

Как правило, Г.В. Самсонов предлагал начинать исследования с модельных экспериментов, применяя в качестве электродов “чистые” (“модельные”) металлы, а также карбиды, бориды и нитриды переходных металлов. В связи с этим для установления зависимости эрозии от особенностей электронного строения требовались дополнительные исследования, которые провели И.М. Муха, используя “чистые” металлы [13–14], и А.М. Лемешко, используя карбиды, бориды и нитриды переходных металлов IV-VI групп [15]. Предварительно осуществлялось сопоставление эрозионной стойкости материалов с критерием Палатника. Установлено, что критерий Палатника можно применять только для некоторых “групп металлов”, то есть он не является всеобщим критерием эрозионной стойкости. При этом постулировалось, что особенности электронного строения, которые представляются конфигурационной моделью вещества, служат всеобщим критерием эрозионной стойкости материала. Представленные зависимости эрозии материала электродов от СВАСК доказывали это утверждение [13–14]. Но прямая зависимость эрозии от СВАСК наблюдалась только для отдельных групп металлов, при этом И.М. Мухой были установлены аномальные значения эрозии, например для циркония [13]. Потребовалось продолжение теоретических и экспериментальных работ.

Однако на кафедре порошковой металлургии КПИ по причинам, не зависящим от желания ученых, работы были прекращены. Продолжились они в ИПМ АН УССР, возглавляемом Б.Р. Лазаренко, который направил исследования процесса ЭЭО преимущественно применительно к процессу ЭИЛ. Первые работы по ЭИЛ в ИПМ АН УССР были проведены Г.А. Бовкун под руководством А.Я. Артамонова и содействию Н.И. Лазаренко по повышению износостойкости металлов при ЭИЛ карбидами, боридами [16]. Во второй половине 1960-х гг. научное направление возглавил Г.В. Самсонов. Под его руководством в соответствии с указанной методологической схемой (см. рис. 4) были впервые выполнены исследования эрозионной стойкости металлов, тугоплавких соединений, а также процесса формирования легированного слоя (ЛС) и его свойств [17].

Многие известные учёные, например И.Н. Францевич, В.И. Трефилов и их ученики, занимались определением взаимосвязи различных физических и химических параметров, а также разработкой критериев. Так, И.Н. Францевич в книге “Сверхтвёрдые материалы” сделал попытку установления связи модулей упругости с другими физическими параметрами твёрдого тела по аналогии формул Т. Эндрюса и Т. Ричардса. Были сделаны своего рода обобщения на достаточно высоком научном уровне. Г.В. Самсонов не отрицал критерии (в том числе и Палатника), но считал, что наиболее высоким обобщением является связь физических параметров, в том числе эрозионной стойкости с электронным строением материала. Всё было бы логично, если бы не выяснилось при исследовании электродных материалов, что эрозия во многих случаях происходит не только в паровой и жидкой, но и в твёрдой фазе. В связи с этим возникли сложности в установлении связи эрозии с особенностями электронного строения.

На рис. 7 представлены полученные на электронном сканирующем микроскопе изображения продуктов эрозии (ПЭ) при ЭИЛ боридами: ZrB_2 твёрдого сплава ВК8 (а), а также $HfB_2/VK8$ и $CrB_2/VK8$ (б). Выявлено, что образуются ПЭ трёх групп из твёрдой и жидкой фаз: шаровой формы, неправильной формы хрупкой фазы и неправильной формы со следами оплавления. На шарообразных видны и другие частицы сферической формы размером $<0,5$ мкм, образовавшиеся из паровой фазы.

На основании изложенных фактов можно сделать вывод, что при ЭИЛ боридами ПЭ по составу образуются не только из продуктов эрозии материала анода, но и катода, а также продуктов их взаимодействия: $ПЭ=ПА+ПК+П(А+К)$; где ПА, ПК, П(А+К) – продукты эрозии с составом элементов анода, катода и анода+катода соответственно. Так, в процессе эрозии материала ВК8 первоначально происходит миграция канала разряда по более легкоплавкому токопроводящему металлу (Со) с его

испарением. Уравнение реакции: $WC + 3/2 O_2 \xrightarrow{t=650^\circ C} WO_3 + CO_2 \uparrow$. На второй стадии, кроме испарения легкоплавкого компонента $Co \uparrow$, может происходить термическое разложение карбида вольфрама в атмосферном воздухе по схеме $WC + O_2 \xrightarrow{t=650^\circ C} W + CO_2$.

В межэлектродном промежутке продукты испарения взаимодействуют с переносимым материалом анода и окружающей средой (рис. 8). В связи с этим в ПЭ материала анода (Me-B-O) могут в небольших количествах присутствовать W, Со. На третьей стадии происходит хрупкое разрушение ЛС. В составе ПЭ отсутствуют образовавшиеся из жидкой фазы (WC-Co, $t=1340^\circ C$) ПЭ материала катода (шарообразные WC, Со, W), а присутствуют продукты термодеструкции материала катода в виде оксидных соединений.

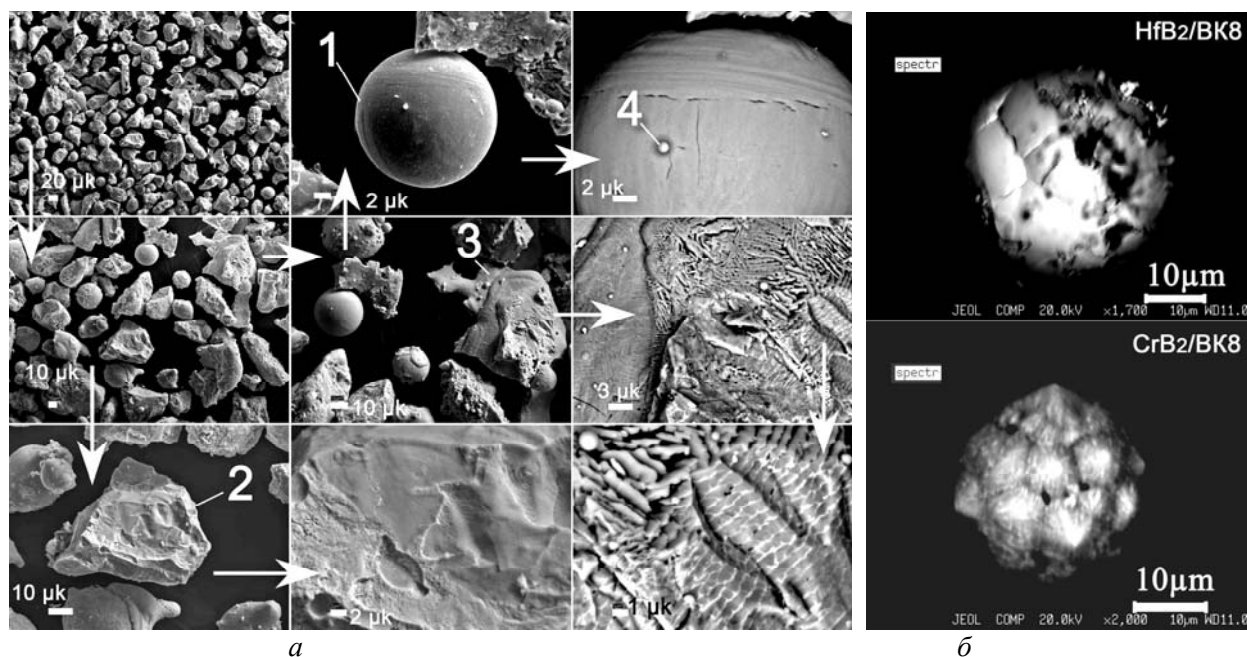


Рис. 7. Продукты эрозии при ЭИЛ ВК8 электродными материалами: а – ZrB_2 , где 1–4 – исследованные частицы; б – HfB_2 (верх) и CrB_2 (низ)

Это подтверждают положения миграционной теории эрозии, в соответствии с которой в эрозионном эффекте материала катода главную роль играют поверхностные процессы испарения вещества. Парообразные продукты шарообразной формы диаметром $d \leq 10^{-4}$ см (рис. 7,а) присутствуют в ПЭ только в виде осаждаемых частиц. Объем частиц паровой (ПП) фазы гораздо меньше объема частиц, образованных из жидкой (ПЖ) и твердой (ПТ) фаз, то есть $ПП \ll ПЖ + ПТ$; $ПА = ПП + ПЖ + ПТ$; $ПК = [ПП + П(А+К)] \approx П(А+К)$; где ПП, ПЖ, ПТ – продукты эрозии из паровой, жидкой, твердой фаз (в том числе оплавленные частицы в твердой фазе) анода и катода соответственно.

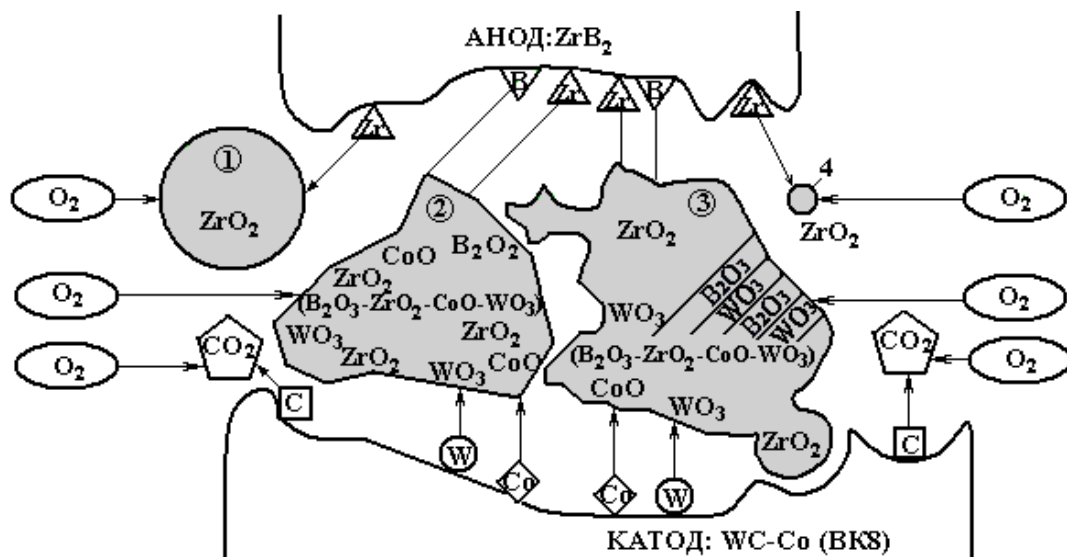


Рис. 8. Схема формирования состава продуктов эрозии при ЭИЛ $ZrB_2/BK8$

Частицы ПЭ жидкой фазы, как правило, представляют оксиды боридообразующего металла (например, ZrO_2 , HfO_2 , CrO_2). Их образование связано с воздействием искрового разряда в атмосфере воздуха на материал катода с разложением борида: $MeB_2 + 3/2O_2 = MeO_2 + B_2O_3$.

На поверхности хрупких частиц, образовавшихся в результате разрушения материала анода (например, ZrB_2), просматриваются оплавленные участки (рис. 7,а). При ЭИЛ различные участки таких частиц, образованных из материала анода в результате взаимодействия с материалом катода, подвергались неодинаковому тепловому воздействию при конвективном перемешивании в микро-

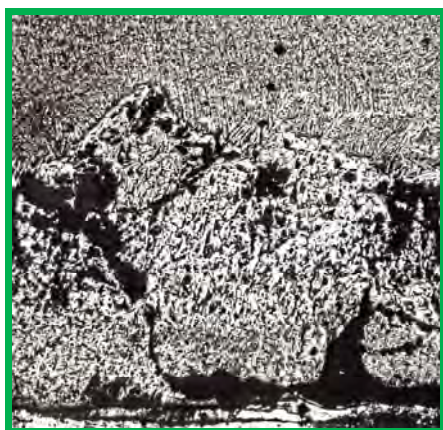
ванне расплава и окислительной газовой среде, что привело к локальному изменению состава. В результате левая часть рассматриваемой частицы 3 (рис. 7, 8) состоит из ZrO_2 , правая, после перекристаллизации – из соединения с W в виде слоистых структур. Таким образом, при ЭИЛ ВТС бориды образуются ПЭ: шаровые из паровой и жидкой фаз; неправильной формы со сколотыми краями в результате хрупкого разрушения; неправильной формы с оплавленными краями, участками перекристаллизации в результате термомеханического конвективного перемешивания в окислительной среде расплава и термохимических процессов взаимодействия материалов анода и катода. То есть по результатам гранулометрического, химического и фазового составов подтверждена гипотеза о термомеханическом характере эрозии материала электродов при ЭИЛ ВТС.

Было установлено, что в общем случае при ЭИЛ (особенно при “грубых режимах”, $I_{к.з.} > 5A$) наблюдается зависимость эрозионной стойкости материалов электродов от особенностей их электронного строения, усиливающаяся с повышением СВАСК. Однако и в этом случае наблюдались anomalously высокие значения эрозии для ряда материалов – Mo, Cr, Zr, ZrC, Cr_3C_2 и anomalously низкие для Nb, Ta, Cu, Ag, также отмечалось изменение ряда эрозионной стойкости материалов от величины $I_{к.з.}$ (табл.) [9].

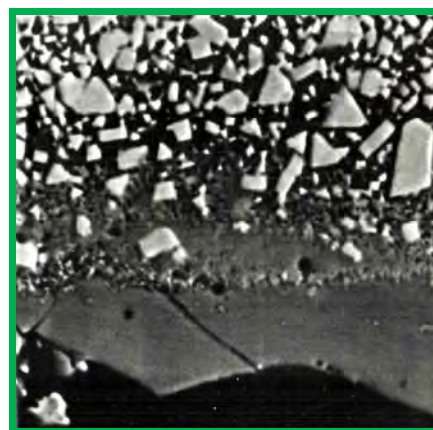
При “чистовом” ЭИЛ ($I_{к.з.} < 5A$) замечена общая закономерность уменьшения эрозии материала электродов от повышения СВАСК. Однако наблюдалось отклонение от линейной зависимости: anomalously высокие значения эрозии у Zr, Cr, W, а при безвибрационном механизированном ЭИЛ – у V, Cr. На основании проведенных экспериментов Г.В. Самсоновым была предложена гипотеза о том, что при ЭИЛ эрозия материала электродов происходит не только в паровой и жидких фазах, а на величину эрозии влияют и структурно-чувствительные свойства, в том числе температура перехода в хрупкое состояние [18], приводящая к anomalously высокой эрозии ряда металлов.

Эрозия (Δa , 10^{-4} см^3) переходных металлов для разных видов и режимов ЭИЛ (катод-сталь 45, $T = 1 \text{ мин/см}^2$) [9]

Материал анода	“Чистовое” ЭИЛ, ЭФИ-46А			“Грубое” ЭИЛ, ЭФИ-25М			Механизированное ЭИЛ, ЭФИ-66		
	86 А/Дж	14 А/Дж	0,8 А/Дж	180 А/Дж	400 А/Дж	600 А/Дж	18 А/Дж	40 А/Дж	60 А/Дж
Ti	13,0	11,7	26,7	28,7	83,0	160,0	0,6	2,4	9,5
Zr	12,0	14,0	21,0	21,0	67,0	135,0	1,4	2,8	8,4
V	0,8	10,9	13,8			130,0	1,6	4,6	
Nb	1,0	7,3	9,9	14,0	18,0	120,0	0,4	1,3	5,1
Ta	0,5	6,1	9,8	12,0	20,0	98,0	0,3	0,9	3,0
Cr	2,1	12,7	20,6	8,7	14,0	188,0	1,2	3,3	8,7
Mo	1,4	8,1	9,8	8,5	18,0	10,0	0,3	0,9	3,0
W	0,9	13,9	15,3	7,6	12,0	31,0	0,5	1,0	3,1



а



б

Рис. 9. Образование “вторичных структур” при ЭИЛ стали 45 на аноде: а) Zr, x450; б) VK20, x300

Исследования продуктов эрозии при ЭИЛ подтвердили эту гипотезу [9]. Кроме того, было установлено, что на закономерности изменения эрозии от режимов обработки, состава межэлектродной

среды, состава и свойств второго электрода значительное влияние оказывает образование “вторичных” структур и “вторичного” тепла [9] (рис. 9).

Г.В. Самсонов полагал, что можно уверенно говорить о прямой зависимости эрозии от особенностей электронного строения материала при устранении влияния второго электрода, то есть зависимости процесса эрозии и от других концентрированных потоков энергии (лазерной, электронно-лучевой обработки). Что и было экспериментально подтверждено (рис. 10) [9].

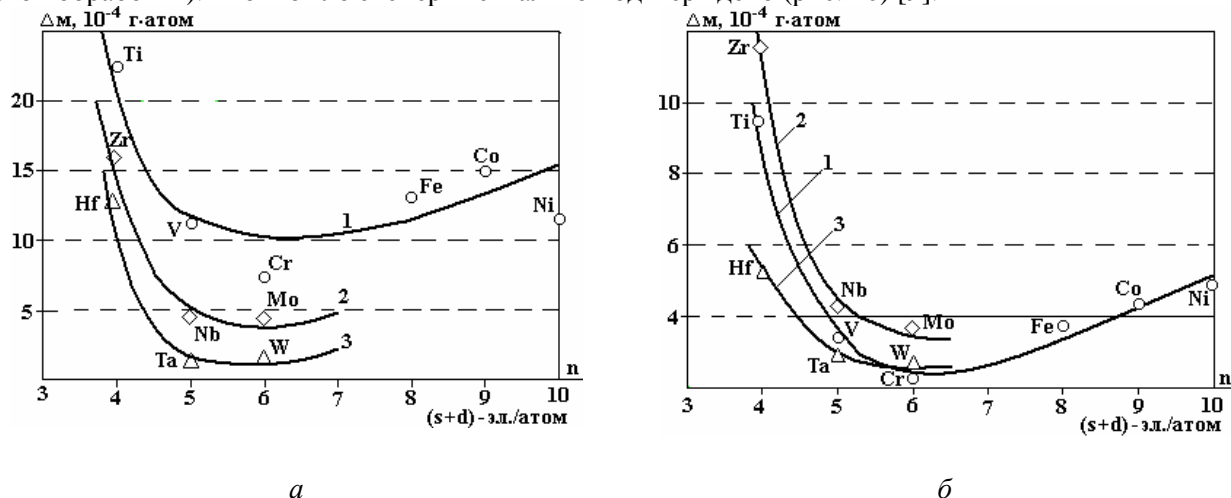


Рис. 10. Зависимость эрозии (Δm) переходных металлов групп: IV – 1, V – 2 и VI – 3 от числа электронов на d-оболочке при лазерной обработке в аргоне (а) и воздухе (б)

Параметр эрозионной стойкости материала электродов тем не менее только один из факторов, определяющих эффективность процесса ЭИЛ, где важнейшим направлением в исследовании является изучение взаимосвязи “состав-структура-технология-свойства” поверхностных слоёв электродов в зависимости от различных режимов и параметров процесса. В связи с этим аспекты исследования процесса формирования ЛС и его свойств, а также создания электродных материалов являются важнейшими разделами ЭИЛ. Эти и другие вопросы решались в ИПМ и ИПФ при совместном обсуждении результатов и зачастую совместном выполнении экспериментальных работ, которые стимулировались организационной и научной деятельностью Г.В. Самсонова и Б.Р. Лазаренко (рис. 11).



Рис. 11. Письмо академика Б.Р. Лазаренко к члену-корреспонденту Г.В. Самсонову

В ИПФ проводимые работы были сосредоточены преимущественно на создании и исследовании новых установок, а также формировании ЛС и его свойств при ЭИЛ сталей, титана и его сплавов.

Это работы А.Е. Гитлевича, В.В. Михайлова, А.М. Парамонова, В.И. Иванова, С.З. Бакала, И.И. Сафронова, Е.А. Зайцева и других, они были защищены в ИПМ. В то время в ИПМ в основном занимались изучением формирования ЛС и его свойств при ЭИЛ тугоплавкими металлами и соединениями (“самсонидами”, как их сейчас называют по предложению академика М. Ристича), а также создания электродных материалов. Это работы Г.А. Бовкун, А.Д. Верхотурова, В.С. Сычева, И.А. Подчерняевой, К.С. Ковальченко, Ю.Г. Ткаченко, С.Н. Кириленко, Новиковой, Паустовского и других.

Под руководством Г.В. Самсонова и Б.Р. Лазаренко и в результате совместных обсуждений экспериментальных исследований был сформулирован ряд выводов и обобщений, которые послужили основой создания нового научного направления – электродного материаловедения для ЭЭО:

- разработана обобщённая модель процесса ЭИЛ с учётом физико-химических явлений в приповерхностном слое анода и катода. Она включает следующее: разрушение электродов в жидкой, паровой и твёрдой фазах, формирование “вторичной” структуры на рабочей поверхности анода, ограничение толщины ЛС на катоде за счёт внутренних напряжений и термоусталости, дискретный характер формирования ЛС;

- установлены научные принципы создания легирующих композиций на основе тугоплавких соединений, а также металлов, главными из которых являются образование неограниченных твёрдых растворов или химических соединений с материалом катода компонентов металлической связки в первом случае и легирующего материала – во втором;

- предложен критерий выбора материала легирующего электрода, дана его оценка при ЭИЛ железа наиболее широко применяемыми на практике металлами и карбидами;

- решена задача создания методами порошковой металлургии специальных псевдосплавов, электродов для ЭИЛ конструкционных материалов;

- разработаны модифицированные твёрдые сплавы, сплавы на основе борида W_2B_5 и безвольфрамовые сплавы на основе TiC , ZrC , Mo_2B_5 , TiN , ZrN .

Отмеченные “обобщения” были опубликованы уже в конце жизни Г.В. Самсонова, Б.Р. и Н.И. Лазаренко.

Таким образом, на базе трудов и результатов научной деятельности Г.В. Самсонова с его системным и методологическим подходом, его друга и соратника Б.Р. Лазаренко было обосновано новое научное направление – “Электродное материаловедение для ЭЭО”.

Это направление продолжает своё дальнейшее развитие в ИПМ НАНУ (г. Киев) и ИМ ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск) [19–22].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ставицкий Б.И. Из истории электроискровой обработки материалов: почему СССР потерял лидерство в электроискровых технологиях // Металлообработка. Международный информационно-технический журнал. 2007. № 4. С. 52–56.
2. Электроискровая обработка металлов // Труды ЦНИЛ-Электром / ред. Б.Р. Лазаренко. Вып. 1. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 228 с.
3. Электроискровая обработка металлов // Труды ЦНИЛ-Электром / ред. Б.Р. Лазаренко. Вып. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 264 с.
4. Проблемы электрической обработки материалов / ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 248 с.
5. Проблемы электрической обработки материалов // Труды ЦНИЛ-Электром / ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 256 с.
6. Самсонов Г.В., Муха И.М., Крушинский А.Н. О выборе материала электродов для электроискровой обработки // Электронная обработка материалов. 1966. № 1. С. 28–32.
7. Plotkin S.Ya. A Word about Samsonov. Science of sintering. Beograd. 1978. V. 10. Special issue. P. 27–42.
8. Золотых Б.Н. О физической природе электронной обработки металлов // Сб. тр. ЦНИЛ-Электром / ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР. 1957. С. 38–69.
9. Верхотуров А.Д. Научные основы формирования легированного слоя при электроискровом легировании / Автореф. д-ра. техн. наук. Киев: ИПМ АН УССР. 1984. 54 с.
10. Палатник Л.С. Неравновесные и квазиравновесные состояния в сплавах / Автореф. д-ра. техн. наук. Харьков: Харьковский гос. Ун-т. 1952. 54 с.

11. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твёрдом теле. М.: Наука, 1976. 338 с.
12. Шмаков Г.С. Исследование условий получения и свойств жаропрочных и электроэрозионностойких металлокерамических материалов на медной основе / Автореф. канд. техн. наук. Киев: ИПМ АН УССР, 1966. 32 с.
13. Самсонов Г.В., Муха И.М. Анализ данных по износу материала обрабатываемых электродов // Электронная обработка материалов. 1967. № 3. С. 3–13.
14. Самсонов Г.В., Муха И.М. Закономерности, определяющие износ катода при электроискровой обработке металлов // Электронная обработка материалов. 1961. № 3. С. 17–24.
15. Лемешко А.М. Исследование эрозии электродов при электроискровой обработке тугоплавких металлов и их соединений с углеродом, бором и азотом / Автореф. канд. техн. наук. Киев: ИПМ АН УССР. 1971. 24 с.
16. Бовкун Г.А. Исследование сопротивления абразивному изнашиванию тугоплавких соединений / Автореф. канд. техн. наук. Киев: ИПМ АН УССР. 1969. 26 с.
17. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д. Закономерности эрозии катода и анода при электроискровом упрочнении // Электронная обработка материалов. 1969. № 1. С. 25–29.
18. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975. 316 с.
19. Верхотуров А.Д., Фадеев В.С. Некоторые вопросы современного состояния и перспективы развития материаловедения. Владивосток: Дальнаука, 2004. 320 с.
20. Мулин Ю.И. Технологические и методологические основы формирования функциональных покрытий методом электроискрового легирования с применением электродных материалов из минеральных концентратов Дальнего Востока / Автореф. д-ра. техн. наук. Комсомольск-на-Амуре: КнАГТУ. 2007. 42 с.
21. Химухин С.Н. Разработка научных основ формирования изменённого слоя на металлах и сплавах с заданными свойствами при низковольтной электроискровой обработке / Автореф. д-ра. техн. наук. Комсомольск-на-Амуре: КнАГТУ, 2009. 40 с.
22. Верхотуров А.Д., Николенко С.В. Классификация, разработка и создание электродных материалов для электроискрового легирования / Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 2. С. 13–22.

Поступила 29.06.10

Summary

In article stages of development of electroerosive processing a floor-materials, about an outstanding role of the founder of this method of B.R. Lazarenko, and also a considerable role of its friend and the colleague in researches of the alloyed layers and creation of electrode materials of G.V. Samsonov, results of researches in this area of other known scientists are described. On the basis of scientific and experimental researches a number of conclusions and generalisations which have formed a basis of creation of a new scientific direction – electrode materials technology for creation by electroerosive processing of the alloyed layers with the improved operational properties has been formulated.

БОРИС РОМАНОВИЧ ЛАЗАРЕНКО – УЧЕНЫЙ И РУКОВОДИТЕЛЬ

Человека провожают по уму, а встречают по внешнему виду, если слегка перефразировать известную поговорку. Вероятно, поэтому прежде всего вспоминается внешность Бориса Романовича. Тем более что и в этом, и во многом другом он был личностью на редкость незаурядной. Высокий, массивный, с крупными чертами лица. Определенно здесь сказалась не только наследственность, но и то недолгое время, когда будущий академик трудился молотобойцем. На первый взгляд было нелегко определить профессию Б. Р. Лазаренко. Но в процессе разговора почти сразу становилось ясно, что перед вами не просто представитель умственного труда, но искушенный широко образованный собеседник с хорошими манерами. Вот хотя бы стиль речи. Допускал ли Борис Романович ошибки в ударениях или падежах, столь характерные для очень многих наших современников? Я такого не помню, зато осталось в памяти, как он исправлял других, иногда с юмором. Интеллект сочетался с большой физической силой. Отправляясь на лекции в политехнический институт, Лазаренко нес с виду обычный портфель, разве что великоватый, но на фоне его собственных габаритов это было не заметно. Простому же человеку удержать в руках тот портфель было нелегко, особенно если его не предупреждали о содержимом. А внутри лежали разнообразные (не такие уж и мелкие) металлические изделия, которые подвергались электроискровой обработке, да еще и свой эпидиаскоп. Тогда, в конце 1960-х годов, упомянутое демонстрационное средство являлось одним из основных, проекторы слайдов появились позже, не говоря уже о современной вычислительной технике.

Как ни бросалась в глаза оригинальность Б. Р. Лазаренко, его можно считать типичным представителем своего поколения. Люди, родившиеся незадолго до Октябрьской революции 1917 года и получившие уже советское образование, стали основной движущей силой в исключительно бурном развитии отечественной науки и техники. Как правило, они были хорошо начитанными, знакомство хотя бы с основными произведениями мировой художественной литературы среди них считалось обязательным, как и способность ценить и понимать серьезную музыку, изобразительное искусство и другие составляющие традиционной культуры. Главным же «символом веры было трепетное отношение к научной работе, как высшему достижению человеческого разума, самому полезному, самому престижному и самому чистому занятию из всех существующих».

Послевоенная молодежь воспринимала старшее поколение ученых с вполне заслуженным уважением, но все же как представителей прошлого. Во многом «старикам» хотели подражать, но не во всем. Забавляло подчеркнутое пренебрежение к одежде, обуви, не говоря о каких-либо украшениях. Не приведи Господь выглядеть элегантно, еще примут за официанта или артиста! И здесь стилевое единство Борис Романович выдерживал безупречно. Вряд ли ему довелось узнать, сколько хлопот он доставлял людям, которые были связаны с какой-нибудь «наглядной агитацией». Значительное место, занимаемое в молдавской науке, означало, что где-то будут висеть портреты заслуженного ученого. Почему он почти всегда без галстука? Что скажут за рубежом посетители международной ярмарки, если увидят простоватого на вид представителя советской науки? Да и свое начальство не похвалит. Проблема, конечно, решалась, но ценой дополнительных усилий. Время шло, менялись нравы, но привычки к модной одежде у Лазаренко так и не появилось. Интересно, что особо внимательные молодые люди это заметили и, не желая настраивать директора против себя, старались при нем галстуки и белые рубашки не носить.

Важнейшую часть его жизни занимало чтение. Чего только не выписывал Борис Романович, и явно не для украшения интерьера своей квартиры! Помимо огромной периодики (в этом конкурировать с ним мог только Тадеуш Иосифович Малиновский), Лазаренко выписывал реферативные журналы в двух экземплярах! Это было дорогого даже по тем временам, но, самое главное, зачем? Ведь они были доступны в академической библиотеке! Ответ был прост: для ведения картотеки. Один экземпляр читался, а второй делил на фрагменты, которые наклеивались на картонные карточки. Это легче, чем писать от руки, и лучше для чтения, нежели рукописный текст. Почерк Бориса Романовича считался неразборчивым, но не всегда это было так. Случалось, что он торопился, тогда чтение не слишком важных документов действительно было трудным. Но у меня в архиве лежат страницы собственной кандидатской диссертации, на которых осталась его правка как научного руководителя. Все заметки выполнены шариковой ручкой различного цвета, даже в одном предложении могло использоваться два-три цвета. Подозреваю, что ручка была многоцветной, и стержни неконтролируемо менялись. Вполне возможно, мощные руки академика не всегда справлялись с тонкими движениями. Наводить объектив своего эпидиаскопа на резкость он обычно просил студентов. Но замечания, очень важные для аспиранта, Борис Романович делал легко читаемым и даже каллиграфическим по-

черком. Так же изящно написана им рекомендация в КПСС, которой, однако, не было суждено увидеть свет. Теперь это любопытный реликт минувшей эпохи и память о выдающемся человеке.

Оригинальным был Борис Романович и в научной работе. Для его характеристики как ученого напрашивается одно слово – романтик. Тут, конечно, придется ограничить принятое толкование термина. Здесь не имеется в виду идеализация действительности и тем более мечтательная созерцательность. А вот высоким эмоциям место найдется – на фоне по-настоящему здорового прагматизма. Борис Романович никогда не забывал о практической важности любого исследования, что считал для него в высшей степени характерным профессор физического факультета МГУ Григорий Вениаминович Спивак. Дело в том, что у Лазаренко во всех случаях доминировала кипучая страсть к новизне, вполне революционная. Именно так произошел переход от задачи повышения долговечности электрических контактов к изобретению принципиально нового метода обработки металлических материалов. Новые идеи всю жизнь переполняли академика. Можно наносить электроискровые покрытия твердым электродом, а не пора ли попробовать жидким? Расплавьте хотя бы немного серебра, подайте напряжения и посмотрите, что получится! Задача совершенствования прежнего метода, естественно, не отменялась, но гораздо интереснее поиск нового. Например, выращивание моркови в электрическом поле. Моя добрая знакомая, имеющая опыт научной работы, несколько скептически относилась к людям, наделенным сильной тягой ко всякой новизне. Она считала это признаком отсутствия базы. Вероятно, это так, за все нужно платить. Но в большом коллективе все равно будет разделение труда, поэтому при грамотной постановке дела дадут продукцию и любители уточнения коэффициентов, и генераторы идей, и критики этих идей, и всякие типы исследователей.

Жесткое управление наукой Борис Романович считал определенно недопустимым – творческий человек сам знает, что нужно делать. Достаточно лишь направлять и помогать. На первый взгляд казалось, что такая политика создает комфортные условия для бездельников. Однако практика показала, что такие сотрудники, а бывали и бывают именно такие, недолго выдерживали подобные условия. Постепенно уходили сами. Вспоминается почти курьезный эпизод. Борис Романович, как директор института, получил список сотрудников, опоздавших на работу, который любовно составили работники отдела кадров по результатам неожиданной проверки. Конечно, там было явное меньшинство коллектива, но все же десятки человек. Чиновники ожидали принятия мер, но это не являлось их прерогативой. Но директор института такие меры не одобрял и никогда не применял. Более того, отметил, что в этом списке присутствуют очень полезные и квалифицированные исследователи. По его выражению, «наш золотой фонд». А среди тех, кого нет в списке, вполне могли находиться люди, которые вообще в этот день на работу не пришли.

Вполне романтически относился наш шеф и к методам исследований. Чем проще, тем лучше. Идеально работать с амперметрами и вольтметрами. Но, увы, они не всё могут. Приходится прибегать к современным средствам. Вот так сочетались консерватизм и революционность! Молодежь 1960-х и 1970-х, уважая Бориса Романовича за очень многое, все же считала его образование устаревшим. В известной мере так оно и было. Студенты 1930-х далеко не все изучали новые для той эпохи разделы физики. Например квантовую теорию, которая стремительно развивалась лишь второе десятилетие. Но никто не может быть свободным от общества, в котором живет! Есть научные журналы, конференции, диссертационные советы и прочие виды сотрудничества. Все или почти все применяют относительно новые методы исследований и современное оборудование. Некоторые из них Борис Романович очень ценил, а некоторые – совсем наоборот. Для нас так и осталось загадкой, по каким критериям у него шел выбор методики исследований. Можно предположить, что скоростная киносъемка, высоко ценимая академиком, привлекала его бесспорной наглядностью. И здесь не все так просто. Наглядна демонстрация фильма с обычной скоростью 24 кадра в секунду, если процесс снимали со скоростью 8000 кадров в секунду. Но скоростной фоторегистратор СФР-2М (2 миллиона кадров в секунду!), который привез в Кишинев именно Б. Р. Лазаренко, относился к новейшей технике. Прибору присудили серебряную медаль на выставке научного оборудования в 1961 году, и получаемые на нем изображения, например канала разряда, ничего не говорили обычному наблюдателю. Как-то я получил от шефа замечание за использование спектрографа (а ведь меня предупреждали, что «старик» сей прибор не любит!): «Неужели без этого нельзя обойтись?» Конечно, никаких отрицательных последствий не было, спектрограммы нашли свое место в общем багаже лаборатории. Зато рентгеноструктурный анализ Борис Романович ценил высоко.

Занимательная особенность Лазаренко – скептическое отношение к математическим формулам. Зачем эти «кочережки»? Есть ли в них смысл? Скорее всего одно лукавство. Опять-таки, личное отношение никогда не приводило к запретам, поэтому мы спокойно выполняли требуемые расчеты и включали их в статьи и диссертации, зная, что руководитель возражать не будет. Теперь, 40 лет спустя

тя я регулярно вспоминаю Бориса Романовича и разделяю его опасения, когда пишу отзывы на диссертации с обилием так называемых математических моделей. Иногда они почти лишены смысла, но зато украшают работу в глазах некоторых вполне профессиональных исследователей. Почти как слова с приставкой «нано».

Кажется, Альберт Эйнштейн, говоря о природе открытий, отметил, что толчок к ним дает отсутствие знания. Имелось в виду не обычное невежество, а способность видеть скрытые пробелы в кажущемся знании. Это Борис Романович ощущал, что называется, кожей! Многие запомнили порицание, высказанное молодому, но вполне независимому кандидату наук: «Вы, молодой человек, ничего никогда не откроете, потому что Вы все знаете!»

Истинной страстью Бориса Романовича были электрические разряды. Иногда могло создаться впечатление, что в его понимании эти, безусловно интересные явления природы, представляют собой единый стержень всех процессов в трех агрегатных состояниях. Сколь могучи молнии, пронзающие атмосферу! Как ни уступают им мощные для лабораторных условий искровые разряды, но и они впечатляют любого наблюдателя. Даже обычный высоковольтный пробой, желательно из конденсатора емкостью побольше. Совсем новое качество содержит плазмоид – устойчивое, хоть и не надолго, плазменное образование. Тут уже и до шаровой молнии недалеко, о которой так ничего толком и неизвестно. Это в газах. А как прекрасен канал разряда в твердом теле! Особенно если оно прозрачно и отполировано. Действительно, замороженная молния. Про эти разряды уже многое известно, а что же происходит в жидкостях? И здесь есть способы получить видимое глазами свечение, а что же это, если не разряды? Как вообще идет ток через электролиты? В простых условиях по законам Фарадея, а если в сложных? Например, при высоких плотностях тока, в процессе электрохимической размерной обработки? Нет ли и там разрядов, ведь при малых межэлектродных промежутках далеко не все видно? Много идей исторгал наш неугомонный шеф, не все из них выдержали проверку временем, но ведь иначе и не бывает. Достоинно удивления и радости, что среди них оказались настоящие точки роста новых направлений.

В конце 1960-х годов многие лаборатории Института прикладной физики занимались электрическими разрядами ради их применения в самых различных целях. Например, является на преддипломную практику студент, Лазаренко решает направить его в группу, где исследуют разряды в жидкости. Руководитель этой группы не спешит брать «кота в мешке», нужно присмотреться. Тем более что в этой группе только что появился молодой специалист с университетским физическим образованием. Ничего не подозревающего студента отправляют в другую лабораторию, изучать электроискровое легирование в вакууме, то есть тоже исследовать разряды, но в разреженной газовой среде. Сегодня все эти задачи выглядят архаичными, но основы современных исследований были заложены именно тогда. Однако и сегодня изучают разряды с электролитными электродами, например в Казанском государственном техническом университете им. А. Н. Туполева. Обзорные статьи этого направления пестрят ссылками на Б. Р. Лазаренко и его учеников. Нашли использование и разряды в электролитах для плазменной обработки различных волокон в текстильной промышленности. Продолжает развиваться и электрохимико-термическая обработка, одна из ветвей которой выросла из тех самых разрядов в проводящих жидкостях.

Как выделить главное в наследии Б. Р. Лазаренко? Помимо метода, успешно применяемого по всему миру, ведь еще есть статьи и книги, ученики, и что-то другое. Задача нелегкая, но ее можно упростить, сузив рамки. Что же осталось в стране, где он обрел вечный приют? Ответ прост: «Институт прикладной физики». Именно он был его первым директором, и здесь талант организатора сверкал многими гранями.

Задача оказалась не такой простой. Коллектив был весьма разнороден. В республике уже существовали свои научные направления, которые выросли из разных зародышей. И, как положено в природе, они росли не слишком согласованно друг с другом. Но в результате оказались под одной крышей. Легко ли управлять телегой, в которую уже запрягли не только коней и трепетных ланей? Там же могут встретиться и лебеди, и раки, и щуки. Однако же справлялся, да так, что развитие многих направлений оказалось очень успешным и продолжительным.

Прежде всего здесь помогло врожденное уважение к исследователю, неприязнь к командному стилю работы. Тем более что вникать глубоко в специфику каждого направления немислимо. Эпоха энциклопедистов осталась позади. Но средства, площади и прочие сугубо материальные ценности делить нужно. Здесь и сейчас. При этом так, чтобы не ссорить сотрудников, иначе институт погрязнет в конфликтах и работа существенно затормозится, а где-то и остановится. Такие прецеденты случались, но не в этом институте. Борис Романович был способен возвыситься над страстями многих заведующих, которые старались для развития своих направлений, не заботясь о проблемах других.

Директор часто повторял столь свою любимую поговорку: «Мне какой палец ни укуси, всё больно!» Поэтому авторитет Лазаренко был очень высок. Здесь важную роль играли и возраст, и титулы, и жизненный опыт. Но присутствовало и особое дарование, вероятно, врожденное. Вспоминаю, как мастерски Борис Романович отреагировал на горячую, но вряд ли выполнимую просьбу, высказанную в довольно категоричной форме. Сидя в президиуме, он долго и терпеливо слушал говорящего, внимательно, не перебивая, что несколько выходило за рамки сложившегося регламента. Заведующий лабораторией, профессионал-исследователь высшего международного уровня, уже перечислил все аргументы, но, не встречая возражений, увлекся и продолжал углублять тему. Все же настал момент, когда оратор осознал, что нужно остановиться, и сделал это с легкой улыбкой. Тут-то капкан и захлопнулся! Ответ Бориса Романовича был кратким и убойным: «Я рад, что Вы сами улыбаетесь». Инцидент оказался исчерпанным, причем без всяких обид с чьей-либо стороны.

Не так много осталось до полувекowego юбилея журнала «Электронная обработка материалов» – яркого детища Бориса Романовича. Менялись направления, авторы, стили оформления, эпохи и даже государственная принадлежность, а журнал существует! Признаемся, что такое издание действительно является коллективным пропагандистом и агитатором, и не менее того – коллективным организатором! Казалось бы, научно-технический профиль журнала не подходит для политических оценок, но мир во многом един, замечаем мы это или нет. Везде существует пропаганда идей, в том числе научных, следовательно, присутствует и агитация потенциальных потребителей этих идей и конкретных разработок. В итоге формируется некий социум исследователей не только одной области, но и смежных, с которыми возможен разговор на одном языке, что обеспечивает плодотворный обмен идеями и результатами именно на стыке, казалось бы, разных направлений. Эту работу журнал продолжает вполне успешно выполнять.

Другой столь же необходимый вид обмена информацией – научные конференции. И здесь Борис Романович заложил фундамент, на нем много лет возводилось здание. Сегодня конференций проводится много, на мой субъективный взгляд даже слишком много. Созерцая их организацию, слишком часто приходится делать грустный вывод: «Как жаль, что они не прошли школу академика Лазаренко!» Он многим показал, как нужно готовить конференцию, из каких фрагментов состоит эта подготовка, короче говоря, разработал и внедрил технологию этого процесса. Эстафету быстро подхватил его заместитель и преемник – Мирча Кириллович Болога, успешно организовывавший многие научные форумы и научивший этому представителей следующих поколений.

Важной темой, требующей своих исследователей, является история Опытного завода Института прикладной физики. Это тоже крупный след, который оставил Борис Романович в масштабах большой страны. Многие поколения установок продолжают работать в самых разных отраслях. Хочется надеяться, что тщательный анализ их эволюции, включая пути ее ветвления, еще впереди.

В традиции одной из мировых религий есть не лишнее мудрости правило: не возводить долговечные памятники людям сразу же после их смерти. Пусть тело вернется в природу, а место захоронения станет почти незаметным. И лишь по прошествии 25–30 лет, хотя бы через одно поколение, прилично сооружать что-то монументальное. Это значит, человек действительно праведник, его помнят, ценят и уважают. У Бориса Романовича указанный срок превысил 30 лет, его наследие, несомненно, выдержало испытание временем.

Что-то наша память сохраняет, но многое утрачивает. То, что сохранила, не может быть истинным на 100%. Другие люди расскажут о тех же событиях иначе. Именно так рождаются мифы и легенды. Но ценность мифов и легенд не в том, насколько адекватно они описывают реальность. Это ценнейший пласт информации о сокровенных мечтах и чаяниях людей, их представления о добром и ценном. Сегодня очевидно, что как для реальных воспоминаний, так и для восторженных легенд молдавский академик, доктор технических наук, профессор Борис Романович Лазаренко оставил обильный и значительный материал.

П.Н. Белкин,

ученик академика Б. Р. Лазаренко на протяжении 12 лет:

дипломник (1968 г.),

старший лаборант (1969–1972 гг.),

младший научный сотрудник (1972–1979 гг.) ИПФ АН МССР

А.И. Дикусар

ЛИЦОМ К ЛИЦУ – ЛИЦА НЕ УВИДАТЬ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md*

Лицом к лицу – лица не увидеть,
Большое видится на расстоянии...
С. Есенин

Я впервые увидел Бориса Романовича Лазаренко в конце 1970 года, когда после окончания аспирантуры Кишиневского политехнического института стал младшим научным сотрудником Лаборатории электрохимической обработки металлов. Надо сказать, что зачисления в эту лабораторию мне пришлось ждать почти полгода по той простой причине, что штатные единицы были, но в приеме на работу в институт финансовыми органами было наложено вето. Потому, что (как мне рассказали сотрудники, уже поработавшие в лаборатории энное время) кто-то из коллег Бориса Романовича убедил его в возможности выполнения работ (на хоздоговорной основе), для которых в общем-то не было никаких оснований (то есть, проще говоря, “надул” его). Иными словами, мое первое впечатление о Борисе Романовиче – это человек, увлекающийся разными “завиральными” идеями, а посему всякие аферисты могут заморочить ему голову по той только причине, что это может быть “интересно и необычно”.

Поскольку первоначальное научное образование я получил в академической среде, где образом для подражания считали строгий академизм, публикации в ведущих научных журналах и т.д., наличие около БэЭра (институтское прозвище Бориса Романовича) всяких “околонаучных личностей” показалось для меня странным. В дальнейшем я убедился, что это был не более чем частный случай. Но достаточно показательный. “Академизмом” в том, что окружало (и кто окружал) Бориса Романовича, и не пахло. Он, безусловно, был новатором в самом прямом смысле этого слова. Его действительно всегда интересовало все новое, и только новое.

Чего стоит один только факт. Человек, во всем мире признанный как основатель электроэрозионного (электроискрового) метода обработки материалов, оказавшись директором организованного им в Молдавии Института прикладной физики, отнюдь не стал “развивать” этот метод в стенах своего нового института. Да, над проблемами электроискрового упрочнения поверхностей, т.н. “электроискрового легирования” институт, возглавляемый им, и его сотрудники, безусловно, работали, но не над проблемами классической электроискровой обработки, т.н. электроискрового формообразования. Почему? Да потому, что согласно точке зрения Бориса Романовича это уже пройденный этап. Это было “не ново”. И под его руководством в институте начали развиваться, например, методы электрической обработки продуктов растениеводства, управления процессами тепло- и массообмена, процессы в т.н. “электролитной плазме” и др. Не “забывал” он и более традиционные методы электроэрозионной обработки поверхности.

Далеко не все инициативы Бориса Романовича в тот период оказались плодотворными. Но очень многие дали полезные всходы. Например, повышение выхода полезного продукта при электрической обработке биологических объектов и пищевых продуктов – весьма востребованный технологический процесс. Помнится, в период “перестройки”, когда Бориса Романовича уже не было в живых, должен был состояться визит М.С.Горбачева в США. Он предполагал и обсуждение возможностей сотрудничества СССР и США в научно-технической сфере. Тогда во многих американских газетах появились публикации, в которых писалось: “О каком сотрудничестве можно говорить? СССР безнадежно отстал от передовых западных стран (за исключением военно-технической сферы)”. Возражая этому, достаточно распространенному, мнению, газета “Вашингтон пост” приводила примеры передовых технологий, разработанных в СССР, которые являются востребованными и в Америке. И среди них была технология электрической обработки продуктов растениеводства, разработанная под руководством Б.Р.Лазаренко в Институте прикладной физики АН МССР. Но это только один из примеров. Разработанных же технологий – много. И применений тоже.

Большую роль в этом сыграл Опытный завод Института прикладной физики АН МССР (организованный опять же по инициативе Бориса Романовича), на котором не только создавалось оборудование (и внедрялись с его помощью различные технологии), но и разрабатывалось, и изготавлива-

лось различное опытно-экспериментальное оборудование для исследовательских работ, проводимых в институте.

Был Борис Романович и инициатором работ в области электрохимической размерной обработки, специфического процесса прикладной электрохимии, осуществляемого при очень высоких скоростях (высоких плотностях тока) и при малых межэлектродных зазорах. С точки зрения классической электрохимии в условиях экстремально больших значений отклонения от состояния термодинамического равновесия. Надо сказать, что это направление исследований было действительно принципиально новым (с электрохимической точки зрения).

Но отношение Бориса Романовича к этому процессу было специфическим. С одной стороны, ему важно было ответить на вопрос: имеются какие-либо принципиальные особенности электрохимических процессов, протекающих в столь экстремальных условиях. Помню, в 1974 году я участвовал в работе V Всесоюзного совещания по электрохимии, проходившего в Москве под председательством акад. А.Н.Фрумкина (крупнейшего электрохимика своего времени; его имя сейчас носит Институт физической химии и электрохимии Российской академии наук, Международное электрохимическое общество присудило медаль имени А.Н. Фрумкина за крупнейшие достижения в электрохимии, полученные в течение всей своей жизни). На конференции я общался со многими коллегами-электрохимиками и некоторые из них, узнав, что я из Молдавии “от Лазаренко”, просили передать ему привет. В частности, с такой просьбой ко мне обратился директор Института источников тока (г.Москва) проф. Н.С. Лидоренко. Встретив Бориса Романовича, я рассказал, откуда вернулся, передал привет от Лидоренко. Лазаренко заинтересовался и сразу же спросил: “А было ли там что-то по электрохимии больших мощностей?” И когда я рассказал, какие доклады хоть частично имели отношение к этой проблеме, с досадой махнул рукой: “Опять Фрумкин со своими каплями...” Этот эпизод наглядно подтверждает, с одной стороны, интерес БЭЭра к этой проблеме, а с другой – его убежденность, что электрохимики (даже в лице такого выдающегося их лидера каким, безусловно, в глазах Бориса Романовича был Александр Наумович Фрумкин) мало что делают в этом направлении, а занимаются какими-то, с его точки зрения, мелочами.

Специфичность же отношения Бориса Романовича к этой проблеме заключалась в том, что, по его мнению, в основе электрохимической размерной обработки, осуществляемой в столь экстремальных условиях, лежат вовсе не электрохимические процессы, а электроэрозионные. И ему, естественно, хотелось получить подтверждение этой точки зрения. Но он был хорошим не только исследователем, но и организатором. Поэтому пригласил возглавить электрохимическое направление исследований института акад. Ю.Н.Петрова, известного специалиста в области технической электрохимии, а именно гальванических процессов ремонта и восстановления деталей машин. То есть Ю.Н. Петров был электрохимиком-прикладником, а среди электрохимиков (и не только прикладников, но и специалистов в области теоретической электрохимии), конечно же, никто не разделял точку зрения Лазаренко по рассматриваемой проблеме.

Но, принимая во внимание мнение электрохимиков, Борис Романович имел на этот счет мнение собственное. И в этот период в журнале, основанном Борисом Романовичем (“Электронная обработка материалов”), появился ряд его статей, в которых БЭЭр, указывая на некоторые особенности электрохимических процессов, например образование питтингов, трактовал их в качестве доказательств неэлектрохимической природы электрохимической размерной обработки. Этой же теме был посвящен его доклад на Международной конференции по электрической обработке материалов в Берне (в 1974 году), куда он был приглашен в качестве одного из основателей названной группы методов обработки.

Здесь необходимо отметить, что авторитет Бориса Романовича в мире был настолько велик, что из уважения к основателям метода электроискровой обработки супругам Лазаренко (а сейчас этот метод по существу является как бы прародителем целого ряда других нетрадиционных (физико-химических) методов обработки материалов) все международные конференции проводились поочередно в социалистических (странах Восточного блока) и западных странах.

После возвращения Борис Романович сделал краткое сообщение об итогах конференции на Ученом совете института, а затем инициировал более подробное обсуждение на объединенном семинаре ряда лабораторий, имеющих отношение к проблемам, которые рассматривались в Берне. Будучи электрохимиком, я уже кое-что сделал в области исследования электрохимических процессов, протекающих при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия. Поэтому выступил с критикой взглядов БЭЭра на этом семинаре. Но ссылаясь в основном не на свои работы, а на работы других авторов, которые, как мне казалось, исчерпывающим образом доказывают ошибоч-

ность точки зрения академика. После моего выступления Борис Романович сказал: “Молодой человек, Вы никогда не сделаете открытий...” И добавил: “Вы слишком много читаете”.

С тех пор прошло около 40 лет, но я очень часто вспоминаю этот эпизод, который, как я сейчас понимаю, очень многое объясняет и в смысле человеческих отношений в науке и в смысле отношения к самой науке. Ведь после моего достаточно резкого выступления на семинаре не последовало никаких “оргвыводов” со стороны директора. Иногда только, когда речь заходила обо мне, Борис Романович говорил: “А, это тот Дикусар, который все знает...” А с другой стороны, слова мэтра, обращенные к молодому научному сотруднику, можно трактовать и так: “Да что Вы оглядываетесь на кого-то? Будьте смелее! Смелость города берет!” И в этом была суть отношения к науке Бориса Романовича. Да, он ошибался, и не раз, но он не боялся совершать ошибки. Иногда даже ошибочные работы значат для науки гораздо больше, чем правильные. Поскольку они инициируют ряд исследований, благодаря которым в итоге проблема разрешается.

Но надо сказать, что Лазаренко уже в то время относился к категории таких людей в науке, которым не стыдно совершить ошибку. Уже тогда было ясно, что сделал Борис Романович (не побоюсь этого слова) для развития мировой цивилизации. Вся история развития цивилизации в той или иной степени связана с развитием соответствующих технологий (паровая машина, доменный процесс, книгопечатание и т.д.). Принципиально новый метод обработки материалов, открытый супругами Лазаренко, стоит в ряду таких технологий, если не в первом, то сразу за ним.

Борис Романович в той или иной степени это осознавал. А для нас, молодых, он был уважаемым, конечно, человеком, но одним из нас, только более заслуженным и... немного со странностями. Одним словом: “Лицом к лицу – лица не увидать”. И чем дальше мы, живущие сейчас, удаляемся от тех дней, когда работали вместе с Борисом Романовичем, тем в большей степени понимаем его значение не только в нашей жизни, но и для цивилизации в целом. Подумать только, в настоящее время только в одном Китае выпускается 40 тыс. единиц (!) электроэрозионного оборудования ежегодно. И только в Поднебесной 200 фирм выпускают электроэрозионное оборудование. А сколько их во всем мире!

В свое время П.Л. Капица сравнил развитие науки с вооруженным захватом дома. Есть как минимум два рода вооруженных действий при таком захвате. Первый – выход на новый этаж. Это задача чрезвычайно сложная, и далеко не все способны ее выполнить. Она для отчаянно смелых, новаторов (применительно к науке). Второй – эту же важную задачу захват комнат на этаже. Ее можно доверить большому количеству солдат (исследователей). Совершенно очевидно, что Борис Романович принадлежал к первой группе воинов-исследователей.

Очень важно оценить значение Бориса Романовича для Молдавии. Он приехал сюда в уже зрелом возрасте (ему было за пятьдесят), но достаточно активным исследователем. Лауреат Сталинской (сейчас - Государственной) премии, за его плечами была работа советником Правительства Китая по науке. Академик только что организованной Академии наук Молдавской ССР. Директор института. Но... Всего второй доктор технических наук во всей республике (первым был Юрий Николаевич Петров, приехавший в Молдавию двумя годами ранее, в 1959-м). Практически полное отсутствие не только опытно-экспериментальной базы, но и специалистов (Технический университет Молдовы открыли только в 1964 году). И все надо создавать заново. Но это было новое! А к новому Борис Романович всегда испытывал особый интерес. Что делает Б. Р. Лазаренко на новом для себя месте? После того как возглавил в 1964 году только что созданный Институт прикладной физики АН МССР, он: 1) начинает готовить специалистов (читает спецкурс специальной группе Кишиневского политехнического института, из которой вышли такие специалисты в области электрической обработки материалов, как А.Рыбалко, А.Михайлов, А.Парамонов, И.Гроза, В.Чебану и др., составившие ядро молодых сотрудников Бориса Романовича); 2) организует Опытный завод института, который начинает выпуск различного оборудования для разрабатываемых (прежде всего под руководством самого Бориса Романовича) технологий (установки для электрической обработки растительного сырья, электроэрозионного нанесения покрытий, электрохимико-термической обработки и др.); 3) создает и возглавляет (становится главным редактором) научно-технический журнал “Электронная обработка материалов”, который не только сразу же стал одним из ведущих журналов Советского Союза в этой области науки, но и начинает переводиться на английский язык в США под названием “Applied Electrical Phenomena”. Впоследствии журнал переводился в США под названием “Soviet Surface Engineering and Applied Electrochemistry”, а в настоящее время его английский вариант публикуется издательством Springer под названием “Surface Engineering and Applied Electrochemistry”, и под этим же названием он выставляется в Интернете.

И все это в республике, в которой до 1946 года не было не только науки, но и практически отсутствовало университетское высшее образование.

Девять лет совместной работы с Борисом Романовичем в Институте прикладной физики. И я часто вспоминаю его, кажется, ненароком брошенные фразы, оказавшимися лично для меня очень важными в моей научной работе. “А, знаешь, почему институт так резко рванул?” (речь шла о достигнутых и очевидных к тому времени успехах ИПФ). Потому что в момент организации его мы все ключевые позиции доверили молодым”. “То, что называется Институтом прикладной физики, представляет собой следующее...” (и далее идет разбор достижений и недостатков в работе института) – первая фраза директора ИПФ на общем его собрании, посвященном задачам его сотрудников в свете решений очередного съезда КПСС, ни одного слова про съезд и достижения советского народа). “Можно придти в нуль-нуль, уйти в нуль-нуль и сделать нуль-нуль” (речь шла о необходимости строгого контроля пребывания сотрудников на рабочих местах). Но я вспоминаю об этом сейчас. А тогда многое для меня было почти как само собой разумеющееся. И Борис Романович был для меня директором, старшим коллегой со всеми его достоинствами и недостатками.

Есть одно очень интересное определение академика А.Б. Мигдала, которое звучит так: “Талант – это попадание в цель, а гений – это попадание в цель, когда цели никто не видит”. Мне кажется, что Борис Романович соответствовал этому определению гения.

О.К. Ильяшенко, Г. А. Конунова

ШТРИХИ К ПОРТРЕТУ АКАДЕМИКА БОРИСА РОМАНОВИЧА ЛАЗАРЕНКО

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, iliasenco@phys.asm.md*

Штрихи к портрету (в связи со 100-летием со дня рождения) академика Бориса Романовича Лазаренко – первого директора Института прикладной физики, вице-президента Академии наук Молдовы, изобретателя, физика-экспериментатора, организатора науки представляют собой “мозаику” на основе материалов, опубликованных в разные годы, в разных странах. Временная ось – с 1910 года по наши дни, пространственная – от Аляски до Шанхая. Представляется уместным отобразить: первые шаги в жизни и науке; историю изобретения (на уровне открытия) электроискрового способа обработки металлов; работу за рубежом; молдавский период жизни и деятельности.

В заключение приводятся высказывания Бориса Романовича о науке, труде ученых, а в разделе «Знаете ли вы, что...» – некоторые дополнительные сведения о личности Б.Р. Лазаренко и о воплощении его идей в разных странах.

Первые шаги в жизни и в науке

Борис Романович Лазаренко родился в Москве 11 ноября (29 октября по старому стилю) 1910 г.

Из воспоминаний Марии Романовны Лазаренко [1].

Из нас, детей, Борис был самым младшим. Младшие, как это почти всегда бывает, становятся общими любимцами. Однако в нашей семье, мне кажется, не возраст брата играл свою роль: он рос на удивление живым, общительным, добрым. Я говорю – на удивление, ибо детство наше, а особенно его детские годы, пришлось на очень трудную для семьи пору. После тяжелой болезни отца на войну 1914 года не призвали. Работал он в локомотивном депо счетным работником, зарплата была крохотная, едва сводили концы с концами.

Борис, хотя и был всегда голодный, бодрости не терял. Любил с отцом петь, особенно украинские песни. Голос у него был звонкий, чистый. Отец не раз говорил нашей маме:

– Учи, Мария, музыке сына. Чует мое сердце – быть ему певцом.

Слух у него действительно был поразительный... Меня всегда удивляло в брате его обостренное чувство справедливости. Он смело кидался на защиту своих товарищей невзирая на то, что обидчик порой был на голову выше ростом, старше, сильнее. Учился брат хорошо. Он был очень способный мальчик, учителя говорили о его смысленности.

Начало пути по «научному бездорожью»

Свою научную деятельность Б.Р. Лазаренко начал в конце 30-х годов во Всесоюзном институте электротехнической промышленности.

В календаре, опубликованном в Москве в 1947 году [6] как подарочный энциклопедический справочник (поэтому на английском языке и в небольшом количестве экземпляров), написано, что дружба Н.И. и Б.Р. Лазаренко началась ещё в школе. Уже тогда у них появились общие интересы. Затем, какое-то время, они не виделись, но вновь свела их судьба на химическом факультете МГУ, где они оказались в одной группе. После окончания с отличием университета в 1935-м они были приняты на работу во Всесоюзный институт электротехнической промышленности. Судьба. Осенью 1936-го они поженились.

Б.Р. Лазаренко начал работать в группе В.В. Усова, занимавшейся проблемами износостойкости электрических контактов малой и средней мощности. Борис Романович считал Усова незауряд-

ной личностью. По словам Н.И. Лазаренко [1], его привлекало то, что Усов умеет зажечь человека и поддерживать в нём огонь искателя, и тот, кто осознанно выбрал дорогу в науку, найдёт у него и взаимопонимание, и поддержку. Именно Владимир Васильевич Усов подвел его к той самой черте, после которой начинается «научное бездорожье».

Основа для диссертации создавалась постепенно. На рабочем столе росла стопка тетрадей, исписанных торопливым неровным почерком, колонками цифр, таблицами. Так было положено начало следующей ступени, следующего цикла. Был исследован ряд сплавов и сред. Теперь нужно было своими глазами увидеть процесс на поверхности электродов. Понять, что же в действительности происходит? Какой шлейф оставляет пламя маленькой молнии?

Как-то приехав вечером домой и наскоро поужинав, Борис Романович сел за стол.

– Я поработаю немного. – И, кивнув на стопку тетрадей, аккуратно лежавших на полке, добавил: Ты, наверное, права, Наташа. Пора браться за серьезный анализ. Материалов — гора.

Взял чистый лист и размашисто написал: «Диссертация Б.Р. Лазаренко. Тема...» И отложил перо:

Сразу же – первое затруднение.

В чем? – не поняла Наташа.

Мы не только еще не познали сути процесса, но и не знаем, как процесс назвать. И, подумав, вывел тему: «Инверсия электрической эрозии металлов и методы борьбы с разрушением контактов». Потом взял чистый лист и принялся писать предисловие:

«Внедрение методов автоматического и телемеханического управления почти во все области науки и техники растёт с каждым днем. В соответствии с этим управление электрическими сетями с помощью различных реле приобретает исключительно большое значение. К реле – основному исполнительному механизму большинства автоматически управляемых систем предъявляются все более жесткие и весьма многообразные требования.

Однако при ознакомлении с данным вопросом выясняется, что, несмотря на столетнее существование реле (первое реле изобретено Уитсоном в 1839 г.), литература, в которой был бы систематизирован материал о реле, и особенно о работе контактной части, представлена исключительно бедно.

Это объясняется тем, что, во-первых, данная область развивается настолько быстро и многогранно, что в настоящее время чрезвычайно затруднительно дать исчерпывающее руководство, и, во-вторых, контактная часть реле, являясь наиболее уязвимым местом любой релейной системы, оказывается практически не изученной... Физические принципы таких выключателей мало известны и их нельзя найти в учебниках, несмотря на то, что они являются элементарными приборами в электротехнике. Монографии, посвященные изучению работы контактов, крайне немногочисленны, в выводах противоречивы и в своей массе не дают четкого ответа на вопросы, что нужно предпринять для обеспечения длительной и надежной работы контактных систем.

Настоящим исследованием я надеюсь хотя бы частично восполнить этот крупный пробел в изучении работы контактов.

Я надеюсь, что произведенные в данной работе измерения дадут практику хорошие основания для проведения правильного расчета контактной системы, а теоретик, используя полученные мною обобщения, также сможет найти ряд интересующих его зависимостей».

Поставил точку и добавил: «Ноябрь, 1938 год». [1]

...Владимир Васильевич Усов следил за работой своего подопечного. Чутье врожденного исследователя подсказывало: Лазаренко на верном пути. Работа шла по выработанному плану, эксперимент следовал за экспериментом. И после каждого наступала очередная пора обчетов и анализов, детального осмысления полученного материала. Несомненно, это было следствием одаренности молодого человека, его влюбленности в свое дело. Профессор Усов часто наблюдал его в деле, и его поражала откровенная радость, которую Борис Романович испытывал при работе. Бесспорно, способный исследователь, он отдавал себя любимому делу. Понятия ограниченности рабочего дня для него не существовало. И, видимо, правомерно, что в короткий срок в работе над темой он добился замечательных результатов. В ту пору он завершил целую серию весьма интересных и оригинальных экспериментов, и в лаборатории поговаривали, что молодой Лазаренко днями удивит научный мир.

В конце 1938 года в трудах Всесоюзного электротехнического института вышла в свет первая систематизированная работа молодого ученого – «Исследование переноса и коррозии металла под действием электрических разрядов на разрывных контактах».

Изложив цели и существо исследований, он показал полученные результаты и сделал четкие обобщения, привлёкшие внимание многих ученых.

Первое. Электрическая эрозия – неотъемлемое свойство любых токопроводящих материалов, другими словами, нет и не может быть антиэрозионных токопроводящих материалов.

Второе. Каждой форме самостоятельного электрического разряда соответствует присущая ей полярность эрозии электродов. (*Именно этот постулат определил в дальнейшем техническую направленность идеи Б. Р. Лазаренко.)

Третье. Искровая форма электрического разряда сопровождается убылью анода.

Четвертое. Величина и знак электрической эрозии при прочих равных условиях определяются: химическим составом материала электродов; химическим состоянием и материалом среды, окружающей электроды; величиной и соотношением параметров электрической схемы, которую коммутируют электроды.

Пятое. Переход искровой формы электрического разряда в дуговую (и обратно) сопровождается инверсией электрической эрозии [1].

Изобретение (на уровне открытия) электроискрового способа обработки металлов

Сегодня иногда спорят о том, какой термин правильный: *электроискровой* или *электроэрозионный* метод обработки? Сами авторы – Б.Р. и Н.И. Лазаренко называли этот электрофизический метод обработки *электроискровым*. Создатель первого в мире проволочно-вырезного станка (1954 г.) Борис Иванович Ставицкий, ученик Лазаренко, во всех своих работах использует термины "электроискровая" и "электроискровой" применительно как к технологии, так и процессу и методу обработки. Термин "электроэрозия" применительно к этой технологии появился в 50-х годах. (Б.И. Ставицкий, главный конструктор электроискрового оборудования электронной промышленности, более 50 лет посвятивший этому направлению науки и техники. Его статьи из серии «История электроискровой обработки материалов» доступны в журнале «Электронная обработка материалов» за 2010 г., а также в электронном виде [11]).

С эрозией контактов долго и безуспешно пытались бороться ученые и инженеры многих стран. Успешными оказались эксперименты советских исследователей Б. Р. и Н. И. Лазаренко, которые первыми догадались, что «вредное явление» – эрозию контактов – можно заставить приносить пользу.

Они ждали, добивались этого, это было их целью. Но в тот день, когда все произошло, они оказались не в состоянии ни оценить по-настоящему свершившееся, ни тем более заглянуть в будущее, реально представив последствия своего открытия.

Это случилось в Свердловске 3 апреля 1943 года. В 1943-м Б.Р. и Н.И. Лазаренко подали заявку на оформление авторского свидетельства на изобретение электроискрового способа обработки металлов. В 1946 году им была присуждена Сталинская премия (с 1961-го – Государственная премия СССР 2-й степени).

«Основная цель изобретения,— говорилось в описании к авторскому свидетельству,— создать способ обработки металлов, сплавов и других токопроводящих материалов, дающий возможность обрабатывать не только металлы и сплавы, обрабатываемые в настоящее время резанием, но также металлы и сплавы любой твердости и любых физических и химических свойств.

Задачей изобретения также является создание универсального способа обработки металлов...» [1–3]

Тогда, в 1943-м, в руках ученого был только интересный факт, явление, еще не до конца осмысленное, полностью не осознанное. И присутствовало страстное желание поставить это явление на службу делу, использовать его во имя интересов страны. Суровое военное время требовало и мыслить, и действовать вне рамок традиционных схем [2, 3].

В один из дней августа 1943 г., в разгар Курской битвы, Б.Р. Лазаренко решил удивить ремонтников и спросил: «Хотите, палкой проткну броню?» Дело в том, что тогда основным способом ремонта военной техники в полевых условиях была сварка, которой в совершенстве владели на ее родине. Ребята подумали, что их разыгрывают. А Борис Романович оглядел обугленные кусты и деревья, нашел подходящий обгоревший сук, отломав, зажал его в щипцах токоподводящей шины сварочного трансформатора. Затем, подав напряжение на «угольный электрод» и на броню танка,

проткнул ее насквозь своим «оружием». Никакой фокусник не смог бы добиться того эффекта, какой был среди изумленных ремонтников с застывшими, постепенно сползающими с лиц улыбками, – куда там финальной сцене «Ревизора»....Чего только ни перепробовали супруги Лазаренко, работая над созданием надежных релейных контактов: разнообразные материалы, вакуум, жидкие и вязкие среды, твердые и сверхтвердые сплавы – безрезультатно. Ничто не могло предотвратить измельчение металла в порошок! Ничто не помогало. Но и отрицательный результат для настойчивого исследователя тоже поучителен. Работа пошла в другом направлении. Б.Р. и Н.И. Лазаренко, продолжая извлекать «пользу из вреда», решили ускорить процесс разрушения самих электродов. И они добились поставленной цели [2, 7]. В 1943 году Б.Р. и Н.И. Лазаренко подали заявку на изобретение нового способа обработки материалов.

Об исключительной важности нового способа, закрепленного авторским свидетельством № 70010, говорит тот факт, что 18 июня 1946 года приоритет Советского Союза в изобретении электроискрового способа обработки материалов был подтвержден Францией, 14 июля — Швейцарией, 23 августа — Соединенными Штатами Америки, 25 сентября — Англией, 1 ноября — Швецией.

Изобретение советских ученых Б. Р. и Н. И. Лазаренко стало достоянием человечества. В металлообработке наступила новая эпоха, принципиально отличная от прежней. Все это произошло в конце 40-х – начале 50-х годов [2–5].

Работа за рубежом. Советник по науке в Китайской Народной Республике

1955 год. Москва. Академия наук СССР.

А.В. Топчиев (*Александр Васильевич Топчиев – в то время главный ученый секретарь Президиума АН СССР*) был в кабинете один:

– Извините, Борис Романович, что ставлю вас, как говорится, перед фактом, но все решилось чрезвычайно оперативно. Словом, вам предстоит отправиться в Пекин. И протянул Лазаренко подготовленное распоряжение: «Командировать 16 ноября 1955 г. в Китайскую Народную Республику для работы советником при президенте АН КНР доктора технических наук, профессора Лазаренко Б. Р. – заместителя академика-секретаря Отделения технических наук АН СССР. Установить срок пребывания проф. Лазаренко Б. Р. в КНР – 1 год. Расходы по командировке отнести... Обязать г. Хмельницкого А. П. оказывать проф. Лазаренко Б. Р. научную помощь в период нахождения его в КНР».

В Китае круг обязанностей Б. Р. Лазаренко был очерчен довольно четко: всемерно помогать в разработке детального плана развития науки, ознакомить местную инженерно-техническую общественность с возможностями электроискровой техники, оказать содействие во внедрении новшества в производство, обеспечить связь с Академией наук СССР, решать текущие вопросы, связанные с командировками в Китай советских ученых.

Нельзя сказать, что его рабочий день здесь был столь же плотным, как в Москве. Очень много времени уходило на бесплодные, по его мнению, причем пространные беседы, на всевозможные встречи, приемы. Он понимал, что все это, вероятно, тоже надо. Однако его деятельная натура против такого рабочего ритма внутренне постоянно протестовала. Хорошо, что он взял с собой необходимые материалы и по вечерам, оставшись в гостинице один, садился за работу над рукописью будущей книги...

Из письма Б. Р. Лазаренко — Н. И. Лазаренко

«...Мне очень нравится народ, среди которого я сейчас живу. Отчужденности не чувствую. Непривычность внешней обстановки как бы растворяется атмосферой дружелюбия и внимания.

Из письма Б. Р. Лазаренко — Б. Н. Золотых

(Профессор, д.т.н. Борис Никифорович Золотых – один из соратников и последователей Б.Р., заслуженный деятель науки и техники РСФСР, за творческий вклад в ракетно-космическую технику решением Бюро Президиума Федерации космонавтики награжден медалями им. М.В. Келдыша, Ю.А. Гагарина, В.П. Глушко. – Прим. составителей).

«...Рад был вашему обстоятельному письму, словно бы побывал в лаборатории, окунулся в ее радости и заботы. Думаю, что следует настойчиво пропагандировать идею переоборудования обычных металлорежущих станков в электроискровые. Ведь наши работы показали, что любой завод может справиться с этой задачей. Кстати, и это надо подчеркнуть непременно, после переоборудования станок изнашивается даже меньше, чем прежде, – ведь при обработке искровой больших усилий не требуется...

Но делать это, повторяю, необходимо. Не следует питать иллюзий насчет масштабности распространения метода. В этом отношении нам всем предстоит еще очень много работать» [1].

В феврале 1958 года Борис Романович Лазаренко наконец-то получил извещение о том, что он по истечении срока командировки отзывается в Москву.

На другой день газета «Женьминь жибао» опубликовала сообщение агентства Синьхуа:

«Советник президента Академии наук Китая профессор Лазаренко в течение двух лет с честью выполнял свое задание.

Вечером 11 февраля президент Го Мо-жо устроил прощальный банкет и вручил от имени Чжоу Энь-Лая благодарственный диплом и медаль Общества китайско-советской дружбы».

Вечером он вернулся в отель. На столе рядом с букетом чайных роз его ждало письмо:

«Дорогой Лазаренко!

Несмотря на то, что Вы работали только два года, Ваша помощь нашей стране и дружба между нами шагнула далеко за пределы этого временного отрезка. Эти годы навсегда останутся в нашей памяти.

Желаю Вам, Вашей супруге и Алеше доброго здоровья и счастья.

Ваш друг ЧЖАН ЦЗИН-ФУ»

Пройдут годы, ученые Китая добьются немалых результатов во многих областях науки. И в этом, наверное, немалая заслуга советских ученых, бескорыстно помогавших своим китайским коллегам в организации и становлении науки. Среди них был и Борис Романович Лазаренко [1].

Молдавский период

Дальнейшая научная и организаторская деятельность Б.Р. Лазаренко связана с Молдовой (*в статье используется как прежнее название республики – Молдавия, так и современное – Молдова*).

...В пятницу он пришел домой необычно поздно. Наталия Иоасафовна, забеспокоившись, даже несколько раз звонила в лабораторию. Но телефон молчал. А он неспешно вышагивал вдоль Котельнической набережной, подолгу стоял на мосту, глядя на отражающиеся в воде огни, и думал о разговоре с председателем президиума Молдавского филиала Академии наук СССР Якимом Сергеевичем Гросулом.

– Борис Романович, – сказал Гросул. – У нас к Вам совершенно конкретное предложение. Вы, разумеется, знаете, что в республике создается Академия наук. Сейчас мы работаем над ее организационной структурой. Имеем в виду создать и такой институт, как энергетики и автоматики. Более того, именно на этот институт мы возлагаем особые надежды, связанные с тенденциями в развитии народного хозяйства Молдавии. Но мы понимаем и другое: наши надежды станут реальны, если у этого института будет лидер.

Он прошелся по кабинету, взял со стола оттиск какой-то статьи и положил его перед Лазаренко.

– Я читал не только эту Вашу работу. Я гуманитарий, однако Ваши идеи мне представляются весьма привлекательными. Кроме того, и это также весьма важно, нам нужен лидер, имеющий опыт организатора. Здесь, в Президиуме, в этом смысле Вас аттестуют очень высоко...

Беседа затянулась. Они не заметили, что за окном ступились сумерки. И, глянув на часы, Яким Сергеевич улыбнулся:

– Этак и на самолет можно опоздать.

Они распрощались тепло, по-дружески, словно были знакомы давным-давно...

Понимая логику мужа, Наталия Иоасафовна тем не менее его решение не могла принять.

– Мне все-таки кажется, что следует еще побороться.

– За что? За наш метод? Или за существование лаборатории? За метод бороться уже не надо, он дорогу себе пробил. Посев дал всходы, и они, я убежден, будут прекрасно развиваться. Значит — за лабораторию? Но стоит ли тратить на это силы, если ее судьба в принципе предрешена? Тот, кто заинтересован в этом, поступит до банальности просто. Под предлогом концентрации сил ее просто вольют в состав... В состав чего — не знаю, когда и на каких правах — не представляю. Но знаю одно: я лишусь поля деятельности, простора для поиска. Как быть в таком случае с нашими замыслами? Пожертвовать наукой во имя всей этой возни?

Он тяжело прошелся по комнате и остановился, глядя в глаза жены.

– Это трудный выбор, но я вынужден сделать его во имя дела [1].

2 августа 1961 года – дата торжественного открытия республиканской Академии наук. Зал Молдавского музыкально-драматического театра имени А. С. Пушкина был заполнен до отказа. Произошло событие, сыгравшее значительную роль в развитии республики.

Так для Бориса Романовича Лазаренко начался новый и очень яркий этап его жизни, о котором много лет спустя он писал: «Здесь, в Молдавии, меня больше всего привлекает научная молодежь. Люди, поистине жаждущие знаний, преданные своему делу, с поразительным упорством одолеваящие крутые ступени науки, – они действительно заслуживали того, чтобы отдать им без остатка все свои знания, весь свой опыт, все, что честный ученый обязан оставить людям». Именно здесь были теоретически разработаны и воплотились в конкретные установки многие из новых идей. Не случайно ведь Молдавию называют родиной новых областей применения электричества...» [1].

В новый коллектив, в новую для себя среду Борис Романович Лазаренко вошел как-то очень органично и удивительно легко. Так, в начале 60-х годов XX века, уже и в Кишиневе начала формироваться научная школа Лазаренко, требующая от своих учеников полной самоотдачи и преданности идее, необычайного трудолюбия, научной честности и духа коллективизма. Существенную роль в этом сыграли личностные качества Б.Р. Лазаренко, его необычайная общительность, открытость людям, искренность и прямота. Он был человеком твердых принципов и убеждений, весьма волевой по своей натуре и в то же время подкупал демократизмом, добротой. Он не навязывал своих позиций в научном споре, главным его оружием был аргумент. И если эти позиции расходились и если его оппонентом становился не только признанный ученый, но и молодой, делающий первые шаги в науке сотрудник, он никогда не позволял себе оказывать давление, опираясь на авторитет [1–3]. Борис Романович, по воспоминаниям тех, кто работал в те годы в Институте прикладной физики, был человеком широкой души, не терпел никакой формалистики и в своем кабинете часто не стеснялся попросить разъяснить ему новинки физической науки. Его многочисленные идеи по использованию электрической энергии в народном хозяйстве Молдовы, в большинстве своем, оказались плодотворными [5, 8].

С президентом Академии наук Молдавии Якимом Сергеевичем Гросулом Лазаренко встречался теперь довольно часто — на заседаниях президиума, на деловых совещаниях. Нередко президент и сам приезжал в институт, заходил к нему в лабораторию. Ученый понимал, что от него ждут развернутого плана деятельности института на ближайшую и отдаленную перспективу, потому что от направлений исследований института во многом зависело развитие новых для республики отраслей промышленности. Однако с этим Лазаренко не спешил. Хотелось поближе узнать людей, выявить их склонности, научные интересы... В результате основой программы стали новые применения электричества. «В процессе работы, – писал Б.Р. Лазаренко позже в одной из своих статей – постепенно формировалась мысль, что от электричества взято далеко не все, что оно обладает еще многими возможностями, основанными на использовании более глубоких, еще неизвестных его свойств...»

Разве нельзя, к примеру, использовать электрические разряды в газах для придания поверхностям необходимых физико-химических свойств? Разве нельзя по-настоящему масштабно поставить на службу технике электроискровой способ легирования, способный существенно увеличить долговечность и надежность самых различных машин и аппаратов? Разве нереально с помощью того же легирования значительно уменьшить расход драгоценных материалов, что в свою очередь сулило огромнейшую экономию?

А электрическая флотация? Ведь с ее помощью можно существенно улучшить технологический процесс обогащения полезных ископаемых, добиться более полного извлечения ценнейших компонентов. А та же флотация применительно к решению проблемы из проблем – очистки сточных вод? Несомненно, что она способна решать многие задачи, которые пока остаются без ответа [1, 2, 4].

Или же – электричество и органические материалы. Огромнейший интерес эта сфера может представлять для биологов, химиков, генетиков, микробиологов...

Еще с двумя идеями он тесно связывал реальность своей программы. Институту было необходимо опытное производство, свой хотя бы небольшой завод с конструкторским бюро. Идея создания опытного завода отнюдь не у всех находила поддержку. «Не дело это академии, – говорили одни. – Опытное производство целесообразней иметь прикладным институтам. Бюджет академии не столь уж велик, чтобы расплывать средства». «Да и функции такого завода не совсем ясны», – неопределенно замечали другие.

Лазаренко отстаивал свою позицию со свойственной ему убежденностью:

– Функции совершенно ясны. Во-первых, создавать уникальные научные приборы, которых не выпускают ни в стране, ни за рубежом. Такая техническая база исследователям нужна как воздух. Во-вторых, завод будет выпускать опытно-промышленные образцы задуманных учеными разработок. При этом на последней стадии исследований ученые и конструкторы смогут работать бок о бок. Словом, если серьезно хотим решать проблему внедрения, упрочнения связей с производством, нам необходимо звено, посредством которого такие связи могут стать реальностью. Более того, я убежден, что в будущем при академиях непременно сложатся какие-то научно-инженерные комплексы. К этому нас вынудит сама жизнь. Вскоре было вынесено решение: «Принять предложение Академии наук МССР об организации в 1963 году при Институте электрофизических проблем Опытного завода со специализированным конструкторским бюро», что и было сделано [1, 3, 4].

Борис Романович в ту пору практически не знал выходных.

Рабочий день теперь делился строго на три части: утром – в директорском кабинете, днем – три часа на Опытном заводе и в СКБ, затем – работа в лаборатории.

Здесь, в Молдавии, круг его научных интересов, связанных с изысканиями новых областей применения электричества, стал значительно шире.

«...Жизнь заставила, – писал он позже в одной из своих статей, — пересмотреть отношение к электричеству во всех областях применения этого вида энергии, включая и биологические объекты. Практическим выходом одного из новых направлений исследований стали метод электростратификации виноградных прививок и установка для его осуществления — «ЭФИ-14 м».

– Вот наша установка, – не без гордости говорил он. Возможности установки, ее производительность – 100–150 тысяч прививок за сезон.

В тот год первую партию установок успели выпустить как раз к сезону. Пятьдесят установок обеспечили прививку пяти миллионов черенков.

А в СКБ и в цехе Опытного завода параллельно шла работа над первой установкой электроискрового легирования для упрочнения деталей машин...

Б. Р. Лазаренко – Н. И. Лазаренко

«...Ты спрашиваешь, какие идеи вынашиваем мы сегодня. Отвечу. И приготовься к самому неожиданному: идеи электрической защиты растений от насекомых-вредителей. Для Молдавии, с ее садами, это архиважно, ибо наш метод в какой-то мере позволит снизить нагрузку ядохимикатов, которые пока, к сожалению, вносятся в неоправданно больших количествах. Способ, собственно, уже определен. Основан он на свойстве отдельных областей электромагнитного спектра управлять ориентацией насекомых в пространстве и принудительно заставлять их лететь на излучатель колебаний, где они и уничтожаются» [1].

Нужен был и свой журнал или бюллетень, словом, какое-то периодическое специализированное издание, который мог бы объединить все научные силы страны, работающие в областях электроискровой обработки металлов и новых применений электричества.

В один из дней, вернувшись в Кишинев, Лазаренко был безмерно рад звонку президента АН.

– Вопрос с выпуском журнала, – сказал Яким Сергеевич Гросул, – в принципе решен положительно. Дело теперь за вами.

Ко всем, уже ставшим обыденными текущим заботам, связанным с делами в институте, в лаборатории, на Опытном заводе и в СКБ, теперь прибавились заботы издательские. Состав редколлегии, впрочем, был уже определен. Главный редактор – Б. Р. Лазаренко, заместитель М. К. Болога, члены редколлегии — доктора технических наук А. Я. Артамонов, С. С. Четвериков, член-корреспондент Академии наук МССР Ю. Н. Петров, доктор биологических наук А. А. Шахов.

Рассчитывая на положительное решение вопроса, они разослали информационные письма. И не просто получили заявки на будущие публикации, но от многих – даже статьи. Оригинальные материалы прислали ученые Москвы, Ленинграда, Минска. Очень оперативно откликнулся из Братиславы Индржик Станек, прислав весьма интересную статью о проблемах электрохимических способов шлифования металлокерамических сплавов. (*И. Станек – первый зарубежный ученик Лазаренко. Серьезный исследователь, талантливый инженер. Всего полтора года потребовалось ему, чтобы защитить диссертацию. Он возглавлял тогда отдел в Институте механизации и автоматизации в словацком городке Нове Место-над-Вагом. Он как-то сказал: «Ваш метод в Чехословакии найдет широчайшее применение. Смее вас в этом заверить твердо».*) [1]

Теперь вплотную надо было заняться подготовкой рукописей, рассылать корректуру, готовить первый номер.

В конце июня рукописи были сданы в набор, в августе журнал подписали к печати, в сентябре 1965 года первый номер «Электронной обработки материалов» вышел в свет [3, 4].

Год спустя в институт пришел пакет из Соединенных Штатов Америки с первым номером журнала, переведенным на английский язык.

Что побудило американских ученых от корки до корки переводить журнал, издаваемый в Кишиневе? По-видимому, ответ дает обращение редколлегии к своим читателям:

«В новом журнале Института прикладной физики Академии наук Молдавской ССР будут публиковаться обзорные и оригинальные статьи, посвященные изысканию новых областей применения электричества в народном хозяйстве, основанных на использовании электрического разряда и электрических полей» [1].

Молодые ученые института с оттенком этакой фамильярности между собой звали Б.Р. Лазаренко просто – Б.Р.:

– Б.Р. сегодня очень рассержен: отчеты не представлены в срок.

– Б.Р. вернулся из Швейцарии. Завтра доложит о своих впечатлениях.

Или:

– Б.Р. во власти очередной фантазии.

Его действительно многие называли фантазером.

Как-то в лаборатории на его рабочем столе появилась открытая стеклянная банка, в которой лежал кусок сырого мяса. Кто бы ни заходил в лабораторию, непременно бросал на эту банку недоуменный взгляд:

– Что это?

– Мясо.

– И давно оно вот так лежит?

– Недельки две.

А за окном пылал зноем молдавский июль. И было непостижимо — почему это мясо давным-давно не испортилось. Что это – чудо? А чуда не было. Просто время от времени Лазаренко помещал мясо в электрическое поле. Вначале каждый час на одну лишь минуту, затем – каждые два-три дня на несколько минут. Минула неделя, другая... Мясо не портилось.

А Борис Романович не переставал озадачивать молодежь своими неожиданными идеями:

– Мне видятся будущие сады Молдавии в тенетах проводов. Электроды в грунте, электроды – над кронами. И что же, спросите вы, в итоге? В итоге между ними возникает нужное нам электрическое поле. Зачем это надо? Чтобы фрукты доспевали по нашему заказу. Улавливаете суть? Кто-то недоверчиво покачивал головой, снисходительно улыбаясь. Другим, кто знал его эксперимент с морковкой, мысль не показалась абсурдной. Они помнили, как на лабораторный стол была торжественно водружена пятикилограммовая морковь. Ее выращивали, закопав по соседству в грядку, электроды, время от времени подключая ток. Урожай оказался ошеломляющим. Опыт, правда, повторить не удалось. Борис Романович объяснил это очень просто:

– Мы мало пока в этой области знаем. Гигант-морковку вырастили определенные электрические условия. Условия эти формируют десятки факторов. Кто-то непременно должен раскрыть эту тайну [1].

Высказывания о науке, труде ученого

И сегодня представляют интерес некоторые ответы Бориса Романовича Лазаренко на вопросы журналистов о науке, учёных, оценке труда учёного.

Например, когда Бориса Романовича спросили о том, **как рождается ученый?** Какими принципами следует руководствоваться молодежи, выбирая путь в науку? Каковы критерии оценки труда ученого? Б. Р. ответил: «**Я бы сначала поставил вопрос иной. Кто нужен науке?** Талант, самородок, человек исключительного дарования? Желательно. Но рассчитывать только на людей с такими данными по меньшей мере нереально. Талант можно развить. Трудом, целеустремленностью, настойчивостью, наконец. Но что для этого надо? Увлеченность. Вот почему со всей определенностью могу сказать: **науке нужны увлеченные. Когда начинается ученый?** Не помню точно, как называется прочитанный как-то научно-фантастический рассказ, в котором автор, на мой

взгляд, дал любопытное определение ученого-физика. Не ручаюсь за дословность, но, кажется, оно звучит примерно так: истинный физик начинается с самого детства. Год за годом он постепенно открывает для себя весь мир. Открывает по книгам, в которых изложены знания, когда-то и кем-то уже добытые. Но истинный физик с детства стремится открыть для себя мир в больших дозах, иными словами, каждый день новое. Наконец, он подходит к какому-то краю. Дальше готовой дороги нет. Мчался человек по шоссе на хорошем автомобиле, и вдруг надо пересаживаться на трактор. И медленно, метр за метром, прокладывая дорогу, двигаться вперед».

А в ответ на вопрос о том, **как оценивать эффективность труда ученого**, его коэффициент полезного действия, Б.Р. заметил философски: «Вопрос достаточно сложный. Скажем, где-то в начале века, когда научной деятельностью занималось сравнительно небольшое количество людей, причем абсолютно и бескорыстно преданных своему делу, этот вопрос вообще не стоял. Сейчас ситуация изменилась... **Но можно ли всех, кто работает в науке, назвать учеными в самом высоком смысле этого слова? Думается, нет.** И вот система оценки научного труда должна помочь отличить живущих для науки от тех, кто живет за счет науки. Как и чем сегодня в основном измеряется эффект, коэффициент полезного действия, как вы говорите, работы ученого? В основном традиционно: количеством опубликованных печатных работ, сделанных научных докладов, сообщений. Думаю, что такой критерий для оценки истинного вклада исследователя в науку просто не состоятелен. Публикационная активность еще ни о чем не говорит. Английский математик прошлого века А. Кэли стал рекордсменом в этом смысле. На его счету около тысячи (!) публикаций. Однако по глубине они не идут ни в какое сравнение с немногочисленными работами, скажем, Лейбница или Декарта».

Кто есть все-таки истинный ученый? Носитель определенной суммы знаний? Разведчик, по крупицам познающий тайны природы? Человек, ищущий истину? Он задумался и покачал головой: «Я бы ответил не так: истинный ученый не тот, кто много знает. Истинный ученый тот, кто знает больше, чем знали до него» [1].

Сегодня Б.Р. Лазаренко, как и многих других учёных, изобретателей, инженеров, можно считать гражданином мира. Процесс глобализации происходит и в научной сфере. Список публикаций в развитие его идей, диссертаций на разных языках занял бы много страниц, поэтому он не приводится здесь.

Но идеи Б.Р. Лазаренко живы, получают своё развитие в работах учёных, изобретателей, инженеров в разных странах мира: России, Украине, Японии, США, Китае. Меньше их в Молдове, небольшой стране на Юго-Западе Европы, которая не смогла в начале 90-х годов XX века удержать всех своих *самородков*, и они разъехались по всему миру. Утечка мозгов не обошла стороной и Кишинёв.

К сожалению, по естественным причинам, с каждым годом всё меньше становится тех, кто работал рядом с Борисом Романовичем, учился у него.

К счастью, с каждым годом становится всё больше тех, кто развивает, усовершенствует метод Б.Р. и Н.И. Лазаренко и расширяет возможности его применения [3, 4, 7, 10–13].

Вместо заключения.

Знаете ли вы, что...

• Б.Р. был хорошим лектором. Это заметили вначале **в Москве, когда в Политехническом музее** проходили Воскресные чтения. По воскресеньям рабочие и врачи, трактористы и инженеры, студенты и ученые – люди разных профессий и возрастов – приходили туда, чтобы прослушать очередную программу из цикла «Новости науки и техники». В 1947 г. по предложению академика С.И. Вавилова Политехнический музей был передан Обществу по распространению политических и научных знаний, а в Большой аудитории Вавилов предложил организовать постоянно действующий Центральный лекторий. В разные годы там выступали **С.И. Вавилов, К.А. Тимирязев, А.Н. Лодыгин, П.Н. Яблочков, А.С. Попов, А.Г. Столетов, П.Н. Лебедев, К.Э. Циолковский, Н.Е. Жуковский, Н.В. Цицын, П.А. Ребиндер, Б.Р. Лазаренко, Г.А. Шаумян** и многие другие [9].

...В один из дней Лазаренко пришло письмо из **Московского авиационного технологического института**: «В связи с организацией в нашем институте специальности «электрические методы обработки металлов» просим Вас принять на себя руководство этой специальностью и чтение курса лекций в предстоящем учебном году». Письмо Бориса Романовича откровенно озадачило. С одной стороны, все эти годы он сам ратовал за ускоренную подготовку специалистов, способных не просто применять новый метод, но и развивать его дальше. С другой – жестко лимитировало время... Но предложение института пришлось принять. К первой лекции он подготовился как-то странно. На

маленьких листочках карандашом (хотя в доме теперь была машинка) выписал отрывочные мысли, формулы и отправился в институт. Лекция удалась. Это он почувствовал по атмосфере в аудитории, по несметному количеству заданных вопросов, по тому, наконец, как неспешно собирали студенты свои тетради, когда прозвенел звонок [1].

...Когда в 1964 году вышло постановление об **организации в Кишиневе политехнического института**, его первый ректор Сергей Иванович Радауцан, хорошо зная заботы и помыслы Лазаренко, тотчас позвонил ему:

– Борис Романович, звоню Вам не как заведующий лабораторией, а как ректор. Речь пойдет о спецкурсе. У Вас есть педагогический опыт. И я уверен, что Ваш спецкурс пополнит ряды убежденных «электроискровиков».

Осенью состоялась первая лекция. Спецкурс читался факультативно, и на первых порах в аудитории было немногочисленно. Однако слух о необыкновенных лекциях и столь же необыкновенном профессоре распространился удивительно быстро, и вскоре задолго до начала лекций аудитория заполнялась до отказа...

Его лекции не просто увлекали студентов, он по-настоящему обращал их в «свою веру». Пройдут годы, и многие из них составят костяк технических лабораторий Института прикладной физики, будут учиться у него в аспирантуре, станут кандидатами и докторами наук, возглавят лаборатории и институты: А. В. Рыбалко, Н. Я. Парканский, В. В. Михайлов, Н. В. Могорян, А. М. Парамонов, И. Т. Гроза [1].

Со времени открытия метода электроискровой обработки учеными Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко накоплен значительный объем экспериментальных данных по изучению процессов формирования покрытий, в том числе и с использованием электродных материалов на основе сплавов карбидов вольфрама и титана с кобальтовой связкой. Однако в основном эти твердые сплавы применялись для упрочнения поверхности конструкционных и быстрорежущих сталей, а формирование электроискровых покрытий на WC-Co и WC-TiC-Co твердых сплавах практически не изучено. Весьма перспективными электродными материалами для создания методом ЭИЛ упрочняющих покрытий на твердых сплавах являются карбиды переходных металлов IV-VI групп и сплавы на их основе, однако в литературе отсутствуют данные по исследованию таких покрытий. Поэтому изучение закономерностей формирования поверхностного слоя при воздействии электрических разрядов в воздушной среде на поверхность WC-Co и WC-TiC-Co сплавов с использованием электродных материалов из карбидов переходных металлов и сплавов на их основе – актуальная задача [10].

Самое большое количество электроэрозионных (электроэрозионных) станков продается в Японии – 3000 в год. Толк в электроискровой (ЭИ) обработке японцы знают! Электроэрозионные технологии родились в России, а в Стране восходящего солнца применяются широко для изготовления штампов и уникальных пресс-форм, а также при обработке сложнейших деталей. Рынок электроэрозионных (электроискровых) станков и комплектующих в Японии – самый емкий, требовательный и разборчивый в мире. Первое место на японском рынке электроэрозии неизменно занимает компания Sodick Co., Ltd. Почти половина покупаемых в Японии электроискровых станков – электроэрозионные станки Sodick! Импорт электроэрозионных станков в стране снизился почти до "0", так как линейные станки "Sodick" вытеснили швейцарские ЭИ станки полностью. Компания Sodick считается первопроходцем и **лидером нанотехнологий в электроискровой** и механообработке. Она – первая в Японии и в мире по производству наностанков – прецизионных машин с дискретностью подач в 0,001 мкм (1 нм) и менее, а также лазерными линейками, имеющими разрешение 0,07 нанометра. г. Sodick практически полная монополия в производстве наностанков (электроискровых наностанков). В начале 2005 г. появился электроискровой (электроэрозионный) наностанок **Nano EDM AE05**. Эта электроэрозионная машина позволяет обрабатывать отверстие менее 2,9 мкм в диаметре [12].

Научно-Промышленная корпорация "Дельта-Тест" – **лидер России в области разработки и производства проволочно-вырезных электроискровых (электроэрозионных) станков**. Многолетний опыт разработки и производства электроэрозионного (электроискрового) оборудования данного класса, а также опыт эксплуатации более ранних моделей российского производства (А207-М2, СВЭИ-М2 и др.) явился основой для создания серии электроэрозионных станков с характеристиками качественно нового уровня – электроэрозионных проволочно-вырезных станков АРТА.

Представленные на юбилейной 20-й международной выставке "Машиностроение-2009" электроэрозионные (электроискровые) станки разработки и производства ООО НПК "Дельта-Тест" вызвали огромный интерес не только у посетителей и наших заказчиков, но и у средств массовой информации. На церемонии закрытия выставки ООО НПК "Дельта-Тест" вручили один из главных дипломов выставки в номинации **"За инновационные технологии в машиностроении"** [13].

АО «ASPA» (Орхей, Республика Молдова) является специализированным предприятием по металлообработке и изготовлению деталей из металла, технической резины и пластмассы по требованиям заказчика, а также представленным чертежам или образцам заказчика.

Компания начала свою деятельность в 1972 году как специализированное предприятие по выпуску комплектующих изделий для головного предприятия «ММЗ Красный Октябрь» - одного из мировых лидеров авиадвигательного производства (Сегодня – ОАО «Московское машиностроительное предприятие им. В. В. Чернышева»). В период 1972–1991 годов на Орхейском машиностроительном заводе выпускались комплектующие детали для двигателей самолетов серии Миг. Также производились и товары народного потребления. Другое направление производства – это выпуск режущего и металлообрабатывающего инструмента, технологической оснастки и мерительного инструмента. В 1995 году предприятие было реорганизовано в акционерное общество "ASPA" S.A. В 2005 году сертифицировано по стандарту ИСО 9001:2000 Международным сертификационным центром TUV Thuringen e.V., а в декабре 2008-го была произведена ресертификация предприятия иностранными партнерами. В 2008 году объем продаж составил 2 миллиона евро. Продолжается их рост. Осваиваются новые виды продукции и новые технологии, в том числе **электроискровая обработка** (на электроискровом копировально-прошивочном станке), **электроэрозионная обработка** (на электроэрозионном копировально-прошивочном станке) [14].

Способ, изобретенный супругами Лазаренко, в настоящее время применяется и в таких «не промышленных» областях, как стоматология и изготовление ювелирных украшений.

В зубной технике метод искроэрозионной обработки используется более 20 лет, и впервые он был применен известным немецким специалистом, мастером-техником Г. Рюбелингом. Основанная им фирма SAE Dental Vertriebs GmbH International изготавливает и продает искроэрозионные машины и расходные материалы по всему миру. В 1982 году фирма SAE представила на рынок полностью адаптированное и оснащенное оборудование и материалы для производства протезов с использованием электроискровой эрозии. В 1994-м авторы методики получили патент на изготовление зубных каркасов, закрепленных на имплантатах.

В одной только Германии более 300 лабораторий имеют собственные искроэрозионные установки. В России их около 30 установок, 10 находятся в Москве, и примерно 6 из которых активно используются [15].

В диссертационной работе «**Ювелирное искусство Республики Молдова**» молодого молдавского исследователя Лилианы Никорич, посвященной изучению ювелирных изделий Молдовы XIX–XXI веков и выполненной под научным руководством известного кишиневского искусствоведа, доктора хабилитат Тудора Стэвилэ, рассматриваются среди прочих и вопросы развития техники и технологии изготовления ювелирных изделий, включая электроискровой способ [16].

Уже будучи вице-президентом Академии наук, в одной из статей, вспоминая начало своей работы в Кишиневе, Б.Р. Лазаренко написал:

«...Я приехал в Молдавию тринадцать лет назад. Перед отъездом кое-кто из моих московских коллег не скрывал сомнений: возможно ли было в ту пору в Молдавии начинать разработку столь сложных современных научных направлений? Жизнь подтвердила правильность решения создать в регионах страны именно ту науку, которая бы питала живительными соками их экономику.

О том скачке, который сделала наука Молдавии за поразительно короткий срок, можно судить на примере Института прикладной физики. Молодой научный коллектив успешно разработал ряд важнейших проблем. Совершенствовались схемы, открывались новые области применения электричества. В лабораториях института был изучен процесс и разработана технология электроискрового упрочнения поверхностей деталей машин, разко увеличившие сроки их службы. Ныне электроискровой способ обработки металлов широко используется в машиностроении, без него стала неммыслима электронная техника; он взят на вооружение промышленными предприятиями нашей страны, Венгрии, Чехословакии, Германской Демократической Республики, фирмами многих других государств мира.

В короткий срок в институте были разработаны, а на Опытном заводе созданы десятки необходимых народному хозяйству образцов оборудования...» [1]. Но институт – это не только лаборатории. Это – прежде всего люди, не теряющие веры в свое дело.

Перефразируя К.Бальмонта, Б.Р. Лазаренко мог бы сказать:

Меж прошлым и будущим нить

Я ткал неустанной проворной рукою,

Хотел для грядущих столетий покорно и честно служить

Борьбой, и трудом, и искрою...

Составители обзора выражают глубокую признательность академику М.К. Бологе за идею подготовки этой публикации и др. Л.Я. Гросул, дочери первого президента Академии наук Молдавии, за предоставление материалов из семейных архивов, в том числе уникального энциклопедического справочника – Календаря 1947 года, без которого обзор был бы менее многогранным.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беленький Б.А.* И повторить себя в учениках. Кишинев: Штиинца, 1988.
2. *Болога. М.* Создатель нового способа обработки материалов. Наука Советской Молдавии. Кишинев, 1982. С. 157–163.
3. *Болога М.К.* Исследования и инновации в Институте прикладной физики. Эволюция и достижения. // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 4–91.
4. *Lazarenko Boris.* Membrii Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţa, 2006. С. 87–89.
5. *Казаков В.* Многоликое электричество. Кишинев, 1974.
6. Календарь. М., 1947 (Calendar. Thirty Years of the Soviet State. Foreign Languages Publishing House, Moscow, 1947.)
7. *Ермаков Ю.* Зевсы. Техника – молодежи. 2000. № 3. С. 60–64.
8. *Коварский В.* Стрела времени в моей жизни. Кишинёв, 1999. С. 59–60.
9. *Анисимов А.И.* Наш Политехнический (Страницы истории). М.: Знание, 1983.
10. http://74.125.77.132/search?q=cache:t8AzNzjXrQ4J:www.dvgups.ru/component/option,com_docman/task,doc_download/
11. *Ставицкий Б.И.* Из истории электроискровой обработки материалов (К 100-летию Б.Р. Лазаренко): <http://www.info-ua.com/equipment/metall/article/2319/>
12. <http://www.sodick.ru>
13. <http://www.edm.ru>
14. <http://aspa.md>
15. <http://www.profclinic-arbat.ru/technology1/>; <http://www.sae-dental.ru/>
16. *Nicorici L.* Arta Giuvaiergeriei din Republica Moldova. Autoreferat al tezei de doctor în studiul arteilor. Chişinău, 2007.

Поступила 05.05.10

Summary

The paper is a dedication to the 100th anniversary of academician Boris Lazarenko, the first Director of the Institute of Applied Physics and once the Vice President of the Academy of Sciences of Moldova. Briefly reviewed is the “river of life” and milestone achievements of B.R. Lazarenko who working jointly with his wife Natalia developed the electrical discharge method that became the basis of electrical discharge machining well known today and used not only in industrial applications but also in dentistry and in jewelry. The period of life and work in Chisinau, the capital of the Republic of Moldova, is one of the core topics.

**III Международная научно-техническая конференция “Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей”
(г. Кострома, Россия, 15-17 февраля 2010 г.)**

Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей достаточно широко представлены в различных вариантах современной технологии обработки металлов. Очередная, третья Международная научно-техническая конференция по этой тематике, прошедшая в г. Костроме (Россия), показала, что данное направление исследований и разработок интенсивно развивается. На ней были представлены результаты исследований, выполненных в России (в основном), странах СНГ и Великобритании. Рассматривался целый комплекс проблем, над которыми работают исследователи и разработчики технологий в этой области. Можно выделить несколько направлений исследований, представленных на конференции. Во-первых, это серия работ, посвященных электрохимическим процессам получения наноматериалов и их использования, включая процессы образования наноструктур при микродуговом оксидировании, выполненных в Институте химии растворов РАН (г. Иваново), Московском и Уфимском авиационно-технологических университетах (частично совместно с Университетом Шеффилда, Великобритания), Институтом прикладной физики АН Молдовы. Во-вторых, это работы, посвященные электрохимико-термической обработке металлических поверхностей, представленные в основном Костромским государственным университетом. Широко были представлены исследования современных проблем получения и использования гальванических покрытий (Воронежский государственный технический университет, ФГУП “Феррит”, г. Воронеж, Ивановский химико-технологический университет, Пензенский госуниверситет и др.). Часть работ была посвящена исследованию процессов анодного растворения и электрохимической размерной обработки металлов, а также электролитно-плазменной и электроискровой обработке и модификации поверхностей (Казанский технический университет, Институт прикладной физики АН Молдовы совместно с Приднестровским государственным университетом им. Т.Г. Шевченко и др.).

Относительно небольшой состав участников в сочетании с удачной организацией конференции (председатель Оргкомитета проф. П.Н. Белкин, Костромской госуниверситет им. Н.А. Некрасова) обеспечили плодотворные дискуссии по всем обсуждаемым проблемам. Успешному проведению конференции в немалой степени способствовала и культурная ее программа. Ставшая уже традиционной “костромская” конференция, без сомнения, внесет заметный вклад в развитие указанной области исследований и разработок.

А.И. Дикусар