

O.S. Volciuc^{1,2,*}, V. Popa^{1,2}, I. M. Tiginyanu^{2,3}, V. A. Skuratov⁴, M. Cho¹, D. Pavlidis¹

THE IMPACT OF HIGH ENERGY ION IRRADIATION UPON CO GAS SENSITIVITY OF NANOSTRUCTURED GAN EPILAYERS

¹ *Department of High-Frequency Electronics, Technical University Darmstadt, Darmstadt, Merckstr. 25, 64283 Darmstadt, Germany*

² *National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, Stefan cel Mare 168, MD-2004 Chisinau, Republic of Moldova*

³ *Laboratory of Nanotechnology, Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies, Academy 3/3, MD-2028 Chisinau, Republic of Moldova*

⁴ *Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, Joliot Curie str. 6, 141980 Dubna, Moscow region, Russia*

* lesichin@yahoo.com

Introduction

GaN is a high temperature material with excellent potential for use in various fields including high power electronics, light emitting devices, and sensors. It exhibits pronounced chemical stability and radiation hardness, the latter property being considerably enhanced by nanostructuring of the compound by means of photoelectrochemical (PEC) etching techniques [1]. Recently we found that nanostructuring is an effective tool for improving the sensitivity and selectivity of GaN-based gas sensors [2]. This paper reports the investigation of the influence of high energy heavy ion irradiation and subsequent annealing on CO gas sensitivity of photoelectrochemically nanostructured GaN epilayers

Experimental details

The unintentionally doped GaN layers used in our experiments were grown by low-pressure metalorganic chemical-vapor deposition (MOCVD) on (0001) *c*-plane sapphire substrates. The thickness of the layers was 2.7 μm and the concentration of free electrons was of about 10^{17} cm^{-3} . Ti/Au ohmic contacts of concentric annular design were deposited by lift-off on the GaN epilayers. Subsequently the samples were subjected to PEC etching in 0.1 M of KOH solution for 20 min at room temperature under illumination of a 350W Hg lamp focused on a spot of 5 mm in diameter. The obtained morphology represents a uniform distribution of conical nanostructures, as illustrated in fig. 1. The origin of these nanostructures is related to threading dislocations inherent to GaN epilayers grown on lattice-mismatched substrates [3]. The electrochemically treated samples were irradiated at room temperature by 166 MeV Xe^{+23} ions at doses 10^{10} , 10^{11} and 10^{12} cm^{-2} . The irradiation was carried out on the IC-100 cyclotron at the Joint Institute for Nuclear Research in Dubna, Russia. After ion irradiation and preliminary gas sensitivity exploration, the GaN samples were subjected to rapid thermal annealing in N_2 atmosphere for 1 min. For the gas response investigation the samples were mounted in a cell where the CO gas concentration was varied from 200 to 2000 ppm, whereas the sample temperature was increased from 180 to 280°C.

Results and discussion

The relative sensitivity S was calculated using the equation:

$$S = \frac{R_{\text{N}_2} - R_{\text{CO}}}{R_{\text{N}_2}} \times 100\%$$

where R_{N_2} is the electrical resistance in nitrogen as a carrier gas, while R_{CO} is the resistance in CO gas environment.

The sensitivity of PEC etched GaN layers to CO concentration was found to be linear before ion irradiation. The gas sensitivity as a function of sensor temperature is illustrated in fig. 1. The sensor response time was in the range of 2–3 sec, whereas the recovery time did not exceed 10 sec at 280°C.

After ion irradiation, the gas sensitivity was reduced to 17 % at the dose of 10^{10} cm^{-2} , and even to 6 % for the samples subjected to ion irradiation at the dose of 10^{12} cm^{-2} (fig. 2). This corresponds to the diminution of the sensitivity by at least ten times in comparison with the sensitivity of non-irradiated samples

(fig. 1). The drastic reduction of the sensitivity is expected to be caused by the large number of lattice defects induced by ion irradiation in the sensitive layer of GaN which is located at the base of conical structures.

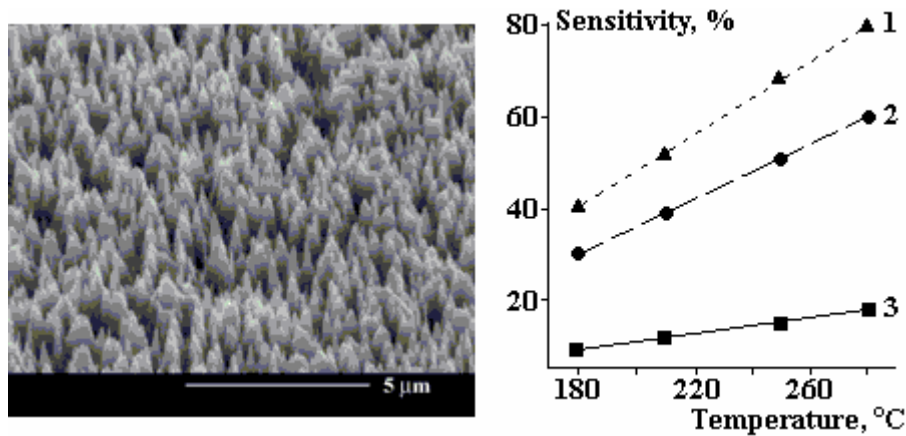


Fig. 1. The morphology of PEC nanostructured GaN and gas response towards 200, 1000 and 2000 ppm of CO before Xe^{+23} ion irradiation. 1 – 2000 ppm CO; 2 – 1000 ppm CO; 3 – 200 ppm CO

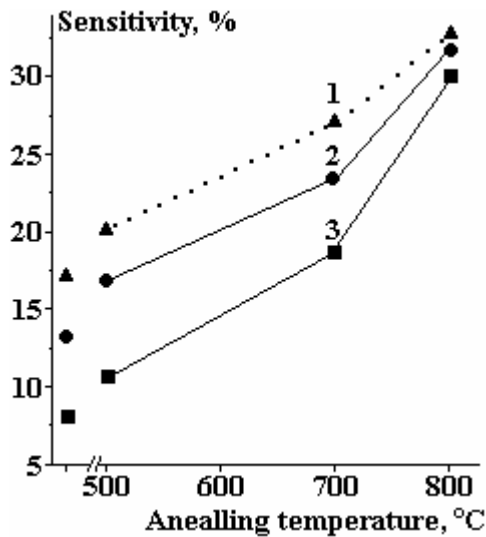


Fig. 2. The gas response of PEC nanostructured GaN toward 1000 ppm of CO for 3 doses of Xe irradiation. The initial three points represents data for the samples before annealing. 1 – Dose 10^{10} ; 2 – Dose 10^{11} ; 3 – Dose 10^{12} cm^{-2} ; CO = 1000 ppm; $T_s = 280$ °C

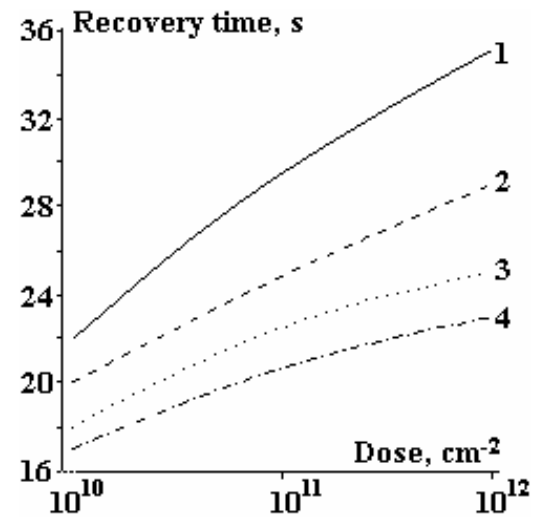


Fig. 3. The influence of Xe irradiation and rapid thermal annealing on recovery time of the nanostructured GaN based gas sensor. 1 – after Xe irradiation; 2 – after tr. an. 500 °C; 3 – after tr. an. 700 °C; 4 – after tr. an. 800 °C; CO = 1000 ppm

An effective method for curing the defects induced by high energy ion irradiation is thermal annealing [4]. The annealing-induced restoration of the crystal lattice is particularly effective for nanostructured semiconductor materials. The results of our investigation prove to confirm this trend. From the data illustrated in fig. 2 it can be seen that for the highest dose of 10^{12} cm^{-2} the rapid thermal annealing at 800°C leads to 50 % restoration of the sensitivity parameter in comparison with the non-irradiated samples.

The high energy Xe irradiation influences not only the sensitivity parameter, but also the recovery time of the gas sensor. In our case, the response time was in the range of 2–3 sec before and after 10^{12} cm^{-2} Xe irradiation, while the recovery time was found to be in the range of 35–36 sec after this high dose irradiation and of about 22 sec after subsequent rapid thermal annealing at 800°C (fig. 3).

Conclusions

Host defects created in nanostructured GaN epilayers by high energy Xe^{+23} ion irradiation lead to considerable deterioration of the CO gas sensitivity which is caused probably by irradiation-induced changes in the surface properties of GaN nanostructures. It should be noted that the mechanism of high energy particle interaction with nanostructured GaN require further investigation since the observed increase in the conductivity of these layer after irradiation could involve different specifics. Nevertheless, the results

presented in this report are promising from the point of view of potential applications of nanostructured GaN in gas sensor electronics operating in high energy ion irradiation environment.

Acknowledgements. One of the authors (O. Volciuc) would like to thank the NATO Science for Peace and Security Programme for the financial support under Reintegration Grant N 983328. The financial support from the Supreme Council for Research and Technological Development of Moldova is also acknowledged.

REFERENCES

1. *Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Volciuc O., Popa V., Skuratov V.A., Morkoç H.* Nanostructuring induced enhancement of radiation hardness in GaN epilayers // *Appl. Phys. Lett.* 2007, Nr. 90, p. 161908.
2. *Popa V., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V., Volciuc O. and Morkoç H.* A GaN-based two-sensor array for methane detection in an ethanol environment // *Semicond. Sci. Technol.* 2006. Nr. 21. p. 1518.
3. *Youtsey C., Romano L. T., Molnar R. J., and Adesida I.* Rapid evaluation of dislocation densities in n-type GaN films using photoenhanced wet etching // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Nr. 74. p. 3537.
4. *Pan Z., Li L.H., Zhang W., Lin Y.W., Wu R.H., Ge W.* Effect of rapid thermal annealing on GaInNAs/GaAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Nr. 77. P. 1280.

Received 10.05.10

Summary

Photoelectrochemically nanostructured GaN epilayers were found to exhibit good sensitivity towards CO in the temperature range from 180 to 280°C. We show that subjection of nanostructured GaN samples to 166 MeV Xe⁺²³ ion irradiation causes considerable reduction of the gas sensitivity, while post-irradiation rapid thermal annealing results in sensitivity restoration, the effect being dependent upon the dose of irradiation and annealing temperature. A 50 % restoration of the relative sensitivity is demonstrated after rapid thermal annealing for 1 min at 800°C in samples irradiated by Xe⁺²³ ions at a dose of 10¹² cm⁻².

Н.И. Цынцару*, Ж.И. Бобанова*, Д.М. Кроитору*, В.Ф. Чебан**,
Г.И. Поштару**, А.И. Дикусар*

ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНОСТИ И СМАЗКИ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Fe-W

*Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, ashra_nt@yahoo.com

**Технический университет Молдовы,

бул. Штефана чел Маре, 180, г. Кишинев, MD-2009, Республика Молдова

Введение

Индукцированное соосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W и Mo) (см., например, [1–3]) из цитратных растворов можно использовать в качестве эффективного метода получения покрытий, обладающих улучшенными коррозионными и трибологическими характеристиками [4–8]. В последнее время такие покрытия рассматриваются как альтернатива электролитическим хромовым в связи с тем, что экологические условия их получения являются более безопасными по сравнению с экологическими особенностями технологии получения электролитического хрома из токсичных электролитов [9].

Одна из особенностей этих Fe-W сплавов состоит в том, что, как правило, такие покрытия являются аморфными (нанокристаллическими) [3, 10–14]. Ранее были исследованы их механические свойства при осаждении из различных электролитов в интервале плотностей тока 10–350 мА/см² и температур осаждения 40–90°C (см., в частности, [3, 7, 9, 10, 14]). Максимальные значения микротвердости были получены для покрытий из цитратно-аммиачного электролита, осажденных при 70°C.

Материалы, известные как многослойные покрытия, в последние десятилетия также являются объектом многочисленных исследований. Такие материалы, состоящие из чередующихся наноразмерных слоев различных металлов и сплавов, обладают улучшенными физико-механическими, оптическими, электрическими, магнитными и магнитооптическими свойствами по сравнению с традиционными сплавами [15–20]. Многослойные покрытия микрометрических [20–23] и нанометрических размеров [23–28] могут быть получены электроосаждением.

Цель данной работы – изучение механических и трибологических свойств покрытий из сплавов железо-вольфрам в сравнении с хромовыми покрытиями при трении со смазкой, а также многослойных покрытий Fe-W/Cu при сухом трении.

Методика эксперимента

Сплавы Fe-W и Fe-W/Cu осаждали из электролитов в вариантах А и Б.

А). Электроосаждение Fe-W покрытий осуществляли из электролита следующего состава (г/л): сульфат железа (FeSO₄·7H₂O) – 55; вольфрамат натрия (Na₂WO₄·2H₂O) – 132; цитрат натрия (Na₃C₆H₅O₇) – 112; лимонная кислота (C₆H₈O₇) – 33. Полученный раствор доводили до pH 7,6 – 7,8 аммиаком. Плотность тока 1–5 А/дм².

Б). Электроосаждение Fe-W/Cu покрытий осуществляли из одной ванны – электролит А с добавлением сульфата меди (CuSO₄·5H₂O) концентрацией в 100 раз меньшей (по массе), чем сульфата железа. Полученный раствор доводили до pH 7. Осаждение проводили из ячейки с неразделенными анодным и катодным пространствами в гальваностатических условиях при 70 °С. Анодом служила пластина из нержавеющей стали. Толщина покрытий в зависимости от плотности тока осаждения изменялась в пределах ~ 8–15 мкм.

Покрытия на основе Fe-W и Fe-W/Cu наносили на два типа подложек. Для исследования механических и трибологических характеристик электроосаждение покрытий проводилось на механически полированную сталь (Ст3). Для поляризационных измерений в качестве подложки использовали медные электроды. Перед электроосаждением подложка обезжиривалась в ультразвуковой ванне с ацетоном, затем – в воде с мягким моющим средством и промывалась водой. После этого на нее наносился подслой никеля из электролита никелирования, содержащего NiCl₂·6H₂O 240 г/л + HCl 80 г/л в течение одной минуты.

Поляризационные кривые были получены из *электролита Б* в трехэлектродной ячейке с разделенным анодным и катодным пространством на потенциостате Parstat 2273, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, относительно которого измерялись значения потенциала. Поляризационные кривые снимались при развертке потенциала 2 мВ/сек на катоде из медной проволоки. На основе полученных поляризационных кривых (рис. 1) рассчитаны оптимальные токи осаждения меди и для сплавов Fe-W по предельному току диффузии. С помощью поляризационной кривой осаждения эмпирически подбирался гальваностатический режим осаждения. Электроосаждение многослойных покрытий проводили в импульсно-гальваностатическом режиме (см. таблицу). Плотность тока электроосаждения сплавов и плотность тока осаждения меди были постоянными во всех экспериментах. После периода осаждения меди (t_{Cu}) и сплава (t_{FeW}) использовали паузу ($t_{паузы}$) – рис. 2, таблица.

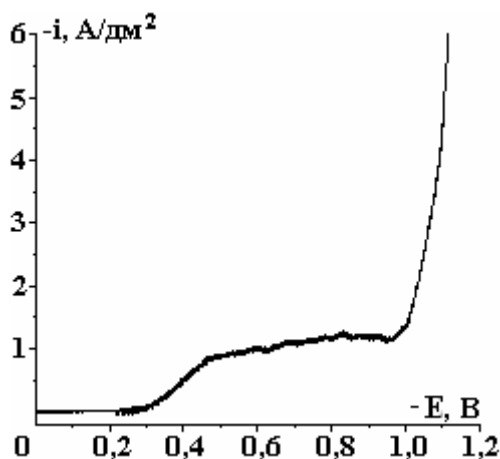


Рис. 1. Поляризационная кривая электроосаждения сплава Fe-W/Cu, полученная на плоском электроде из электролита Б

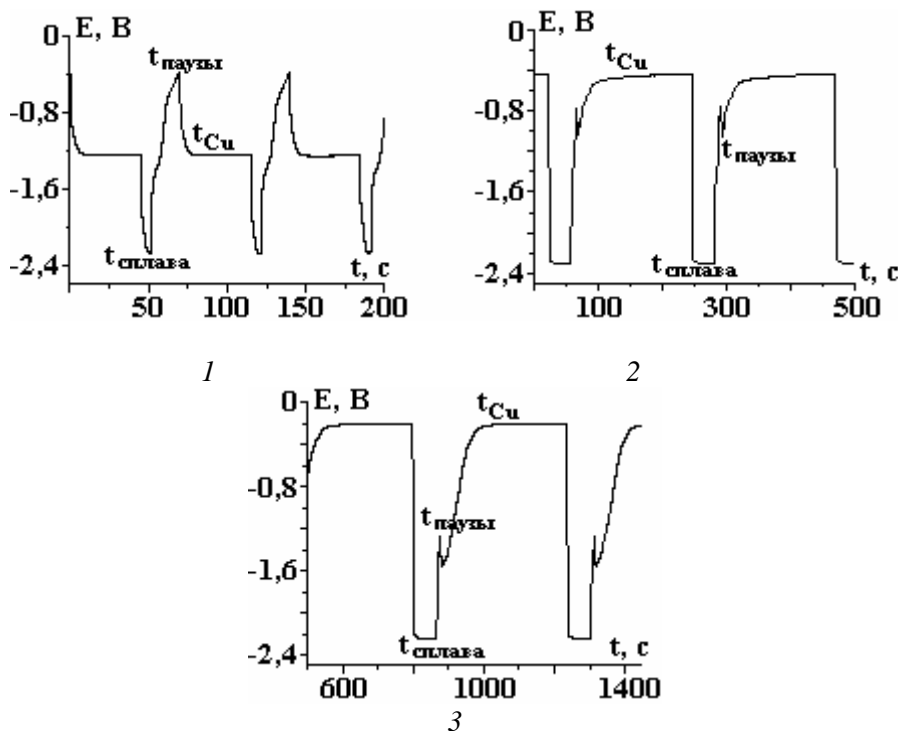


Рис. 2. Типичные кривые зависимости потенциала от времени при импульсно-гальваностатическом электроосаждении многослойных покрытий Fe-W/Cu для режимов 1–3. Потенциал указан без учета омической составляющей

Шероховатость поверхности осажденных покрытий исследовалась бесконтактной белой световой интерферометрией (WYKO NT 3300). Такая же методика использовалась для определения объема износа после испытаний на трение покрытий при сухом трении. Твердость определяли с помощью Nano-Hardness Tester, CSM.

Условия электроосаждения и шероховатость многослойных покрытий

Режим осаждения Fe-W/Cu	t_{Cu} , сек	i_{Cu} , А/дм ²	t_{Fe-W} , сек	$t_{наузы}$, сек	i_{Fe-W} , А/дм ²	Толщина слоев	R_a , мкм
1	45	0,1	6.8	19.5	2	~ 10 нм	0,98
2	180		34	10		~ 50 нм	2,01
3	360		68	10		~ 100 нм	0,09

Тестирование покрытий при сухом трении. Электролитические покрытия, осажденные на Ст.3, исследовались на трение и степень износа при сухом трении с помощью трибосистемы для определения износостойкости твёрдосмазочных покрытий по схеме «шарик по плоскости» («метод трения I»). Электроосажденные многослойные покрытия тестировали при следующих условиях: нормальной силе 10 Н, амплитуде перемещения контртела 200 мкм, частоте возвратно-поступательного движения 5 Гц, количестве циклов 50 000. Покрытия подвергались трению при осцилляции против твердо установленного противотела – шарика корунда (модуль упругости 300 ГПа) диаметром 10 мм. Все испытания выполнялись при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и 50% относительной влажности. Покрытия были должным образом подготовлены до проведения испытаний на трение обезжириванием в ацетоне и этиловом спирте и просушке. После тестов покрытия очищались в ультразвуковой ванне в этаноле, чтобы удалить излишек продуктов износа перед исследованием профилей износа.

Тестирование покрытий на износ при наличии масел. Испытания проводили на лабораторной установке МВПД-1КПИ по методике [29]. Схема испытаний предусматривала изнашивание верхнего неподвижного цилиндрического образца (диаметром 10.04 мм и длиной рабочей части 30 мм) с покрытием Fe-W по плоской поверхности нижнего образца из закаленной стали 45 (HRC 46–47, размеры 110*50 мм), совершающего возвратно-поступательное движение (с частотой 280 двойных ходов/мин и длиной хода 100 мм) под нагрузкой 300 Н. Пары трения смазывались маслом “М – 10 G₂K”. Масло подавалось с помощью микродозатора с программным управлением, обеспечивающим точность его расхода и синхронность подачи в зону трения. Линейный износ образцов Fe-W и электролитического хрома в конце испытаний определяли по средней ширине площадки износа с помощью микроскопа ПМТ-3.

Для сравнения были определены трибологические характеристики покрытий Fe-W, осажденных из электролита А при плотности тока 1 А/дм², и электролитического хрома, осажденного при 55 А/дм² из стандартного электролита.

Результаты и их обсуждение

Исследование покрытий на износ при наличии масел. Ранее было показано [30], что электроосажденные сплавы железо-вольфрам можно получать в нанокристаллическом состоянии. Так, при концентрации вольфрама в покрытии выше 22–25% (ат.) размер зерна в нем становится меньше 10 нм, что должно приводить к изменению трибологических и механических свойств (рис. 3 и 4 [31]). Действительно, такой малый размер зерна дает увеличение твердости покрытий, и ее величина становится сравнимой или даже выше, чем твердость хромовых покрытий.

Но, как показали трибологические испытания железобольфрамовых покрытий при сухом трении и нагрузке 2Н, такие покрытия подвергаются трибоокислению в процессе трения (рис. 5), что, естественно, тормозит их применение. Как видно из рисунка, покрытия Fe-W претерпевают большой износ (более темный цвет на рисунке показывает большую глубину) из-за окисления поверхности [30].

Чтобы расширить возможное применение этих сплавов, нами были проведены исследования покрытий на основе Fe-W сплавов при трении в присутствии масел, а также в варианте многослойных покрытий с медью.

Один из методов уменьшения износа – это использование смазки. Характер поведения пар трения при наличии масел во многом зависит от способности масла проникать в места износа и оставаться там. В сравнении с износом без смазок доступ кислорода к месту контакта может быть значительно уменьшен при наличии масел, и этот факт оказывается крайне важным в случае пар трения с участием покрытий на основе железа [32].

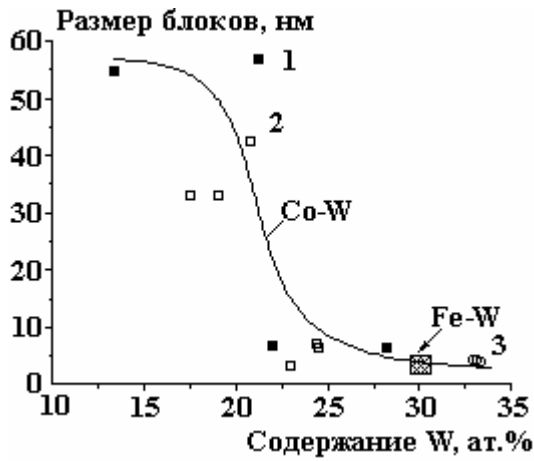
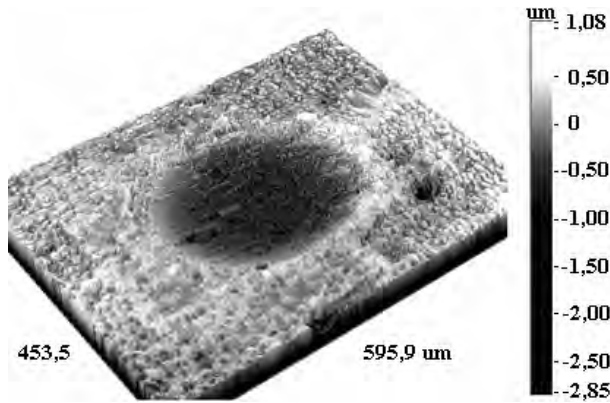


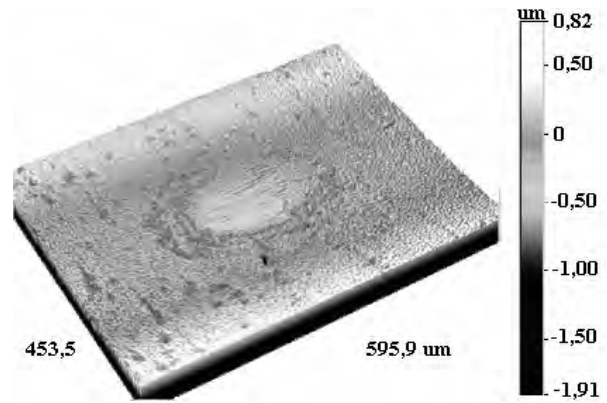
Рис. 3. Влияние концентрации вольфрама в сплавах Co-W и Fe-W на размер блоков (зерна), электроосажденных на постоянном (DC) и импульсном (PC) токах электроосаждения. 1 – DC, pH 6,7; 2 – PC, pH 6,7; 3 – DC/PC, pH 8



Рис. 4. Нанотвердость, измеренная при различной нагрузке индентора на сплавах Fe-W, Co-W и Cr покрытиях. 1 – Fe-W; 2 – Co-W; 3 – хром



а



б

Рис. 5. 3D фото после сухого трения при 2 Н и 10 000 циклов электроосажденных покрытий: а – Fe-W (26 ат % W); б – Co-W (24 ат % W)

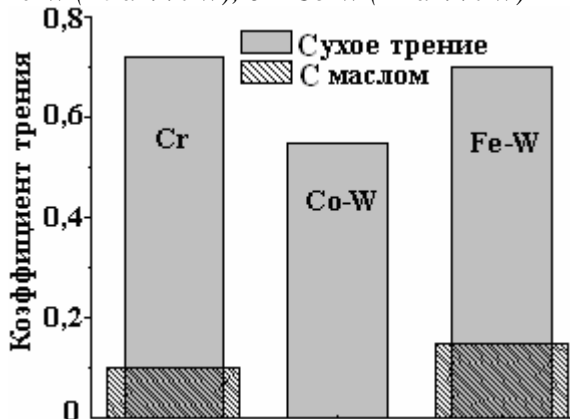


Рис. 6. Коэффициент трения электроосажденных покрытий Co-W, Fe-W и хрома при сухом трении и в присутствии масла

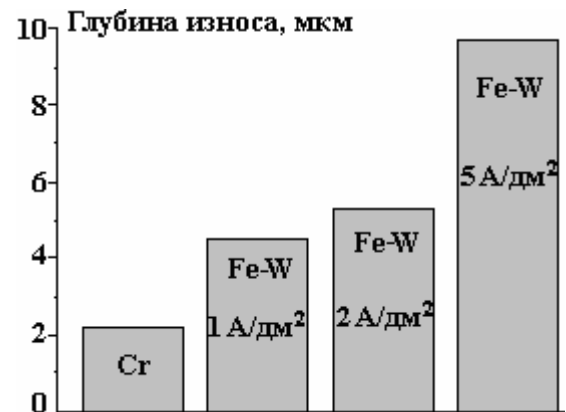


Рис. 7. Глубина износа электроосажденных Fe-W покрытий, полученных при различных плотностях тока, и покрытий электролитического Cr. Тестирование покрытий на трение производилось при наличии масла и нагрузке 300 Н (после 21000 циклов)

В связи с вышесказанным нами было исследовано поведение Fe-W покрытий при наличии масел с контртелом из стали 45. Действительно, при трении в присутствии масел происходит улучшение трибологических свойств железвольфрамовых покрытий. Коэффициент трения уменьшается при наличии масел, показывая тем самым проникновение смазки в место контакта (рис. 6). Однако измеренный коэффициент трения все же не так низок, как в случае хромовых покрытий. Это может быть связано с тем, что даже в присутствии масла в случае Fe-W покрытий образуются оксиды, повышающие коэффициент трения [32], что сказывается и на износных характеристиках (рис. 7).

Видно, что Fe-W сплавы, осажденные при различных плотностях тока, имеют глубину износа больше, чем для хромового покрытия (рис. 7). Причем большая глубина износа отмечается у покрытий Fe-W, электроосажденных при более высоких плотностях тока. Это объясняется несколько более высоким содержанием вольфрама при осаждении при низких плотностях. Таким образом, даже при трении в присутствии масел износ для Fe-W покрытий остается значительным, что связано, видимо, как с выбором масла для данной пары трения, так и с высокой нагрузкой, которая не позволяет достигать необходимого гидродинамического режима при данных условиях нагружения.

Исследование многослойных покрытий Fe-W/Cu на износ при сухом трении. При анализе трибологических свойств полученных многослойных Fe-W/Cu покрытий сравнение проводилось с покрытиями сплавами Fe-W, осажденными при 1 А/дм^2 .

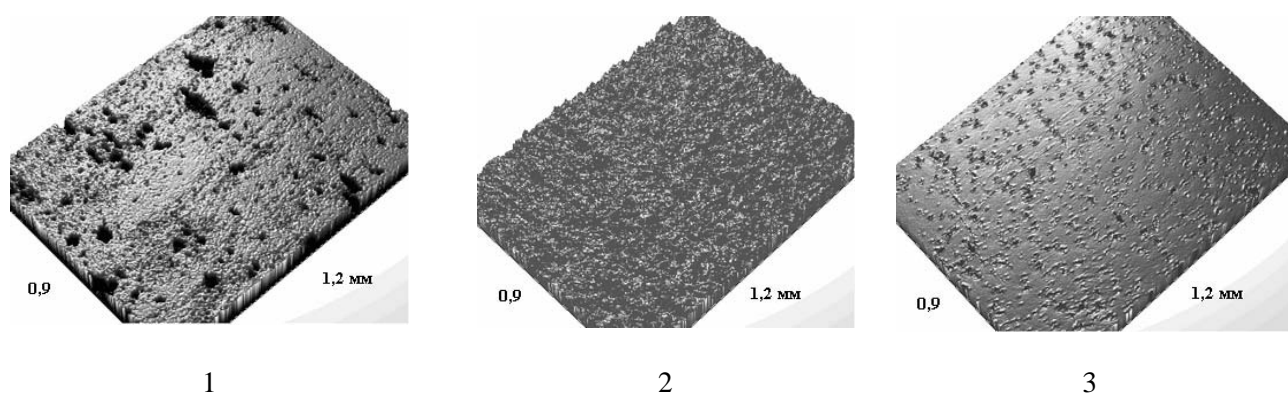


Рис. 8. 3D фото поверхности многослойных покрытий Fe-W/Cu для режимов электролиза 1 – 3 и толщиной в многослойном покрытии слоя, нм: 10 (1), 50 (2), 100 (3)

Изучение поверхности многослойных электроосажденных покрытий показало, что шероховатость достигает значительных величин (рис. 8 и таблица), что обусловлено, видимо, неоднородностью получаемых слоев и ростом размеров зерен при осаждении слоев с маленькой толщиной. В связи с этим высокая шероховатость наблюдается для индивидуальных слоев с толщиной меньше 100 нм. При 100 нм наблюдается самая низкая шероховатость, что, видимо, связано с более однородным осаждением слоев меди и сплава железо-вольфрам.

Достаточно высокая шероховатость и неоднородность покрытий, конечно, должны сказываться на трибологических и механических свойствах. Так, при проведении испытаний многослойных покрытий на сухое трение при 10Н и для 50000 циклов полученные лунки износа зависят от начальной шероховатости покрытий (рис. 9). В среднем глубина износа при данной нагрузке составляла $\sim 6 \text{ мкм}$ при слоях толщиной 10 нм, что практически одинаково с величиной глубины износа для чистых железвольфрамовых покрытий, осажденных при 1 А/дм^2 . При этом следует учесть, что для покрытий, шероховатость которых большая, как, например, в случае 50 нм толщины слоя, о точности значения глубины износа говорить трудно (рис. 9). Тем не менее можно отметить, что слои толщиной меньше 50 нм не дают особого улучшения износных характеристик, связанных с трибоокислением железвольфрамовых покрытий при сухом трении.

Так, объем износа для многослойных покрытий с величиной индивидуальных слоев 10 нм равен износу для чистых железвольфрамовых покрытий (рис. 10). С увеличением толщины индивидуальных слоев наблюдается уменьшение объема износа (рис. 10) с минимумом износа при толщине слоев при 50 нм.

На рис. 11 приведено изменение коэффициента трения полученных многослойных покрытий при 10 Н и соответствующем количестве циклов. Как видно, для образца, осажденного со слоями $\sim 50 \text{ нм}$, наблюдается некоторое уменьшение коэффициента трения по сравнению с другими покрытиями. Этот факт коррелирует с более низким значением износа, полученным именно для этих покрытий.

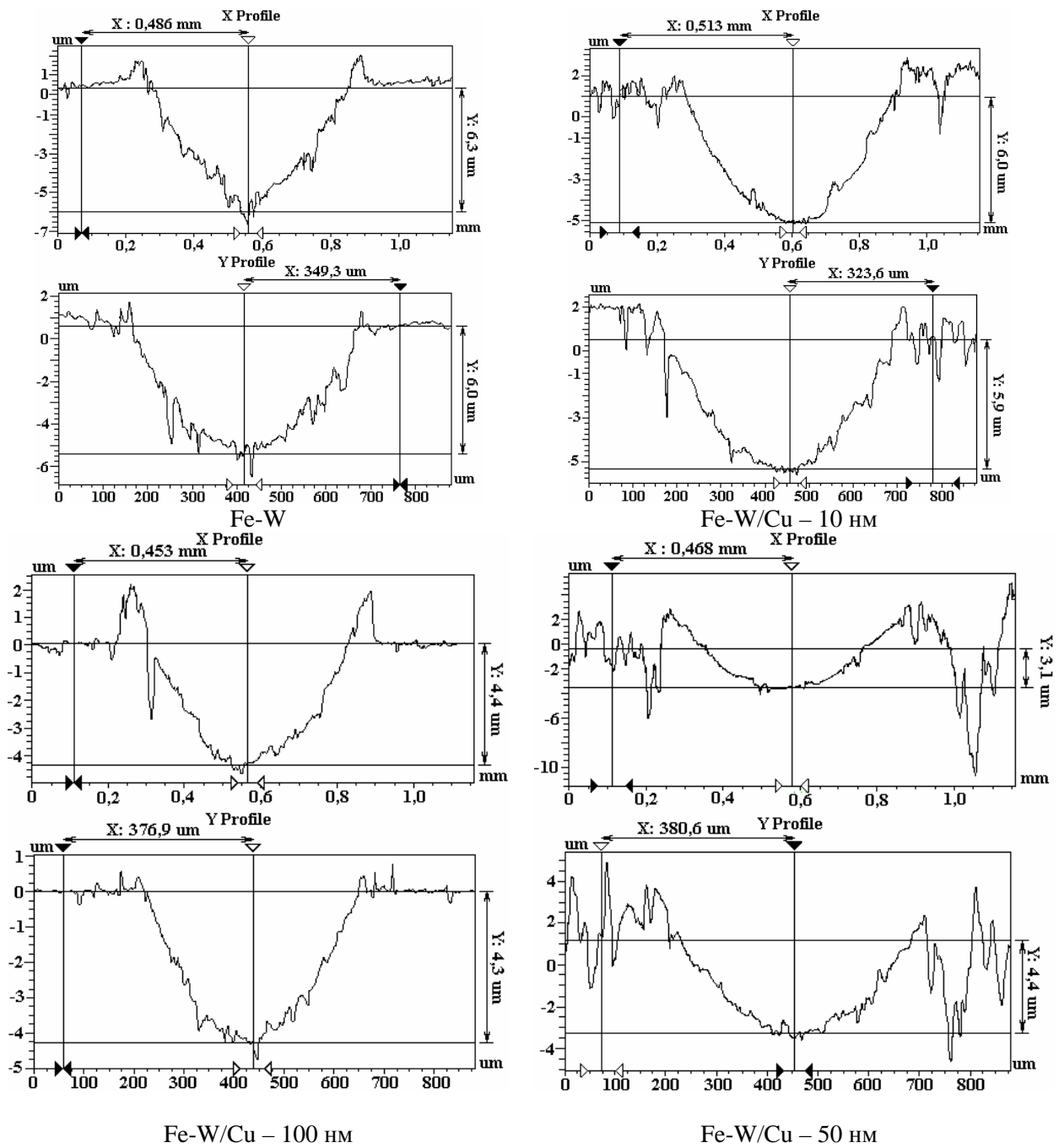
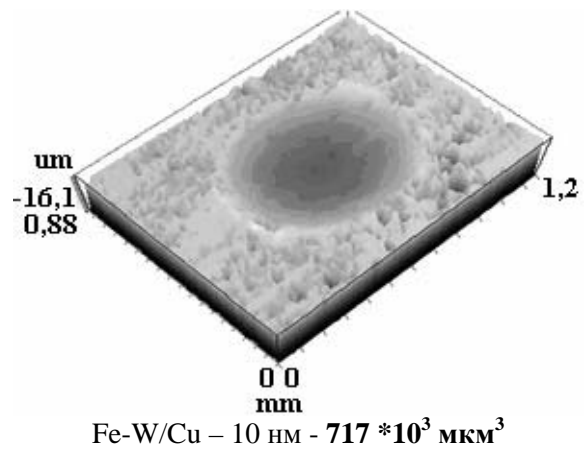
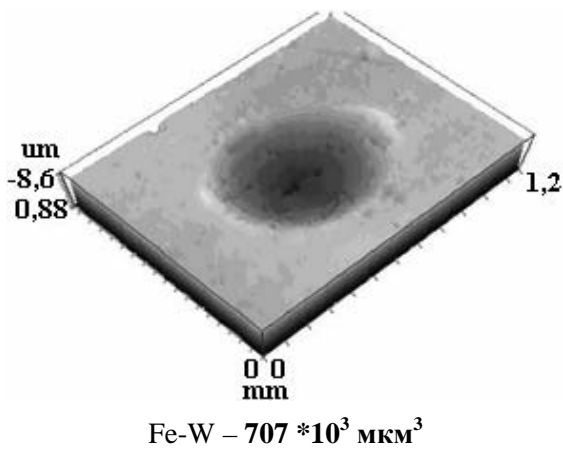


Рис. 9. Профили многослойных покрытий после износа, измеренные в различных направлениях для режимов осаждения 1–3 (таблица), и покрытия Fe-W



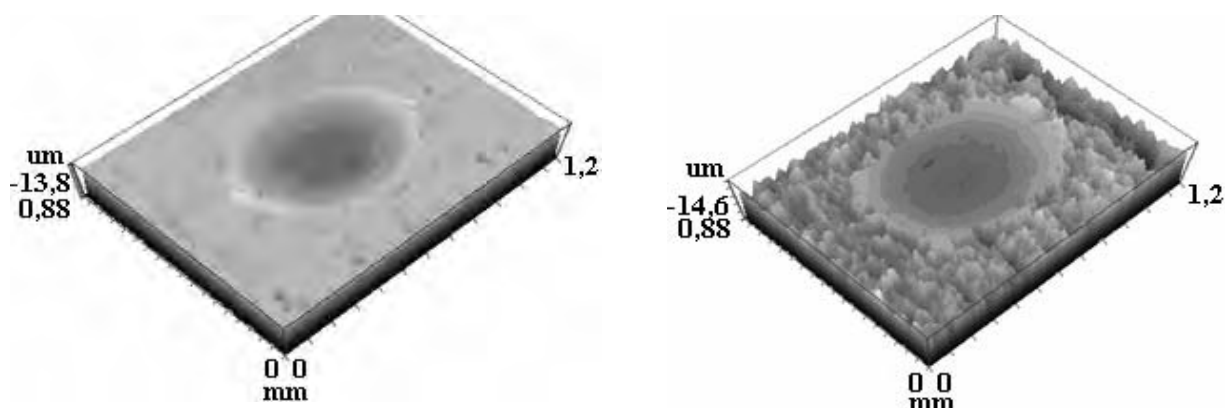


Рис. 10. 3D изображение поверхности многослойных покрытий и чистого Fe-W после износа

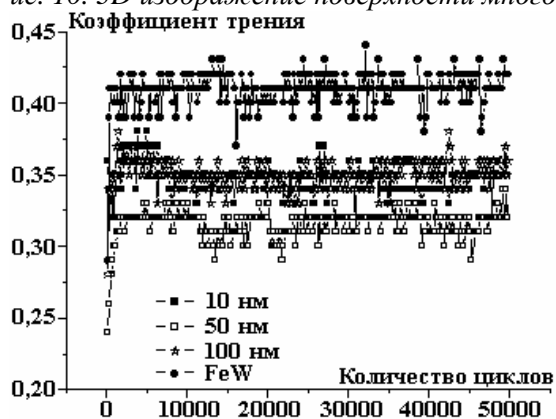


Рис. 11. Зависимость коэффициента трения от количества циклов при сухом трении «шарик по плоскости» при 10 Н для многослойных покрытий Fe-W/Cu и Fe-W покрытий

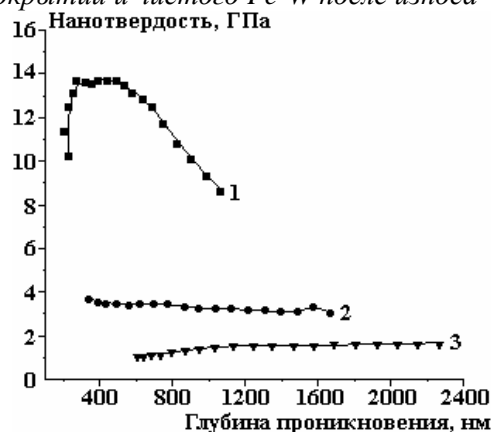


Рис. 12. Твердость, измеренная НМЦ методом для 1–3 режимов осаждения покрытий (см. таблицу) с толщиной слоя, нм: 1–50; 2 – 100; 3–10. Остальные пояснения в тексте

Измерение твердости. Исследование механических свойств, в частности твердости осажденных многослойных покрытий, было проведено многоциклическим методом (НМЦ) на нанотвердомере. Используемый метод позволяет оценить влияние различных нагрузок индентора (соответственно при этом достигается различная глубина проникновения) на твердость покрытий. Тем самым можно в одном месте покрытия оценить, как меняется твердость покрытия по толщине электроосадка в отличие от моноиндентирования, проводимого в нескольких местах. На рис. 12 представлены результаты исследования НМЦ методом нанотвердости многослойных покрытий, осажденных при режимах электролиза 1–3 (см. таблицу). Видно, что наличие меди резко уменьшает твердость многослойных покрытий, особенно в случае слоев толщиной 10 нм. В меньшей степени это касается твердости, полученной для слоев толщиной 50 нм. Значения твердости этих покрытий практически идентичны твердости Fe-W покрытий (рис. 4). При этом следует принять во внимание, что наличие высокой шероховатости затрудняет при этом оценку твердости. Данные на рис. 12 приведены для более ровного участка (рис. 13,а), на более шероховатых оценка твердости невозможна (рис. 13,б).

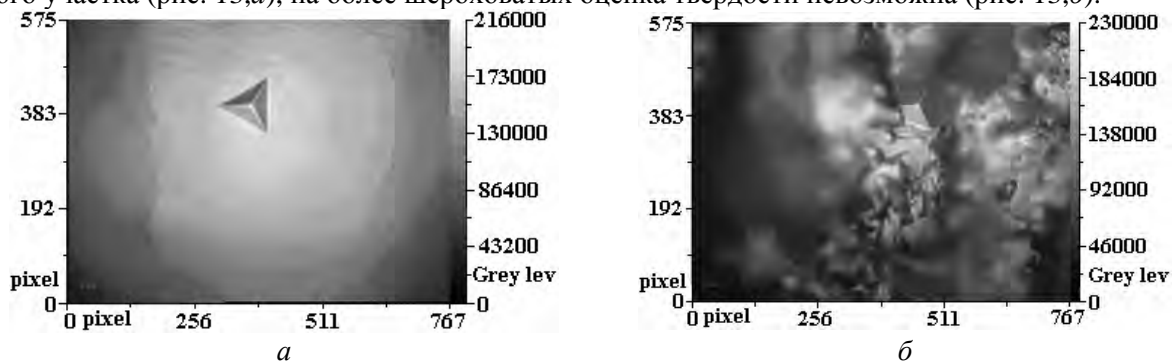


Рис. 13. Микроструктура отпечатков и прилегающих зон после индентирования многослойных покрытий методом НМЦ: а, б – режим электролиза 2 (отпечатки в разных местах покрытия)

Заклучение

Результаты настоящего исследования показывают принципиальную возможность расширения применения нанокристаллических электролитических сплавов Fe-W. При трении в присутствии смазки удастся снизить коэффициент трения и возможности проникновения кислорода к поверхности трения, тем самым улучшить износные характеристики Fe-W покрытий в сравнении с сухим трением, где преобладает трибоокисление поверхности.

Изучение трибологических и механических свойств многослойных покрытий FeW/Cu электроосаждением из одной ванны приводит в определенных условиях к улучшению износных характеристик покрытий даже при сухом трении и достаточно высокой нагрузке в 10 Н, а также позволяет сохранить твердость этих покрытий, несмотря на присутствие меди в случае индивидуальных слоев толщиной около 50 нм.

Работа выполнена в рамках Государственной программы Академии наук Молдовы Nr.09.836.05.06F, а также в рамках программы FP7-PEOPLE-2009-IRSES – Proposal n° 247659. Авторы выражают благодарность др. Х. Йе и инж. М. Питерсу (Департамент МТМ Католического Университета, Левен, Бельгия) за ценные советы, высказанные при обсуждении данных трибологических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Podlaha E.J., Landolt D. Induced codeposition I. An experimental investigation of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885.
2. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt, and Iron // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1672.
3. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Ni-Fe-W amorphous alloys. A Comparative Study // Electrochim. Acta, 2000, v.45, N. 20, P. 3389.
4. Bobanova Zh.I., Dikusar A.I., Cesiulis H., Celis J.P., Tsyntaru N.I., Prosycevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions // Russian J. Electrochem. 2009. V. 45. No. 8. P.895.
5. Brenner A. Electrodeposition of Alloys, Volume II: Principles and practice, practical considerations and specific information // Electrodeposition of Alloys. New York, Academic Press Inc. 1963.
6. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
7. Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки и техники. Серия Электрохимия. М., 1980. 329 с.
8. Захаров А.А., Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л., 1977. С. 92.
9. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys // Wear. 2003. V. 255. P. 917.
10. Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н., Горюнов Г.Е. Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо-вольфрам // Электрохимия. 2001. Т. 37 № 7. С. 789.
11. Захаров Е.Н., Гамбург Ю.Д. Некоторые закономерности осаждения сплава железо-вольфрам из цитратно-аммиакатных растворов // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 8. С. 1001.
12. Захаров Е.Н., Гамбург Ю.Д., Горюнов Г.Е., Ляхов Б.Ф. Влияние катионов щелочных металлов и аммония на процесс осаждения и структуру сплавов железо-вольфрам // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. С. 993.
13. Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н. Влияние водорода на аморфизацию сплавов железо-вольфрам, получаемых при электрохимическом синтезе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 6. С. 792.
14. Вячеславов В.П. Электрохимическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1968. С. 60.
15. Vaibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A. and Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472.
16. Ludwig K., Hauch J., Mattheis R., Barholz K.U., Rieger G. Adapting GMR sensors for integrated devices // Sens. Actuators A, 2003. V. 106. P. 15.
17. Zhang X., Misra A., Wang H., Shen T.D., Nastasi M., Mitchell T. E., Hirth J.P., Hoagland R.G., Embury J.D. Enhanced hardening in Cu/330 stainless steel multilayers by nanoscale twinning // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 995.
18. Anderson P.M., Bingert J.F., Misra A., Hirth J.P. Rolling Texture in nanoscale Cu/Nb multilayers // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 6059.
19. Liu Z.J., Vyas A., Lu Y.H., Shen Y.G. Structural properties of sputter-deposited CN_x/TiN multilayer films // Thin Solid Films. 2005. V. 479. P. 31.

20. Haseeb A.S.M.A., Celis J.P., Roos J.R. Fretting wear of metallic multilayer films // *Thin Solid Films* 2003. V.444. P.199.
21. Kirilova I., Ivanov I., Rashkov St. Anodic behaviour of one and two-layer coatings of Zn and Co electro-deposited from single and dual baths // *J. Appl. Electrochem.* 1998. V. 28. P. 637.
22. Jensen J.D., Gabe D.R., Wilcox G.D. The practical realisation of zinc-iron CMA coatings // *Surf. Coat. Technol.* 1998. V.105. P. 240.
23. Chawa G., Wilcox G.D., Gabe D.R. Compositionally modulated Zinc alloy coatings for corrosion protection // *Trans IMF.* 1998. V.76. P. 117.
24. Kalantary M.R., Wilcox G.D., Gabe D.R. Alternative layers of zinc and nickel electrodeposited to protect steel // *Br. Corrosion J.* 1998. V. 33. P. 197.
25. Herman A.M., Mansour M., Badri V. Deposition of smooth Cu(In,Ga)Se₂ films from binary multilayers // *Thin Solid Films*, 2000. V.361–362. P. 74.
26. Pasa A.A., Schwarzacher W. Electrodeposition of thin films and multilayers on silicon // *Phys. Stat. Sol.* 1999. V.173. P. 73.
27. Toth Kadar E., Peter L., Becsei T., Schwarzacher W. Preparation and magnetoresistance characteristics of electrodeposited Ni-Cu alloys and Ni-Cu/Cu multilayers // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.3311.
28. Jyoko Y., Kashiwabara S., Hayashi Y., Schwarzacher W. Preparation of Perpendicular Magnetization Co/Pt nanostructures by electrodeposition // *Electrochem. Solid Stat. Lett.* 1999. V. 2. P. 67.
29. Аждер В.В., Дроздов Ю.Н., Комендант В.И. и др. Основные закономерности трения, смазки и заедания при ускоренном и замедленном циклическом скольжении // *Трение и износ.* 1988. Т. 9. № 4. С. 581.
30. Tsyntsar N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikumar A., Prosycevas I., Celis J.-P. Iron-Tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths // *Surface&Coatings Technology*, 2009. V. 203, Issues 20–21. P. 2983.
31. Tsyntsar N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoru D., Dikumar A., Celis J.-P. Electrodeposition and tribological characterization of nanostructured Co-W and Fe-W alloys // *Proceedings of the International Conference BALTTTRIB'2009, Kaunas, 19–21 November, 2009.* P. 59.
32. Czupryk W. Frictional transfer of iron in oxidative wear conditions during lubricated sliding // *Wear* 2000, V. 237. P. 288.

Поступила 21.04.10

Summary

The ways of expanding the application of nanocrystalline electrolytic FeW alloys in the presence of multilayers and of an oil lubricant have been investigated. It is shown that the friction in the presence of lubricants can reduce the coefficient of friction and the penetration of oxygen into sliding pairs, thereby improving wear resistance behaviour of FeW coatings as compared to their behaviour at dry friction, where the surface tribo-oxidation is the dominating process. The electrodeposition of multilayer coatings FeW/Cu from a single bath is shown to be possible, and their tribological and mechanical properties are investigated. It is demonstrated that multilayers also lead to an improvement of wear resistance characteristics of the coatings, even at dry friction and a relatively high normal load of 10 N.

КУМУЛЯЦИЯ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ. ЭНДОИОНЫ И ЭНДОЭЛЕКТРОНЫ Фуллеренов. РЕЗОНАНСЫ В СВОЙСТВАХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СЛОЯМИ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА

ФГУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
ул. Центральная, дом 7а, г. Троицк, 142190, Московская обл., Россия, filvys@rambler.ru

Введение. Фуллерены, нанотрубки, клатраты, онионы представляют собой особый класс наноструктур, обладающих четко выраженным свойством формирования "ловушек" для других нанобъектов – отдельных атомов, молекул или подобных, вложенных друг в друга (матрешечных) структур, например для эндофуллеренов (фуллерены с заключенным внутри атомом или молекулой) [1, 2].

Для обозначения эндофуллеренов используется формула $M_k@C_n$, где M – инкапсулированный атом или молекула, а нижние индексы k и n указывают на число таких атомов и атомов углерода в молекуле фуллерена соответственно. Используемое обозначение позволяет отличать эндоэдральные молекулы от обычных химических соединений, которые в случае фуллеренов обозначаются символом M_kC_n . Во всех указанных случаях вложенные структуры сформированы электронейтральными атомами или молекулами, которые сами состоят из сложно распределенных в пространстве слоев положительных и отрицательных зарядов. (Основы такого понимания или фемтотехнологий со слоями объемного заряда заложил еще Резерфорд в начале прошлого века.) В то же время хорошо известно, что молекулы фуллеренов являются сильными акцепторами электронов, так, сродство к электрону у C_{60} – 2,7 эВ [1]. Благодаря этому молекулы фуллеренов способны захватывать электроны и легко образовывать химические соединения. Электроны из-за образования химической связи локализуются с внешней стороны молекулы фуллерена. Как показывают эксперименты, по-видимому, возможен и другой "сценарий" взаимодействия электрона с фуллереном (или иной полый молекулой).

Характерный размер ячейки L молекулы C_{60} (пентагон или гексагон) – не более 2,8 Å. Этот размер соответствует минимальной энергии электрона ~ 18 эВ (в случае плоской волны де Бройля), способного покинуть через эти ячейки внутренний объем C_{60} ($E = p^2/2m$, $p = (h/L)$, где h – постоянная Планка, m – масса электрона). Если электрон обладает энергией более 18 эВ, то он может проникать вовнутрь полый молекулы и покидать ее. Закономерно предположить наличие некоего диапазона значений резонансных энергий электрона, достаточного для того, чтобы электрон проник внутрь молекулы, но не смог покинуть её.

Иными словами, фуллерены представляют ловушку для электронов, обладающих резонансной энергией. В итоге резонансного захвата во внутреннюю полость возникает возможность формирования эндоэлектронов в фуллеренах и иных полых молекулах. Это свойство полых молекул – играть роль ловушек для электронов с резонансными энергиями – открывает новые возможности в плане управления свойствами композитных материалов (их параметрами). Так, подбирая концентрации полых молекул (квантовых резонаторов), например фуллерена, можно понижать теплопроводность материалов, увеличивать их прочностные характеристики, формируя двойные слои объемного заряда [3, 4], и т.д. Отрицательный ион фуллерена с эндоэлектроном или их системой в полости можно назвать эндоионом. Статья посвящена обоснованию возможности такого "сценария". Аналитические расчеты и имеющиеся многочисленные эксперименты [5–7] (см. ссылки в [6, 7]) свидетельствуют в пользу данного предположения. Если открытие эндоэдралов произошло практически одновременно с открытием фуллеренов, то о возможном появлении эндоэлектронов и соответственно эндоионов фуллеренов и иных полых молекул впервые сообщалось в [3, 4] в виде гипотезы и её качественного обоснования.

Взаимодействие молекул C_{60} с электронами. Взаимодействие молекул C_{60} с электронами изучалось во многих работах. По-видимому, нет другой молекулы (за исключением ее производных и C_{70}), способной образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы (ОМИ) при энергии бомбардирующих электронов до 20 эВ [5–7]. Механизм стабилизации ОМИ относительно отщепле-

ния электрона при столь большой избыточной энергии, запасенной в нем, до сих пор неясен [5–7] (см. рис. 1). Действительно, если бы прилипание к молекулам фуллерена происходило по классическому механизму захвата электрона атомом углерода в потенциальную яму, без глубокого проникновения электрона вовнутрь фуллерена, то следовало ожидать единственный пик только в области малых энергий электронов, как это наблюдается в случае молекулы SF_6 (рис. 1, б). В случае **полой** молекулы C_{60} наблюдается совсем другая картина (рис. 1). Так как в экспериментах обнаружен порог прилипания (рис. 1) активизированного электрона к C_{60} и C_{70} , то можно было бы привлечь механизмы диссоциативного прилипания, требующие определенной энергии активации электронов. Однако продуктов распада C_{60} после захвата резонансного электрона обнаружено не было [6]. У исследователей нет единого мнения относительно механизма резонансного захвата и более медленных ($\approx 1 \div 1,5$ эВ) электронов [5–7]. Резонансные пики в сечениях прилипания (см. рис. 1), согласно [7], для C_{60} в экспериментах наблюдаются при энергиях активации электронов $E_n = 0,2; 1,5; 4,5; 5,5; 8$ эВ.

Если первый резонансный уровень с $n = 1$ четко идентифицируется на рис. 1, а и б (в [6] указывается, что $E_1 = 0,24$ эВ), то уровни $n = 2-5$, отмеченные в работе [7], установлены менее точно и их наличие вызывает сомнение (так в [6] приводятся значения $E_{2-5} = 2,25; 3,8; 4,9; 6,1$ эВ). При хорошем внешнем согласии результаты экспериментальных работ [5–7] существенно отличаются в деталях резонансных уровней (рис. 1, а, б и в). Так, энергия активации первого резонансного уровня иона C_{60}^- , установленная в [6], равна 0,24 эВ, что на 20% отличается от значения, приведенного в [7]. В разы отличаются относительные величины первых пиков по отношению ко вторым (рис. 1, а, б и в). Автор склоняется к большей достоверности результатов с абсолютными значениями сечений, приведенных в [6], хотя и эти результаты, по-видимому, могут быть уточнены в дальнейших, более точных экспериментах. Согласно [6] (рис. 1, а), эффективный радиус поляризационного взаимодействия превышает характерный радиус молекулы C_{60} (0,36 нм) и для электронов с энергией порядка 2 эВ достигает 0,62 нм, что на $r_{ind} \approx 0,26$ нм превышает радиус молекулы. Это явление, несомненно, связано с поляризационными силами, возникающими между внешним (экзо-) электроном и поляризованной этим экзoeлектроном молекулой C_{60} (или иной поляризующейся молекулой). В результате поляризационного взаимодействия происходит формирование внутри полости молекулы стоячей сферической волны – эндоэлектрона.

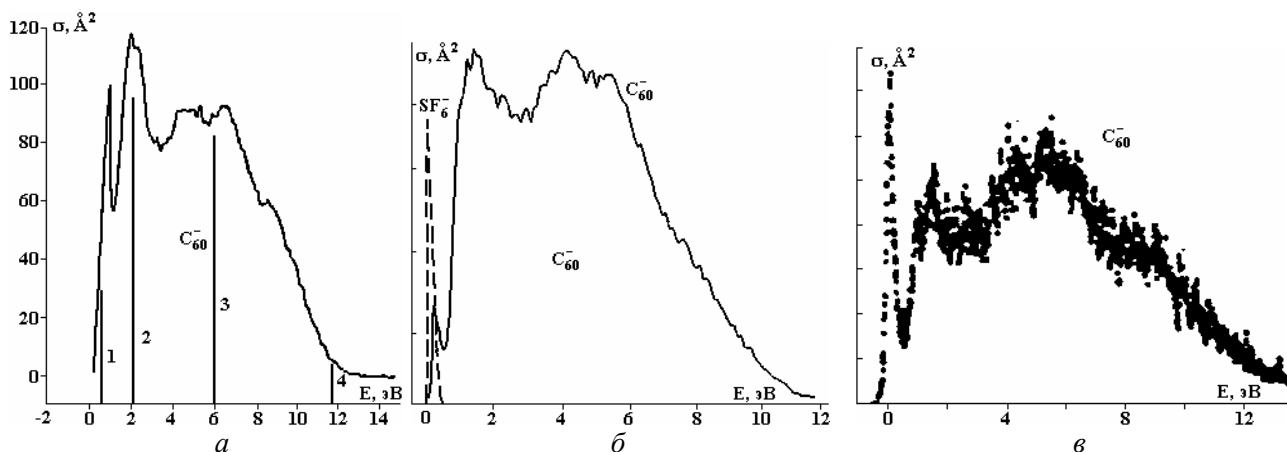


Рис. 1. Экспериментально измеренные сечения прилипания электрона к C_{60} в зависимости от его энергии: а) для C_{60} [6]. Прямыми жирными вертикальными линиями отмечены собственные энергии (с главными числами $n = 1, 2, 3, 4$), рассчитанные по (9) с учетом действия сил поляризации C_{60} на стабилизацию эндоиона фуллерена; б) относительные сечения прилипания электрона к SF_6 и C_{60} для потока C_{60} ($T = 673$ К) [7]; в) экспериментальные кривые эффективного выхода резонансного захвата электронов молекулами фуллерена C_{60} [5]

Хорошо изучено взаимодействие молекулы C_{60} с внешним электроном в случае взаимодействия с атомами щелочного (или щелочно-земельного) металла. При комнатной температуре C_{60} кристаллизуется в форме гранецентрированной кубической решетки с относительно слабыми межмолекулярными силами связи. Такие молекулярные кристаллы C_{60} называют фуллеритами. В плотноупакованной ГЦК структуре (параметр решетки равен 1,417 нм) молекулы C_{60} представляются шарами радиусом 1,002 нм. На одну молекулу C_{60} приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты с радиусами 0,206 и 0,112 нм соответственно. Такие большие пустоты делают фуллерит перспективным для синтеза новых соединений внедрением в них разнообразных атомов и молекул. Та-

кое внедрение называется интеркалированием [1]. Если в результате интеркаляции атомов происходит передача валентных электронов молекулам C_{60} , то такие соединения называются фуллеридами и обозначают M_kC_{60} . Здесь $M = K, Rb, Cs$ и др. Валентные электроны делокализуются по оболочке C_{60} , тем самым они образуют молекулярные анионы C_{60}^{-k} , при этом разница в длинах двойной и одинарной связей уменьшается. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) таких интеркалированных фуллеренов смещаются по отношению к интрамолекулярным спектрам молекул фуллерена почти на 6 см^{-1} на каждый переданный молекуле C_{60} валентный электрон в низкочастотную область [8–10]. Из электронной структуры молекулы C_{60} следует, что при восстановлении C_{60} заполняется низший свободный уровень t_{1u} , на котором может разместиться до $k = 6$ электронов [1, 2, 11]. Согласно [8–11] можно полагать, что если происходит захват электронов наноматериала (металла или полупроводника) на оболочку C_{60} (электрон садится в потенциальную яму) и концентрация анионов сравнима или превышает концентрацию недопированных электронами C_{60} , то спектр допированного электронами C_{60} также должен смещаться на 6 см^{-1} на захваченный электрон [8–11]. Однако если электрон с энергией $E > 0$ сбрасывается во внутреннюю полость фуллерена из-за генерации поляризационных сил, которые исчезают при проникновении электрона внутрь полой молекулы, то такие сдвиги могут и не наблюдаться. Действительно, как показано в данной работе, эндоэлектрон с энергией активации $E > 0,2$ эВ локализуется поляризационными силами в центре полых молекул (на примере C_{60}), не образует с ними химических связей, а за границей области локализации ($r \geq R$) вероятность его нахождения равна нулю (то есть $\psi(r \geq R) \equiv 0$).

Взаимодействие внешнего электрона с полыми наноструктурами. Кумулятивно-топологический механизм захвата электрона при формировании эндоионов. Для оценки профиля захвата электрона по механизму резонанса формы рядом исследователей выбирается сферически-симметричный прямоугольный потенциал с энергетической ямой во всей полости C_{60} (с отрицательной энергией $-2 \div 3$ эВ, см., например, [12] и ссылки в этой работе). Это ошибка в постановке задачи, так как никакой потенциальной ямы во внутренней полости C_{60} нет. Энергия захваченного электрона E в полости все время остается существенно больше нуля. В этих работах поляризация молекулы C_{60} , способствующая постоянному возврату (кумуляции) захваченного электрона к центру полой структуры, учитывается некорректно. Потенциальная яма с размерами порядка полой молекулы не образуется. В результате действия поляризационных сил происходит формирование отражающего электрон (к центру полой молекулы) барьера (квантово-кулоновского фокусирующего «зеркала»). Это фокусирующее к центру фуллерена поляризационное «зеркало» (барьер) для захваченного электрона формируется на короткий миг синергетическими (совместными) полями нескольких оголившись положительно заряженных ионов атомов углерода, появившихся из-за поляризации молекулы только в тот момент, когда этот эндоэлектрон покидает объем полой молекулы (то есть становится экзоэлектроном). Основное время электрон без действия кулоновских потенциалов движется по инерции к центру уже не поляризованной молекулы. Величина средней электронной поляризуемости полых молекул C_{60} велика – $\alpha = 90 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Основной ошибкой в теоретических работах является не учет внутренней, существенной области без потенциала, в которую может происходить сброс налетающих на молекулу электронов с энергией от 0,2 до 12 эВ с последующим их постоянным отражением от вогнутой оболочки (поляризационного «зеркала»).

Сферическая потенциальная яма, формируемая оболочкой из атомов углерода, локализована только у поверхности молекулы на размерах толщины оболочки, а не занимает весь объем молекулы C_{60} . Основной внутренний объем молекулы C_{60} свободен от кулоновского потенциала (оболочки). Потенциал является оболочечным с характерной толщиной оболочки порядка диаметра атома углерода, то есть менее 1 \AA . Поэтому все квантово-механические расчеты, выполненные в предположении, что кулоновская потенциальная яма молекулы C_{60} занимает весь внутренний объем и электрон с начальной энергией, например 10 эВ, сразу садится в эту яму с отрицательной энергией -2 эВ, по мнению автора, неверные. (Как будет доказано в данной работе, размер радиуса отражающей оболочки определяется силами поляризации и превышает геометрический радиус полой молекулы.)

Автор считает, что механизмом «стабилизации» электронов с энергиями менее 18 эВ, сталкивающихся с молекулой фуллерена, служат его отщепление во внутреннюю полость молекулы C_{60} (рис. 2) и последующая локализация электрона, то есть формирование во внутренней полости C_{60} стоячей волны – эндоэлектрона. В процессе проникновения электрона в фуллерен существенную роль играют поляризация молекулы C_{60} и её геометрическая сферическая форма (выпуклая с внешней стороны и вогнутая с внутренней). Как доказывается в данной работе, такая геометрия определяет не только ширину потенциального барьера, но и его высоту (до 18 эВ).

Попав во внутреннюю область после отщепления от внутренней поверхности молекулы C_{60} , электрон уже не может свободно покинуть замкнутую молекулу, если его энергия E находится в пределах $0,2 \text{ эВ} \leq E \leq 18 \text{ эВ}$. Только захват электрона во внутреннюю полость C_{60} как в ловушку с отражающими к центру «зеркалами» позволяет разумно объяснить значительные сечения «прилипания» (рис. 1) при энергиях электронов выше потенциала ионизации – $I_{C_{60}} = 7,6 \text{ эВ}$. Минимальная кинетическая энергия электронов, способных находиться во внутреннем объеме молекулы C_{60} , должна быть больше $0,2 \text{ эВ}$. Это определяется принципом неопределенности и диаметром молекулы C_{60} : $D \approx 0,72 \text{ нм}$ ($R = 0,36 \text{ нм}$).

В резонансном захвате электрона (в указанном диапазоне его энергий) молекулой C_{60} и соответствующим формированием эндоиона $e_k @ C_n$ играют следующие факторы:

1) поляризация фуллерена (например, молекулы C_{60}) при взаимодействии с налетающим электроном;

2) ускорение электрона синергетическим (совместным) полем ионов атомов углерода, возникших из-за поляризации C_{60} , и дальнейшее его ускорение к центру полый молекулы при движении в области ядра одного из атомов углерода;

3) отсутствие из-за геометрического фактора поляризации молекулы при наличии электрона внутри (внутри поверхность молекулы вогнута, а вовне – выпукла).

После поляризации молекулы подлетающим электроном последний ускоряется в поле иона углерода и приобретает кинетическую энергию, необходимую для проникновения и накопления (кумуляции) электронов во внутреннем объеме C_{60} . Электрон после огибания ядра иона покидает ускоряющий его ион, влетая во внутренний объем молекулы C_{60} . Теряя кинетическую энергию, эндоэлектрон внутри молекулы C_{60} опять «распухает»: растет его характерная длина волны де Бройля (рис. 2). При этом молекула возвращается в неполяризованное состояние и поляризационный потенциал исчезает до момента выхода электрона из полый молекулы. Из-за геометрического фактора электрон внутри молекулы C_{60} менее эффективно поляризует молекулу, чем вне ее. Обусловлено это вогнутостью внутренней поверхности молекулы C_{60} .

Такие различия геометрии электронных оболочек для внешнего и внутреннего электронов обуславливают резонансное рассеивание внутреннего электрона сразу десятком электронов оболочки (их число обратно пропорционально кинетической энергии электрона или квадрату длины волны де Бройля), а для внешнего электрона, наоборот, обуславливают возможность ускориться и фокусироваться к центру выпуклой положительно заряженной части C_{60} . При энергии эндоэлектрона порядка $0,2 \text{ эВ}$ он вообще не может ее поляризовать согласно теореме Гаусса и взаимодействует со всеми электронами оболочки C_{60} одновременно. И, следовательно, "квантово-классический" эндоэлектрон с энергией от $0,2 \text{ эВ}$, попавший в сферическую молекулу C_{60} , не может выбраться из неё, если не разрушен каркас фуллерена. Для электрона с энергией существенно больше $0,2 \text{ эВ}$ взаимодействие происходит с меньшим количеством электронов и тем самым повышается вероятность его проникновения через потенциальный барьер оболочки C_{60} (с увеличением энергии электрона уменьшается эффективный барьер оболочки). При энергии электрона больше 18 эВ он свободно покидает внутренний объем C_{60} .

Стабилизация отрицательного иона $e_k @ C_n$, таким образом, происходит из-за кумулятивного сброса налетающих электронов ядрами атомов углерода в ловушку – внутренний объем молекулы – и последующей генерации сил поляризации при выходе электрона за пределы полый молекулы. Это предположение обосновывается аналитическими исследованиями, выполненными в данной работе, и их сравнением с экспериментами, выполненными в [5–7].

Для нанотрубки геометрический фактор рассеивания электрона внутри нее имеет 2D-размерность. Аналогичное рассеивание в нанотрубке обеспечивает баллистическую проводимость нанотрубок. Так как в нанотехнологии были давно созданы тонкие протяженные квазиодномерные и квазидвумерные структуры сложной геометрии – нанотрубки и нанопленки, то одновременно возникла необходимость в теоретическом описании поведения электрона в рамках таких сложных структур. В теоретических моделях считается, что вне этих областей волновая функция $\psi(r, t)$ квантовой частицы экспоненциально быстро убывает (модель мягких стенок) либо равняется нулю (модель жестких стенок). Выше нами была обоснована модель жестких стенок для слабоэнергетичных электронов (например, $E_n < I_{C_{60}}$), обусловленная одновременным взаимодействием эндоэлектрона сразу с большим количеством электронов оболочки C_{60} .

В ряде теоретических работ в адиабатическом приближении рассматривались решения модели тонкого изогнутого цилиндра с «закрученной границей» или тонкой искривленной пленки [13]. Разномасштабность в тонких протяженных структурах удобно характеризовать малым «адиабатиче-

ским» параметром $\chi = D/L$, который в [13] полагался малым. Здесь D – диаметр нанотрубки, L – её длина. В рамках этих моделей было показано, что «геометрический потенциал» или наличие жестких стенок в пустом волноводе создает эффективное притяжение к точкам наибольшей кривизны оси. Термин «геометрический потенциал» впервые введен В.П. Масловым в [14]. В случае фуллеренов, как понятно, такой точкой кумуляции является центр фуллерена. Так как для фуллерена параметр адиабатичности $\chi = D/L$ становится равным 1, то обобщенный адиабатический принцип для описания динамики электрона в искривленных наноструктурах, разработанный в [13], не пригоден для ловушек – фуллеренов. В этом случае $D = L$.

Однако в рамках сферической модели с жесткими стенками удастся рассчитать для эндоэлектронов собственные значения резонансных энергий и собственные функции для полых квантовых резонаторов Гельмгольца. Это доказывает возможность формирования на базе полых молекул (в частности, C_{60}) квантовых ловушек (резонаторов) для электронов. Ловушка обусловлена все тем же геометрическим потенциалом [14], отражающим электрон от оболочки полый молекулы к её центру. (Следует отметить, что название работы [14] «Асимптотики собственных функций уравнения $\Delta u + k^2 u = 0$ с краевыми условиями на эквидистантных кривых и рассеяние электромагнитных волн в волноводах» соответствует целям данной работы – найти решение для случая C_{60} , см. также (1).) Действительно, в такой сферически-вогнутой для эндоэлектрона ловушке внутренний электрон с энергией более 0,2 эВ одновременно взаимодействует со всеми электронами десятка атомов углерода и только при энергии более 18 эВ может свободно покинуть внутреннюю полость фуллерена. Таким образом, в случае фуллерена «геометрический потенциал» эффективно фокусирует электрон к центру внутренней полости и постоянно отражает к центру уже внутренний – эндоэлектрон. Из вышеприведенных соображений высоту потенциального барьера можно выбрать 18 эВ.

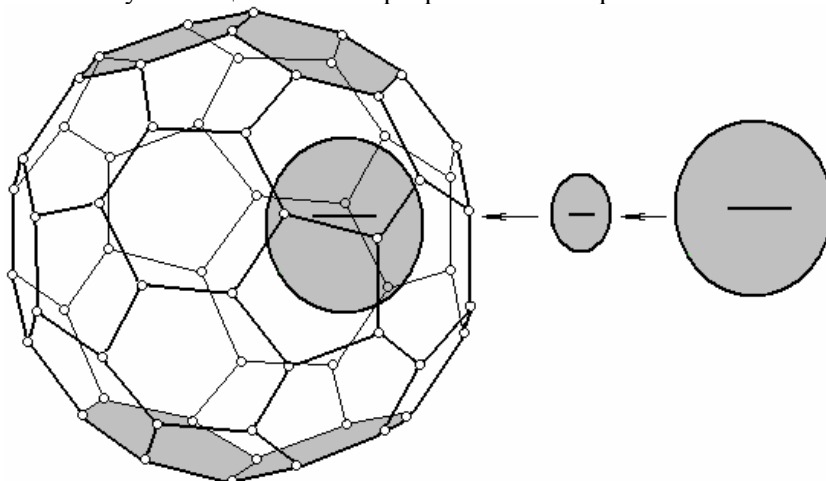


Рис. 2. Схема кумулятивного сброса электрона с энергией от 0,2 до 18 эВ в полость молекулы C_{60} и резонансного образования эндоиона $e_k @ C_n$. Приведено последовательное уменьшение длины волны де Бройля электрона, налетающего на поляризующуюся им же молекулу фуллерена [4]

Взаимодействие эндоэлектрона с вогнутыми наноструктурами. Механизм отражения и кумуляции эндоэлектрона фуллерена поляризационным «зеркалом». Рассчитаем влияние «геометрического потенциала» на кумуляцию электронов к центру фуллерена. Внутри фуллерена, где кулоновский потенциал равен нулю, электрон с полной энергией $E_n \sim 0,2$ эВ можно рассматривать как запертую оболочкой сферически-симметричную стоячую волну, отражающуюся к центру фуллерена и описываемую стационарным уравнением Шрёдингера или уравнением Гельмгольца [15, 16]:

$$\Delta\psi(r) + k_n^2\psi(r) = 0. \quad (1)$$

Здесь $k_n^2 = 2E_n m / \hbar^2$, m – масса электрона.

Решением уравнения (1) в сферически симметричном случае без учета центробежного потенциала ($l = 0$) является [16]:

$$\psi(r) = [A \cos(k_n r) + B \sin(k_n r)] / r. \quad (2)$$

В качестве граничных условий на внутренней границе отражающей оболочки, в модели с абсолютно жесткой оболочкой, ставим условие на полное внутреннее отражение:

$$\psi(r \geq R) \equiv 0, \text{ откуда } \rightarrow \text{ при } r \leq R \quad \psi(r) = A \cos(k_n r) / r. \quad (3)$$

Согласно [15, 16], в модели (1)–(3) внутри такой оболочки должны существовать собственные дискретные (резонансные) уровни энергии для запятого оболочкой электрона с энергией активации $E_n \sim 0,2$ эВ:

$$E_n = \pi^2 (n-1/2)^2 \hbar^2 / 2mR^2 = 0,37 \cdot (n - 1/2)^2 / R^2 [\text{эВ}], \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (4)$$

В соответствии с (4), задаваясь, например, $R = 0,36$ нм (радиус оболочки C_{60}), получаем при $n = 1-3$ энергетический спектр резонансных уровней захваченных электронов:

$$E_{n=1-3} = 0,71; 6,4; 17,7; \dots \text{ эВ.} \quad (5)$$

Если учесть реальную толщину оболочки C_{60} , то расчетная энергия уровней увеличится еще в 1,9 раза соответственно:

$$E_{n=1-2} = 1,3; 12,0; \dots \text{ эВ.} \quad (6)$$

Бесконечный спектр (5) или (6) обрывается тем фактом, что при кинетической энергии более 18 эВ электрон свободно может покинуть C_{60} как плоская волна де Бройля, так как его характерные размеры сравнимы с характерными размерами ячейки фуллерена (рис. 2). Даже эти результаты в первом приближении удовлетворительно согласуются с экспериментами [5–7] (рис. 1). Приведенные в [5] результаты громоздких численных расчетов по модели, восходящей к модели Томаса – Ферми, как указывают авторы [5], дают наименьшую энергию колебательной моды для случая $C_{60} \sim 2,55$ эВ. Несомненно, следовало бы провести численные расчеты распределения плотности электронов в C_{60} методом функционала плотности (см., например, [17]) в присутствии налетающего электрона. Однако определенные детали структуры сечений и физика явления кумуляции электронов в полые молекулы могут быть уточнены далее и в рамках, предложенной автором аналитической модели (1)–(4).

Пространственное распределение электрона в полости молекулы фуллерена.

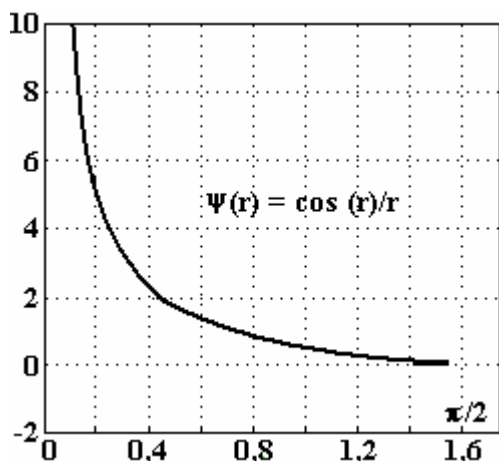


Рис. 3. Зависимость ψ_1 -функции электрона от расстояния до центра полый молекулы (r – в радианах)

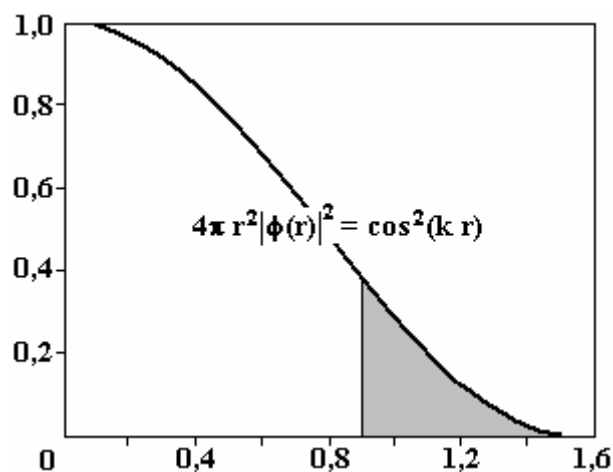


Рис. 4. Относительная вероятность найти электрон в полости C_{60} от расстояния до центра фуллерена. Затемнена относительная вероятность нахождения электрона вне оболочки C_{60} .

Итак, ψ -функция основного состояния электрона внутри полости фуллерена согласно (3) является гиперболически спадающей функцией от начала координат. Однако из (3) не следует, что вероятность найти электрон на нулевом расстоянии от центра молекулы фуллерена равна бесконечности. Вероятность того, что электрон находится в объеме dV , как мы знаем [18], равна $|\psi(r)|^2 dV = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 dr$. Следовательно, относительная вероятность найти электрон в шаровом слое на расстоянии r от центра молекулы фуллерена определяется $\cos^2(k_n r)$ (рис. 4). Максимальная вероятность найти электрон в полый сферической молекуле действительно достигается в её центре, так как оболочка с такими граничными условиями постоянно отражает электрон к центру структуры. Функция $\psi(r)$ не является гладкой в начале координат и, более того, является неограниченной в центре фокусировки. Так работает геометрический потенциал искривленных поверхностей, введенный В. Масловым в 1958 г. [14], в случае полых сферически симметричных молекул. Этот геометрический потенциал и определяет кумуляцию электрона к центру структуры C_{60} и особенности формирования ψ -функции электрона в полости фуллерена. Геометрический потенциал обращается в бесконечность в начале координат, а $\psi(r)$ не только терпит излом, но и сама становится бесконечной ($\cos(k_n r)/r \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow 0$). В этом решении учитывается кумуляция электрона геометрическим потенциалом. Прежде

чем определить возможный спектр физических явлений, приводящих к возникновению этого потенциала, оценим вероятность проникновения электрона через потенциальный барьер оболочки C_{60} .

Проникновение через «геометрический» потенциальный барьер. Вероятность W проникновения эндоэлектрона через «геометрический» барьер определяется рядом параметров [15]:
 $W \sim C \cdot \exp(-4\pi(2m(U-E))^{1/2} \cdot d/h) \approx \exp(-1,08 \cdot 10^{10} \cdot (U-E_n)^{1/2} \cdot d)$.

Одним из них является величина характерной ширины барьера d [м] и вторым – величина потенциала U [эВ]. По-видимому, d можно считать для эндоэлектронов с энергией порядка 1 эВ, равным радиусу $C_{60} \approx 0,36$ нм. Высота барьера пусть равна 18 эВ. Характерное время существования эндоиона фуллерена, согласно этим предположениям, порядка $10^{-(8 \pm 9)}$ с. Если между протуннелировавшим электроном и фуллереном было бы кулоновское отталкивание, как в случае α -распада атомных ядер, то обнаружить эндоионы фуллерена было бы практически невозможно, так как по этим оценкам время пребывания электрона внутри C_{60} ничтожно. Однако в результате распада эндоиона фуллерена происходит поляризация уже нейтральной молекулы фуллерена и экзэлектрон опять фокусируется к центру молекулы поляризационными силами. Поэтому ионы с эндоэлектронами с положительной энергией активации менее 12 эВ есть и в период времени, достаточного для их обнаружения и исследования [5–7] (рис. 1). Ответственным за их продолжительное существование является поляризационное взаимодействие C_{60} с электроном, только что покинувшим полую молекулу. Поляризационное взаимодействие возвращает протуннелировавший через оболочку C_{60} электрон обратно к центру фуллерена, если энергия этого электрона меньше энергии поляризационного взаимодействия электрона и молекулы фуллерена.

Наличие поляризационного взаимодействия молекулы C_{60} с внешним электроном в разы увеличивает эффективный радиус геометрического потенциала, то есть радиус электрона отражается обратно в молекулу C_{60} : $R \rightarrow R + r_{ind}$. При этом время жизни соответственно увеличивается до 10^{-4} с. Однако для электронов с резонансной энергией активации E_n , способных зеркально отражаться в поляризационном потенциале (зеркале) молекулы C_{60} , время жизни в полую молекулу возрастает еще в большее число раз. Это явление формирования долгоживущего «солитона» в области C_{60} доказывает резонансным характером прилипания активизированных электронов, обнаруженного в экспериментах, например [5–7] (рис. 1), и аналитическим исследованием, проводимым в данной работе.

Поляризационное взаимодействие. Подробное сравнение аналитических расчетов с экспериментальными исследованиями. Эффективный радиус взаимодействия молекулы C_{60} с электроном можно оценить из экспериментальных данных [6] (см. рис. 1,а). Согласно эффективному сечению, приведенному на рис. 1,а, эффективный радиус взаимодействия $R_1 \approx (\sigma/\pi)^{1/2}$ порядка 0,56 нм для первого резонанса и $R_2 \approx 0,62$ нм для второго собственного значения энергии. Таким образом, поляризационное взаимодействие может существенно стабилизировать эндоион фуллерена при определенных энергиях эндоэлектрона (не превышающих энергию поляризационного взаимодействия), что согласуется с экспериментальными наблюдениями [5–7].

Оценим $e\varphi_{ind}$ – характерную энергию поляризационного (индуцированного) взаимодействия электрона с поляризующейся им молекулой фуллерена. Электрическое поле диполя молекулы C_{60} , действующее на электрон, возбуждающий поляризацию этой же молекулы [19]:

$$E(r) = 2P/r^3 = 2\alpha E(r)/r^3 = 2\alpha e / 4\pi\epsilon_0 r^5. \quad (7)$$

Интегрируя (7) по r , найдем энергию поляризационного взаимодействия электрона и молекулы фуллерена $e\varphi_{ind}(r)$:

$$e\varphi(r) = -\alpha e^2 / 8\pi\epsilon_0 r^4 = 0,065 \cdot (r_0/r)^4 \text{ [эВ]}. \quad (8)$$

Здесь $r_0 = 1$, а r измеряется в нм. Задавшись расстоянием от электрона до молекулы фуллерена в 0,26 нм, что соответствует максимальному сечению прилипания электрона к C_{60} (см. рис. 1,а), получаем $e\varphi(r_{ind}=0,26) \approx 14$ эВ. При таких энергиях длина волны де Бройля (0,33 нм) сравнима с радиусом молекулы фуллерена. Дальнейшее ускорение налетающего на фуллерен электрона, из-за поляризации C_{60} , происходит уже на нескольких ионах углерода (см. п. 2), что и позволяет электрону проникать во внутреннюю полость фуллерена. С другой стороны, если энергия налетающего электрона больше характерной энергии поляризации ($e\varphi_{ind} \sim 14$ эВ), то инерционность электрона с такой кинетической энергией уже может противодействовать поляризационным силам. Это должно приводить к существенному уменьшению характерного времени жизни эндоиона фуллерена в зависимости от энергии эндоэлектрона по мере увеличения его энергии в области 14 эВ. Такая закономерность действительно наблюдается в экспериментах [5–7] (рис. 1). Экспериментальные наблюдения [5–7] позволяют сделать вывод, что $e\varphi_{ind}$ для $C_{60} \sim 12$ эВ.

Модификация математической модели для учета поляризационных взаимодействий. В соответствии с учетом поляризационных сил, возвращающих электрон обратно в C_{60} , можно выбрать характерный радиус стоячей волны для электрона не $R = 0,36$, а больший, например, на величину $0,26$ нм, то есть $R + r_{ind} = 0,62$ нм. В этом случае энергетический спектр, определяемый характерным размером поляризационного «колодца», согласно (4), следует модифицировать, отсюда:

$$E_{n=1-4} = 0,23; 2,1; 6,0; 11,8 \text{ эВ.} \quad (9)$$

При такой модификации наблюдается хорошее согласие (9) с экспериментальными данными, представленными на рис. 1, а, в. Если учесть, что r_{ind} для первого пика сечения несколько меньше, чем для второго, то модифицированное значение $E_{n=1} \approx 0,28$ эВ. Следовательно, часть времени электрон находится внутри C_{60} , а меньшая часть времени (рис. 4) – в области действия сил поляризации, которые и определяют характерные размеры стоячей волны электрона и собственный энергетический спектр сферически-симметричного квантового резонатора для электрона (C_{60}). Модифицированная модель, учитывающая поляризационное взаимодействие C_{60} с электроном с энергией $E_n \sim 0,2$ эВ, представлена на рис. 5.

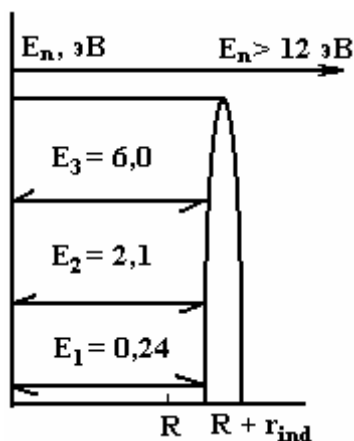


Рис. 5. Схема модифицированной модели эндоиона фуллерена, учитывающая влияние поляризационного барьера («зеркала») и соответствующее увеличение (на r_{ind}) эффективного размера стоячей волны

По экспериментальным наблюдениям (рис. 1, а), энергия резонансного захвата не превышает 12 эВ, следовательно, согласно (9), $k = 2n$ – главное число стабилизированных поляризационными силами эндоэлектронов в эндоионе $e_k @ C_n$ не превышает 6. Согласно [11], анионы C_{60}^{-k} с $k = 6$ в экспериментах не наблюдались.

Если создать искусственно условия, при которых фуллерены плотно покрывают наноматериал и электроны могут находиться на поверхности наноматериалов только внутри C_{60} , то в таких материалах могут формироваться слои объемного заряда, модифицирующие интегральные свойства композитных материалов, содержащих полые молекулы.

Электрические поля, возникающие вокруг эндоионов фуллеренов, могут в разы (в k раз) превышать электрические поля вокруг свободных электронов, а на поверхности модифицируемых эндоионами наноматериалов достигать и превышать кристаллические поля (10^{10} В/м) [4].

Модификация свойств наноматериалов при формировании двойных слоев объемного заряда на их поверхности. Молекулы фуллерена C_{60} в обычных условиях формируют кристалл – фуллерит [1]. Молекула фуллерена на протяжении последнего десятилетия является одним из наиболее часто исследуемых объектов самыми разнообразными спектральными методами [1, 2]. Напыление металлов и полупроводников кристаллами фуллеренов – фуллеритами – может приводить к ряду замечательных свойств, в частности к кулоновскому плавлению фуллеритов [3], кулоновскому упорочению нанообъектов при их сжатии, уменьшению теплопроводности, повышению термостойкости наноматериала [4] и др. Происходить это может из-за захвата существенной части электронов нанообъекта фуллеренами, выступающих ловушками для электронов с энергиями от 0,2 до 12 эВ. Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия двух заряженных ионов в фуллерите с $k = 1$ порядка 1,4 эВ ($D \approx 1$ нм). Согласно результатам данной работы, накопление энергии в полости C_{60} может достигать $E_{\Sigma} = 2 \cdot (E_1 + E_2 + E_3) \approx 17$ эВ на один эндоанион $e_k @ C_{60}$ с $k = 6$.

Расчеты для высших фуллеренов. Если предположить, что r_{ind} слабо меняется для высших фуллеренов, а их геометрический эффективный радиус R пропорционален $N^{1/2}$ (N – число атомов углерода в высшем фуллерене, при этом $4\pi R^2 \sim N$), то расчеты собственных энергий квантовых резона-

торов представляют собой простую арифметическую задачу. Спектр (9) следует разделить на квадрат геометрического фактора для высшего фуллерена. Этот фактор $\zeta_{70} = 1,03$ для C_{70} ; $\zeta_{84} = 1,09$ и $\zeta_{90} = 1,12$.

Так, для C_{70} из (4) получаем

$$E_{n=1-4} = 0,21; 1,9; 5,6; 11,1 \text{ эВ.} \quad (10)$$

Приблизительно такое уменьшение величины резонансной энергии первого пика для C_{70} наблюдается в экспериментах согласно [5–7].

Выводы. В данной работе впервые аналитически исследованы квазистационарные взаимно резонансные процессы кумуляции и рассеивания (распыла) волн де Бройля электронов с **резонансной энергией активации** такого дуального пульсирующего кумулятивно-диссипативного процесса. Показано, что в результате локализации в области полой молекулы (квантового резонатора Гельмгольца) двух резонансных процессов – кумуляции и распыла (диссипации) – происходит формирование стационарной стоячей волны. Кумуляция электрона с энергией больше нуля к центру квантового резонатора (полой молекулы) происходит из-за фокусирующих поляризационных сил (поляризационных «зеркал», возвращающих электрон к центру молекулы). Поляризационные «зеркала» возникают, и их действие усиливается на определенном расстоянии от центра, только если электрон находится за оболочкой C_{60} (рис. 5). Поляризационные зеркала, возвращающие электрон к центру фуллерена, обусловлены генерацией синергетических (общих) электрических полей частью положительно заряженного каркаса фуллерена. При поляризации происходят смещение электронной оболочки и оголение положительного заряда ядер атомов углерода. В результате поляризации часть отрицательного заряда оболочки перемещается в дальнюю область от вышедшего из полости электрона. По мере удаления электрона от центра поляризующейся молекулы его энергия уменьшается в результате действия поля диполя C_{60} , а потенциальная энергия электронной оболочки C_{60} увеличивается. При этом кинетическая энергия электрона передается в энергию электронной оболочки C_{60} . Распыл эндоэлектронов от центра C_{60} обусловлен их инерционностью (импульсом или полной кинетической энергией E_n , отличной от нуля). Эндоэлектроны в эндоионах ($e_k@C_{60}$) имеют положительную полную энергию E_n , но из-за поляризационных сил, действующих на них со стороны поляризующейся молекулы, локализуются (постоянно кумулируют) к центру этой полой сферически-симметричной молекулы (например, C_{60}).

Проведенное сравнение аналитически (см. (9)) и экспериментально установленных величин резонансных энергий прилипания к C_{60} [6] показало хорошее совпадение. Так для первых двух резонансов (рис. 1,а) совпадение не превышает погрешностей в экспериментах [6] ($\approx 10\%$). Проведенное исследование доказало важность не только поляризации полой молекулы в стабилизации эндоиона фуллерена с эндоэлектронами с энергией активации от 0,2 до 12 эВ, но и значимость резонанса (совпадения) энергии активации электрона и собственной энергии самоорганизующегося квантового резонатора Гельмгольца $e_k@C_{60}$, формирующегося из C_{60} в присутствии электрона с резонансной энергией активации.

Хорошим совпадением экспериментально полученных резонансов (рис. 1,а) и аналитически вычисленных собственных значений энергий квантовых резонаторов по предложенной автором модели (1)–(4) доказана возможность формирования отрицательно заряженных эндоионов фуллеренов $e_k@C_{60}$ с захваченными электронами во внутреннюю полость (эндоэлектроны) с резонансными значениями энергии активации.

Долго живущие из-за резонансного поляризационного взаимодействия с C_{60} эндоэлектроны с резонансной энергией активации в $e_k@C_{60}$ не вступают в химические связи с атомами углерода. Поэтому ожидать в экспериментах модификацию связей и спектров молекулы C_{60} в $e_k@C_{60}$ даже на уровне $5\text{--}6 \text{ см}^{-1}$ на электрон, как в случае интеркалированных фуллеридов [8–10], по-видимому, не приходится, но представляется возможным исследовать резонансное поглощение в области энергий $\Delta E = E_i - E_{i-1}$, где $i = 2$ или 3 (рис. 5).

В качестве доказательства явления кумуляции электронов в $e_k@C_{60}$ в данной работе аналитически решено стационарное уравнение Шреденгера (однородное уравнение Гельмгольца) (1) для полых сферически-симметричных молекул с учетом поляризационных сил (кулоновских «зеркал», вдруг возникающих при туннелировании электрона сквозь сетку C_{60}) на периферии поляризующихся молекул (см. (3) и рис. 5). Аналитически вычислены не только собственные (резонансные) значения энергии (9), но и соответствующие им профили собственных ψ -функций, определяющих вероятность нахождения электрона в полости молекулы (3). В соответствии с этим для сферически-симметричного квантового резонатора аналитически вычислена: вероятность нахождения электрона с резонансной энергией активации в полости полой молекулы (рис. 4). Оказывается, что, несмотря на

подавляющую вероятность ($\approx 70\%$) нахождения электрона внутри молекулы фуллерена (рис. 4), эффективный радиус эндоиона из-за специфики зависимости сил поляризации от расстояния до поляризуемой молекулы превышает характерный размер молекулы на величину r_{ind} . Относительная величина $\zeta = (R + r_{\text{ind}})/R$ – масштабная поправка на поляризационное взаимодействие (или просто масштабная поправка в терминологии [12]), как следует из сравнения аналитической модели и экспериментов [6] (рис. 1,а), растет от $\zeta = 1,56$ до $\zeta = 1,71$ с увеличением энергии налетающего электрона с 0,24 до 2,07 эВ. Соответственно r_{ind} от первого резонанса ко второму изменяется от 0,2 до 0,26 нм. Из сравнения экспериментальных наблюдений и аналитических расчетов следует, что характерный размер эффективной поляризации молекулы C_{60} (r_{ind}) (или масштабная поправка в терминологии [12]) существенно зависит от энергии налетающего электрона (если величины максимумов в сечениях прилипания в [6] измерены с точностью $\approx 10\%$). При энергиях электронов более 8 эВ сечение прилипания резко падает с увеличением энергии активации (рис. 1) [5–7]. Если в аналитической модели учесть зависимость эффективного сечения прилипания (радиуса эндоиона) от энергии налетающего электрона, то точность совпадения энергий первого и второго резонансов, рассчитанных по (4) с экспериментально установленными резонансными энергиями активации, будет $\approx 90\%$ (рис. 1,а).

Таким образом, в данной работе предложены реальный **физический механизм резонансного захвата электрона поляризующимися полыми молекулами** и его простая аналитическая модель, позволившая установить спектр энергии активации электронов и собственный спектр квантового резонатора $e_{1-3}@C_{60}$ (см. (9)), согласующийся с экспериментально наблюдаемыми резонансами в сечениях прилипания электронов к C_{60} [6] с точностью не хуже $\pm 10\%$ (по $E_{1 и 2}$). Предложенная модель позволяет проводить верификацию экспериментальных результатов, полученных в [5–7], и уточнять масштабную поправку на поляризационное взаимодействие. В работе доказана не только важность поляризации полый молекулы в стабилизации эндоиона фуллерена с эндоэлектронами с энергией от 0,24 до 12 эВ, но и значимость резонансного совпадения собственных энергий квантового резонатора – фуллерена с кинетической энергией электрона. Кинетическая энергия электрона выступает в качестве энергии активации пульсирующего резонансного процесса (захвата внутреннего «солитона»), формируемого резонансным поляризационным барьером (кулоновским «зеркалом»).

Эффект резонансного взаимодействия полых молекул с электронами с энергиями активации от 0,24 до 12 эВ определяется:

- 1) поляризационным взаимодействием (поляризационным кулоновским «зеркалом», фокусирующим электроны внутрь полости);
- 2) геометрией полый молекулы фуллерена и
- 3) энергетическим резонансом (совпадением собственной энергии самого квантового резонатора с энергией активации электронов).

Из сравнения экспериментальных наблюдений за сечением резонансного прилипания [5–7] и аналитических расчетов энергетического спектра (см. (9)) обосновывается возможность формирования и продолжительного существования эндоионов (или эндоэлектронов) фуллерена $e_k@C_{60}$ с $n = 3$ или $k = 6$ (согласно принципу Паули).

Эффект кумуляции электронов в полые молекулы (ловушки для электронов) может быть применен для управления в полупроводниках (концентрацией носителей заряда, их термическими, электрическими свойствами) и упрочнения материалов со свободными электронами. Свойство фуллеренов ловить электроны и формировать из эндоэлектронов эндоионы фуллеренов открывает возможность модифицировать наноматериалы, применяя кулоновские силы и локализованные в пространстве синергетические (внутренние, общие) электрические поля [3, 4]. Эта фемтотехнология микромира, обоснованная Резерфордом, обнаружившим существенное разделение заряда в атоме, как доказывает автор в своих работах [3, 4], начинает существенно проявляться уже в наномире из-за квантовых свойств электрона. Квантовые свойства поляризующихся резонаторов (проявляющиеся в зависимости сечения прилипания от энергии электронов), самосогласованные с резонансной энергией активации электронов, могут обуславливать резонансный (колебательный) характер изменения макропараметров нанокмозитов в зависимости от объемной концентрации квантовых модификаторов (например, C_{60}).

Нами на примере C_{60} исследована кумуляция волн де Бройля (и ψ -функции) электронов в поляризующихся, квантовых, сферических резонаторах – полых молекулах. Апробированный на C_{60} и старших фуллеренах метод может быть применен для моделирования явлений, обусловленных поляризацией молекул как в случае нанотрубок, так и в случае других молекул со значительными величинами поляризуемости (α). Механизм резонансного кумулятивно-диссипативного захвата электрона и формирование отрицательного иона $e_k@C_n$ с электроном внутри полости молекулы, согласно схеме

на рис. 2, может быть модифицирован для механизма кумулятивно-диссипативного захвата во внутреннюю полость поляризующихся атомов с последующим формированием эндоэдральных структур – фуллеренов и нанотрубок, внутри которых заключены один или несколько электронов и атомов. Полученные результаты можно применить для описания поляризационных процессов между электронами с резонансной энергией активации и любыми сложными поляризующимися молекулами.

В соответствии с имеющимися экспериментами [3-5], проведенными аналитическими расчетами и их отличным совпадением с этими экспериментами, при учете поляризационного взаимодействия, в данной работе классифицированы квантовые точки, линии (провода) и ямы в зависимости от знака полной энергии электронов на бесконечности от квантового «ящика», захватывающего электрон (с $E > 0$ или с $E < 0$). В классических строго финитных квантовых структурах полная энергия квантовой частицы $E_n < 0$ (FQ-частицы), а в ограниченных поляризационными силами инфинитных квантовых структурах полная энергия квантовой частицы на бесконечности от поляризующегося квантового ящика $E_n > 0$, но, тем не менее, поляризационные силы локализуют такие заряженные частицы с резонансными кинетическими энергиями $E_n > 0$ (IQ-частицы) в области поляризующегося квантового «ящика» (рис. 1). IQ-частицы кумулируют полную энергию электрона, приходящего из бесконечности, в области квантового «ящика». В отличие от них, FQ-частицы формируются при кумуляции электронов и сбросе части полной энергии электрона (диссипации энергии в окружающее пространство) в виде электромагнитного излучения.

Рассмотренные свойства, обусловленные формированием заряженных эндоэдральных структур и заряженных бислоев из таких структур, в частности из отрицательных ионов $e_k @ C_n$, на поверхности положительно заряжающихся наноматериалов представляют, по мнению автора, как научный, так и практический интерес и требуют дальнейших теоретических и подробных экспериментальных исследований.

Заключение. Опираясь на многочисленные эксперименты (см., например, [5–7]) и ссылки в этих работах, автор, на примере резонансного захвата электрона квантовым резонатором – C_{60} , доказал, что и в микромире происходит самоорганизация кумулятивно-диссипативных структур, открытых и исследованных в мезомире в [20]. Кумулятивные структуры, исследуемые нами, в отличие от диффузионных структур, открытых Тьюрингом, формируются в результате схлопывания к центру конвективных потоков [20], а не только на потоках диффузионных, как в [21]. В кумулятивно-диссипативных конвективных структурах возможны самокумуляция массы, энергии, импульса, заряда и электрического поля, обусловленные кулоновскими (поляризационными) силами. Эта идея в общем виде сформулирована автором в [20] и детализирована в данной работе с учетом важности квантовых свойств электронов и квантовых свойств резонатора C_{60} . Следовательно, в данной работе очередной раз доказана возможность самофокусировки (кумуляции) материи, обусловленная не силами гравитации, а электрическими силами, которые в 10^{40} сильнее гравитационных (и в v/c раз магнитных). На такую мощную кулоновскую кумуляцию энергомассовоимпульсных потоков не рассчитывал в [22] Е.И. Забабахин, один из создателей самой мощной бомбы.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ, государственный контракт № 02.513.12.3061 и РФФИ (проект № 09-08-13682-офи_ц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. Учебное пособие для вузов. М.: Изд-во. Экзамен, 2005. 688 с.
2. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // УФН. 2000. 170. № 2. С. 113.
3. Высикайло Ф.И. Формирование иона фуллерена и кулоновское плавление фуллеритов / Тез. докл. науч.-практич. конференции «Нанотехнологии производству-2009», 1–3 декабря 2009. Фрязино, С. 18–19.
4. Высикайло Ф.И. Физические принципы упрочнения материалов слоями объемного заряда // Электронная обработка материалов. 2010. № 4. С. 4–12.
5. Туктаров Р.Ф., Ахметьянов Р.Ф., Шиховцева Е.С., Лебедев Ю.А., Мазунов В.А. Плазменные колебания в молекулах фуллеренов при электронном захвате // Письма ЖЭТФ. 2005. **81**. № 4. С. 207–211.
6. Jaffke T., Illenbergen E., Lezius M., Matejčík S., Smith D. and Mark T.D. Formation of C_{60}^- and C_{70}^- by free electron capture. Activation energy and effect of the internal energy on lifetime // Chem. Phys. Lett. 1994. 226. С. 213.

7. Huang J., Carman H.S. and Compton R.N. Low-Energy electron attachment to C₆₀ // J. Phys. Chem. 1995. 99. С. 1719.
8. Wang K.A., Wang Y., Dresselhaus M.S. et al. Raman scattering in C₆₀ and alkali – metal – doped C₆₀ films // Phys. Rev. 1992. **B. 45**, 1955.
9. Denisov V.N., Mavrin B.N. et al. Raman Scattering and Lattice Dynamics of Fullerenes M_xC₆₀ // Optics and Spectroscopy 1994. Vol. **76**. № 2. С. 242.
10. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press. London. 1995.
11. Reed C.A. and Dolskar R.D. Discrete Fullerene Anions and Fullerenium Cations // Chem. Rev. Vol. 2000. **100**. С. 1075–1120.
12. Нафикова Е.П., Асфандиаров Н.Л., Фокин А.И., Ломакин Г.С. Применение модели объединенного атома для оценки времени жизни отрицательных молекулярных ионов относительно автоотщепления электрона // ЖЭТФ. 2002. **122**. № 4(10). С. 700–706.
13. Белов В.В., Доброхотов С.Ю., Маслов В.П., Тудоровский Т.Я. Обобщенный адиабатический принцип для описания динамики электрона в искривленных наноструктурах // УФН. 2005. **175**. № 9. С.1004.
14. Маслов В.П. Асимптотики собственных функций уравнения $\Delta u + k^2 u = 0$ с краевыми условиями на эквидистантных кривых и рассеяние электромагнитных волн в волноводах // ДАН СССР. 1958. **123**. С. 631.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учеб. пособие. В 10-ти томах Т.3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1974. 752 с.
16. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 576 с.
17. Yang S., Yoon M. et al. Electron transfer and localization in endohedral metallofullerenes: Ab initio density functional theory calculations // Phys. Rev. 2008. **B. 78**. С. 115435.
18. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в атомную физику. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. 303 с.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учеб. пособие. В 10-ти томах Т. 2. Теория поля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 536 с.
20. Высокыйло Ф.И. Кумуляция электрического поля в диссипативных структурах в газоразрядной плазме // ЖЭТФ. 2004. **125**. № 5. С. 1071–1081.
21. Turing A.M. The chemical basis of the morphogenesis // Proc. Roy. Soc. B. 1952. V. 273. P. 37–71.
22. Забабахин Е.И., Забабахин И.Е. Явления неограниченной кумуляции. М.: Наука, 1988. С. 171.

Поступила 21.07.10

Summary

The cumulation of de Broglie waves of electrons in the hollow molecules (for example, C₆₀) was investigated. The existence of negatively charged endo-ions of fullerenes with trapped electrons in the inner cavity (endo-electrons) is proved. The stationary equation Schrödinger (Helmholtz) for hollow polarized molecules is solved analytically. An endo-electron has a positive total energy, but because of the polarization forces is localized (constantly cumulating) in the center of the hollow spherically symmetric molecule (C₆₀). Analytically calculated own ψ -function and own energy, determine the probability of finding an electron in a cavity of a hollow molecule. Proper energy of a quantum cavity (C₆₀) is compared with experimental studies of cross sections of electron attachment to C₆₀ dependencies on electron energy. The importance of the polarization hollow molecules in the stabilization of the fullerene endo-ions with endo-electrons (with energies from 0.2 to 12 eV) is proved. The effect of the cumulation of electrons in the hollow of the molecule (the trap for electrons) can be used to control the concentration of charge carriers, their thermal, electrical properties of semiconductors and hardening of materials with free electrons. Quantum properties of polarized cavities could cause a variation of parameters of nanocomposites with the concentration of quantum modifiers (C₆₀).

П. Н. Белкин

АНОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

*Костромской государственной университет им. Н. А. Некрасова,
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, belkinp@yandex.ru*

Введение

Предлагаемый обзор посвящен научным и техническим результатам, полученным в области анодной химико-термической обработки, которая является развитием идей Бориса Романовича Лазаренко. Среди многих его интересов на первое место могут претендовать электрические разряды. Тем более что у истоков знаменитого открытия находилась дипломная работа ученого – сравнительный анализ эрозионной стойкости токопроводящих материалов для повышения долговечности электрических контактных устройств. Ожидалось, что замыкание и размыкание рубильников в жидкости снизят эрозию, но эта гипотеза не подтвердилась. Зато заинтересовались разрядами в жидкой среде как диэлектрической, так и проводящей. Начиная с 1960-х годов в ИПФ АН МССР под руководством академика Б.Р. Лазаренко работала исследовательская группа, изучавшая разряды в водных электролитах. Была установлена роль электрических разрядов, возникавших в электролитических прерывателях тока, выявлена специфика газового разряда с электролитными электродами, определен вклад тепловых и электрохимических процессов в исследуемых явлениях. Эти работы были выполнены А. А. Факторовичем и В. Н. Дураджи [1].

Дальнейшую эволюцию тематики определили широкие контакты с научными школами, которые занимались прикладной стороной разрядных явлений в электролитах. К ним относятся катодный электролитный нагрев для закалки или обработки давлением, химико-термическая модификация металлов и сплавов, очистка поверхностей от различных загрязнений [2–4].

Реальные электрохимико-термические технологии появились в СССР на Харьковском тракторном заводе в 1930-х годах. Катодный вариант нагрева деталей или заготовок изучался прежде всего как электрохимический процесс. С 1950-х годов исследователи Великобритании, Франции, Германии, Индии, Японии стали публиковать материалы, посвященные электролитному нагреву металлов и сплавов. Примерно тогда же началось патентование отдельных разработок, чаще всего японскими авторами. Отечественные результаты исследований механизма явления катодного нагрева, а также предложенные технические решения и разработка оборудования для их реализации были осмыслены и описаны в монографиях И. З. Ясногородского.

В 1960-х годах В. С. Ванин показал возможность эффективного использования анодного варианта нагрева для проведения химико-термической обработки. Постепенно это направление стало ведущим в работе упомянутой группы молдавских исследователей и других коллективов. В современной «Химической энциклопедии» анодное диффузионное насыщение называется электрохимико-термической обработкой. Ниже будут рассмотрены основные стороны механизма явления и варианты его практического применения.

Теплофизические аспекты анодного нагрева

Нагрев анода реализуется в трёхфазной системе, которая содержит парогазовую оболочку (ПГО), отделяющую металлический анод от водного раствора электролита. Именно в ПГО выделяется тепло, обусловленное прохождением электрического тока. На рис. 1 обозначены потоки тепла из оболочки, где q_l – плотность теплового потока, направленного из оболочки в раствор электролита, q_s – плотность теплового потока, расходуемого на испарение электролита; q_a – плотность теплового потока, направленного из оболочки в анод. Без сплошной и устойчивой оболочки разогрев детали-анода до температур выше 200–250 °С невозможен. Показано, что образование оболочки обусловлено локальным вскипанием электролита в прианодной области, где выделяется большая часть энергии источника питания. Влияние электролитного выделения газа относительно мало. Установлены требования к составу электролита, в котором возможен нагрев стальных, титановых и некоторых других сплавов. Необходима достаточно высокая удельная электропроводность раствора (не менее $0,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), температура термического разложения его компонентов не должна превышать

400–500 °С, нежелательна высокая смачиваемость обрабатываемого металла электролитом. Рекомендуемое значение краевого угла – не менее 50° [5].

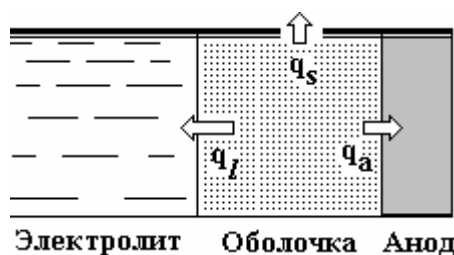


Рис. 1. Схема тепловых потоков в анодной парогазовой оболочке

Известна модель анодного нагрева, в которой прохождение тока описывается электрическими разрядами в парогазовой среде [6]. Наряду с этим получила развитие концепция эмиссии анионов из кипящего электролита и их переноса на образец-анод в электрическом поле, используемая в данной работе [7, 8]. Объемная мощность источника тепла в ПГО может быть выражена различными способами – с учетом влияния пространственных зарядов или без него, то есть по закону Ома [9]. Распределение температуры в оболочке, а также вольт-амперные (ВАХ) и вольт-температурные (ВТХ) характеристики анодного нагрева могут быть рассчитаны на основе решения уравнения теплопроводности в оболочке с различными граничными условиями [10]. На рис. 2 приведены типичные ВТХ и ВАХ анодного нагрева, полученные экспериментально.

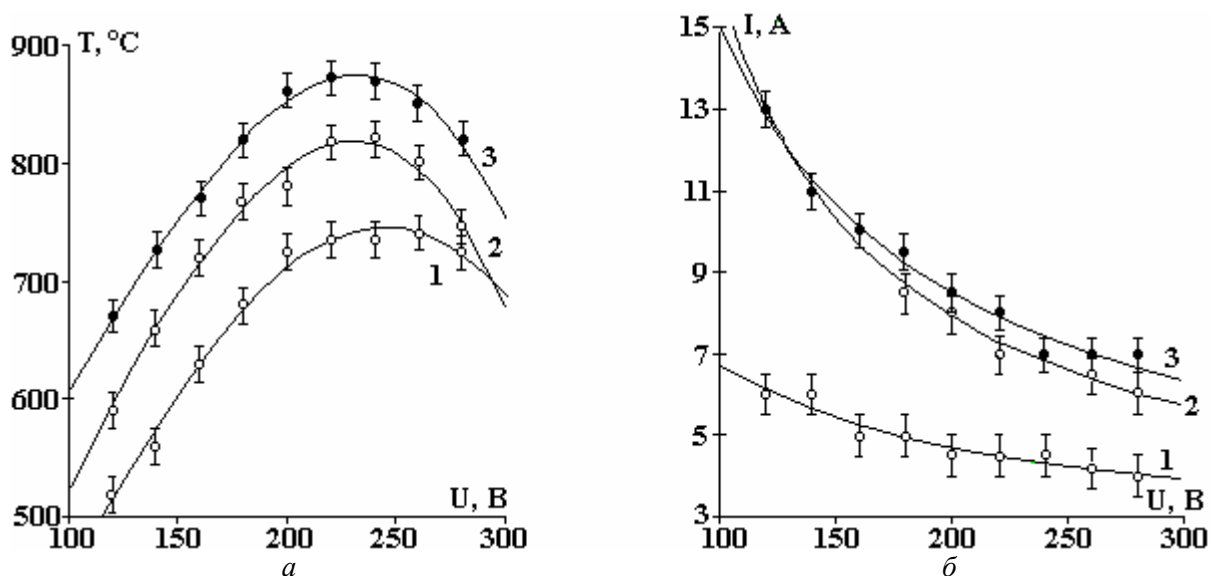


Рис. 2. Вольт-температурная (а) и вольт-амперная (б) характеристики нагрева стальных образцов (диаметром 10 мм, длиной 25 мм) в 10% растворе хлорида аммония. Естественная конвекция, глубина погружения верхнего края образца, мм: 1 – 0; 2 – 45; 3 – 90

Специфика анодного нагрева заключается в том, что увеличение напряжения обеспечивает повышение выделяемой мощности, несмотря на снижение тока из-за утолщения ПГО, которое вызвано усилением образования пара. Такая закономерность наблюдается на восходящей ветви ВТХ. Убывающая ветвь ВТХ, вероятно, связана с изменением типа проводимости ПГО. Имеется гипотеза, объясняющая этот участок появлением электрических разрядов, вызывающих разбрызгивание электролита, капельки которого охлаждают деталь-анод. С другой точки зрения появление охлаждающих капелек может быть вызвано бомбардировкой поверхности электролита ионами железа при растворении стальной детали-анода.

Плотность теплового потока из оболочки в электролит пропорциональна напряжению нагрева. Описание теплообмена между оболочкой и деталью усложняется отсутствием материальной теплоотдающей поверхности, ее аналогом является поверхность максимальной температуры в ПГО [11], что затрудняет использование коэффициента теплоотдачи. Расчет плотности теплового потока, по данным экспериментальных измерений температуры, показал, что тепловой поток из ПГО в деталь-анод меняет знак при определенном значении вертикальной координаты (рис. 3). Поверхность мак-

симальной температуры может совпадать с поверхностью анода в его верхней части, что означает изменение направления тепловых потоков (рис. 4) [12]. Формально определяемый коэффициент теплоотдачи дает средние значения, изменяющиеся от 1900 до 3100 Вт/(м²·К) в интервале напряжений 180–300 В.

Изменение знака плотности теплового потока из ПГО в деталь связано с наличием вертикального градиента температуры, который может быть уменьшен с помощью контролируемого обтекания погружаемой детали (рис. 5). Для этого используются дополнительные вертикальные или радиальные потоки электролита, его вращение и др.

Высокие скорости разогрева до 100 град/с обусловлены малой инерционностью тонкой (десятки микрометров) ПГО, температурный диапазон от 400 до 1000 °С позволяет проводить термическую обработку многих сплавов. Скоростной нагрев дает возможность избежать роста зерна и сохранить их высокую диффузионную восприимчивость. Наличие в растворе летучих соединений создает условия для диффузионного насыщения детали-анода, высокие скорости нагрева обеспечивают быстрое достижение равновесной концентрации адсорбированных компонентов. Движение парогазовой смеси гарантирует отсутствие застойных областей и обеспечивает подвод активной среды и продуктов реакций. Легко осуществляется локальная обработка погружением в электролит рабочего участка или подачей на него струи электролита. Отключение напряжения приводит к закалке в том же электролите.

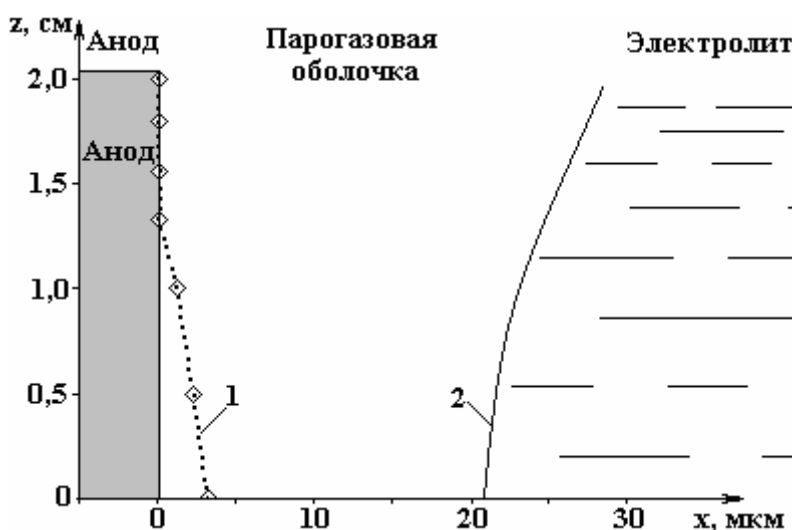


Рис. 3. Поверхность максимальной температуры (1) и профиль парогазовой оболочки (2) при напряжении 240 В

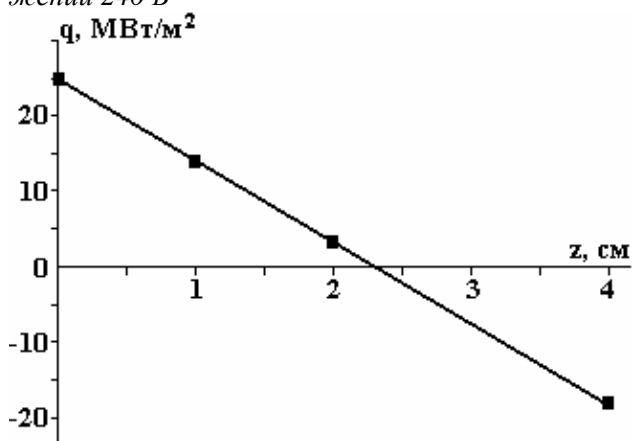


Рис. 4. Плотность теплового потока через боковую поверхность цилиндрического анода длиной 4 см в зависимости от вертикальной координаты

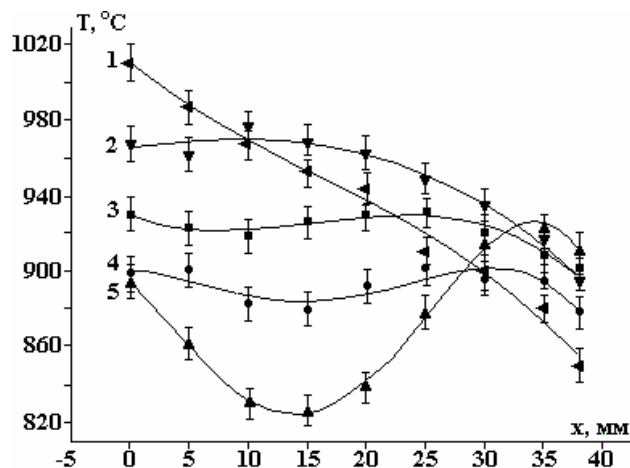


Рис. 5. Зависимость температуры на оси анода от вертикальной координаты. 1 – обтекание одной струей; 2, 3, 4, 5 – обтекание четырьмя струями. Расстояние от оси камеры до осей отверстий, мм: 2 – 10; 3 – 13; 4 – 16; 5 – 19. Напряжение 200 В

Электрохимические особенности анодного нагрева

На поверхности раздела анод – ПГО протекают процессы окисления и растворения материала анода, а также его насыщения, например углеродом при проведении цементации (рис. 6). Оксидный слой образуется за счет электрохимических и химических процессов, в том числе и высокотемпературного окисления.

Установлено, что уменьшение массы стального анода, объясняемое анодным растворением, зависит от состава электролита и концентрации его компонентов, что подтверждает анионный механизм проводимости ПГО [13]. Например, стальные образцы сильнее растворяются в растворе хлорида аммония, менее интенсивно – в нитрате аммония, еще слабее – в растворах сульфата или ацетата аммония. Ведущая роль анионов электролита также подтверждается исследованиями растворения хрома и меди в условиях анодного нагрева [14, 15].

Повышение напряжения и, следовательно, температуры нагрева на восходящей ветви ВТХ ведет к снижению массы анода, при этом растет содержание продуктов анодного растворения в электролите. Максимальный удельный съем материала анода наблюдается при напряжении 200 В (рис. 7), что соответствует максимальной температуре нагрева 890 °С в 15% растворе хлорида аммония. Этот результат получен при нагревании образцов из сталей 20, 50 и У8 в растворах хлорида аммония различных концентраций (5, 10 и 15%).



Рис. 6. Схема анодных процессов окисления, растворения и насыщения углеродом при нагреве в водном растворе электролита

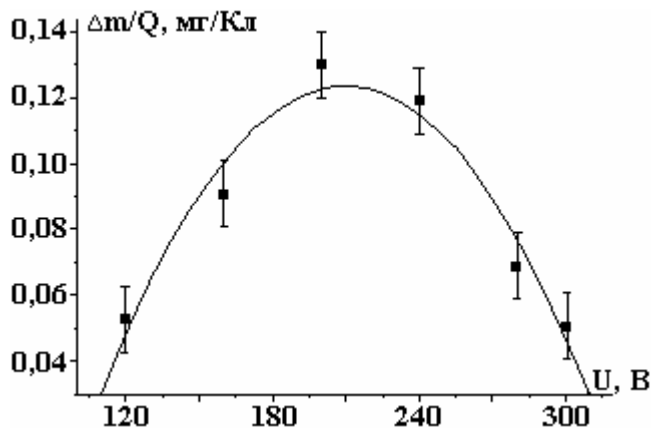


Рис. 7. Зависимость удельного съема образцов стали 20 (диаметр 12 мм, длина 10 мм) от напряжения в 15% растворе хлорида аммония в течение 5 мин

Таким образом, фактором, влияющим на убыль массы анода, является температура, а не напряжение нагрева, что подтверждает значимость высокотемпературной коррозии. Кроме того, повышение концентрации хлорида аммония от 5 до 10% приводит к увеличению удельного съема материала анода при одинаковой температуре 950 °С. Этот факт отражает заметный вклад собственно электрохимического растворения, пропорционального концентрации анионов в оболочке, по сравнению с высокотемпературным окислением. Дальнейшее увеличение концентрации аммония до 15% уже не позволяет достичь температуры нагрева 950 °С. В результате удельный съем металла анода снижается, несмотря на более высокую концентрацию анионов (табл. 1) [16].

Таблица 1. Характеристики нагрева образцов из стали 20 (диаметр 12 мм, длина 10 мм) в растворах NH_4Cl в течение 5 минут

Концентрация раствора, %	5	10	15
Максимальная температура T_{max} , °С	950±10	950±10	890±10
Напряжение, соответствующее T_{max} , В	300	240	200
Сила тока, соответствующая T_{max} , А	7,7±0,3	7,8±0,2	8,5±0,2
Удельный съем металла, мг/Кл	0,134	0,158	0,137

Масса железа в электролите превышает уменьшение массы стального анода, их разность соответствует массе кислорода, поступившего в поверхностный оксидный слой [17]. По этой причине

убыль массы образца после его анодного нагрева отражает совокупность процессов переноса железа в электролит, кислорода в нагреваемый образец и возможное насыщение углеродом или азотом.

Роль высокотемпературного окисления подтверждается данными ядерного обратного рассеяния протонов: содержание кислорода в поверхностном слое значительно возрастает по мере увеличения температуры насыщения, особенно при последующем охлаждении на воздухе (рис. 8). Электролит, содержащий азотную кислоту и глицерин, помимо хлорида аммония, приводит к формированию более толстых оксидных слоев по сравнению с хлоридно-карбамидным раствором. Меньшая глубина проникновения кислорода характерна для нагрева аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T. Отметим, что концентрация кислорода в большинстве случаев недостаточна для образования сплошного оксидного слоя любого состава, поэтому корректнее говорить о поверхностном слое, обогащенном оксидами железа в той или иной степени (табл. 2).

Известно, что оксид железа представляет собой твердый раствор вычитания, образующийся на базе химического соединения, но обладающий дефектной решеткой. Дефектами являются, во-первых, свободные узлы решетки, которые должны быть заняты атомами железа; во-вторых, узлы, принадлежащие атомам кислорода, но занятые атомами железа. Такая структура облегчает диффузионную подвижность атомов железа, которые могут перемещаться к поверхности, создавать новые оксиды и ускорять процесс окисления [8]. Кроме того, при анодном нагреве наружный оксидный слой содержит поры толщиной до 100 нм и трещины, что облегчает транспорт ионов железа из образца в раствор, кислорода из оболочки в поверхностный слой металла, а также позволяет атомам азота или углерода легко проникать в основной металл [16].

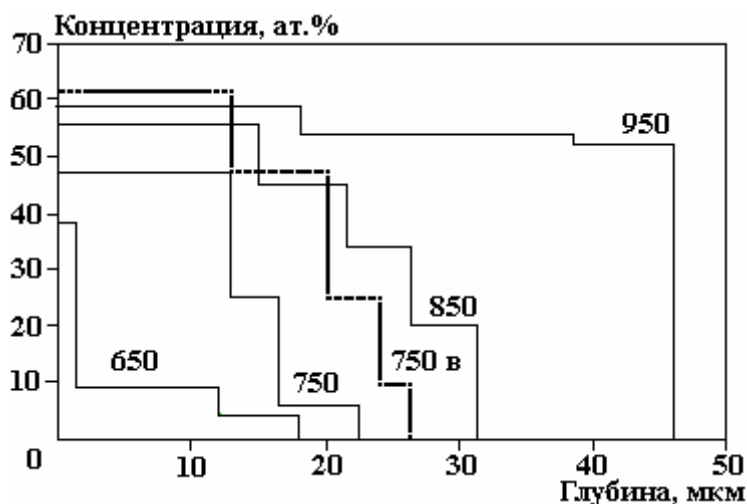


Рис. 8. Концентрационный профиль кислорода в образце стали 10 после анодного нагрева в электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 5% азотной кислоты, 10% глицерина. Продолжительность нагрева 7 мин, температура (°C) указана на линиях; охлаждение в электролите, кроме кривой 750 в для охлаждения на воздухе

Фазовый состав оксидного слоя неоднократно изучался с помощью рентгеноструктурного анализа. Окисление железа зависит в первую очередь от состава электролита и во вторую – от нагреваемого материала. При нагревании стали 3 в растворах соляной кислоты выявлен оксид FeO [18], после цементации армко-железа в растворе хлорида аммония с глицерином обнаружены FeO и γ -Fe₂O₃ [19], цементация стали 08 кп или железуглеродистых сталей ЖГр1Д2 и ЖГр0,5Д2 приводит к образованию оксидного слоя, содержащего суперпозицию фаз Fe₃O₄ и FeO [20]. Те же оксиды обнаружены после нитроцементации стали 10 в растворе хлорида аммония с карбамидом [21]. Нагрев стали 45 в растворе ацетата аммония также приводит к образованию Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Интенсивное окисление стали 45 в этом растворе позволяет получить наиболее толстые оксидные слои, достигающие, по данным металлографического анализа, 180 мкм. Такие слои обладают хорошими защитными свойствами в растворе серной кислоты 0,5 М, их образование сопровождается облагораживанием потенциала более чем на 0,6 В, увеличением сопротивления и снижением емкости электрода [22]. Аналогичные результаты были получены при исследовании коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей после их нитрозакалки в водных электролитах [23, 24].

Совокупная роль электрохимического растворения и образования оксидного слоя определяет различную шероховатость поверхности стали 20, наблюдаемую после нагрева в различных растворах при прочих равных условиях (рис. 9).

Таблица 2. Максимальное содержание кислорода в поверхностных слоях образцов по данным ЯОР протонов (ат. %)

Состав водных электролитов				
Температура, °С	10% хлорида аммония, 20 % карбамида	10% хлорида аммония, 5% азотной кислоты, 10% глицерина	10% хлорида аммония, 20% карбамида	10% хлорида аммония, 8% аммиака, 10% ацетона
	Сталь 10		12X18H10T	
650	1,8 (43)	11,9 (38)	1,2 (27)	1,1 (27)
750	6,1 (30)	51,7 (47)	1,2 (29)	1,2 (29)
850	8,2 (34)	93,9 (56)	4,1 (31)	1,9 (11)
950	14,5 (53)	102,4 (59)	9,4 (33)	

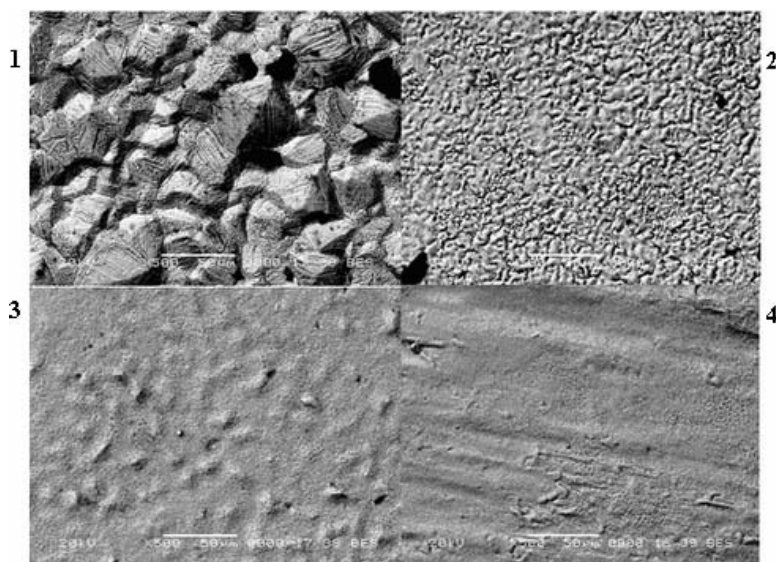


Рис. 9. Морфология поверхности стали 20. Нагрев при 900°С в течение 10 мин, охлаждение на воздухе. Хлорид (1), нитрат (2), сульфат (3) и ацетат аммония (4) РЭМ JSM-5610

Анодное растворение титана, нагреваемого в растворе хлорида аммония, также возрастает при увеличении напряжения и температуры нагрева (рис. 10). Отличие титана от изученных сталей заключается в том, что его количество в электролите совпадает с уменьшением массы образца (диаметр 8 мм, длина 10 мм) первые 10 мин обработки (рис. 11). Это говорит о незначительности массы оксидного слоя. Дальнейшее расхождение кривых может быть связано с погрешностями анализа: возможным отслоением части оксидного слоя или пренебрежением другими оксидами титана. При оценке концентрации титана в растворе предполагалось, что основным продуктом растворения является оксид TiO_2 , обнаруженный с помощью рентгеноструктурного анализа на поверхности образцов [25]. Отмечено также образование TiO в первые две минуты обработки, но при более длительном насыщении эта фаза не выявляется [26]. Поэтому пренебрежение соединениями с большим содержанием титана могло привести к заниженным результатам.

В процессе эксплуатации применяемых электролитов уменьшается концентрация ионов аммония за счет их испарения в оболочку или адсорбции высокодисперсными нерастворимыми соединениями (рис. 12). При использовании электролита на основе сахарозы интенсивность убыли ионов аммония немного ниже, чем в случае с глицериновым электролитом. Такое различие может быть связано с тем, что при эксплуатации сахарозного электролита не происходит образования высокодис-

персных оксо- и гидроксо соединений железа. Следовательно, небольшая часть ионов аммония адсорбируется на поверхности нерастворимых соединений. В целом же уменьшение концентрации ионов аммония обусловлено главным образом испарением с поверхности электролита. Аналогично убывают концентрации аммиака и ионов аммония при нагреве в 10% растворе хлорида аммония без углеродсодержащих добавок или в составах для азотирования [17].

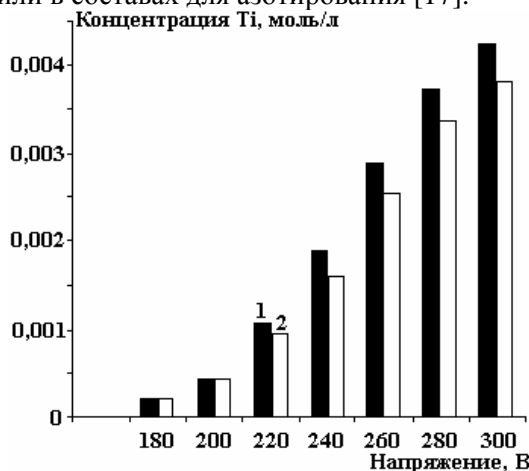


Рис. 10. Влияние напряжения нагрева на растворение сплава ВТ1-0 в течение 30 мин. Электролит – 10% раствор хлорида аммония. Температура нагрева – от 700 до 950 °С. 1 – содержание титана, вычисленное по абсолютному изменению массы образца; 2 – содержание титана, вычисленное по общему содержанию титана в растворе

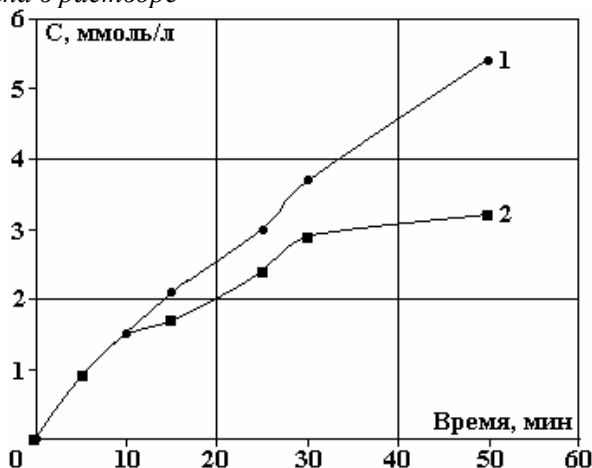


Рис. 11. Растворение сплава ВТ1-0 в 10% растворе хлорида аммония. Температура и напряжение нагрева соответственно 1000 °С, 260 В. 1 – содержание титана по изменению массы образца, 2 – содержание титана в растворе

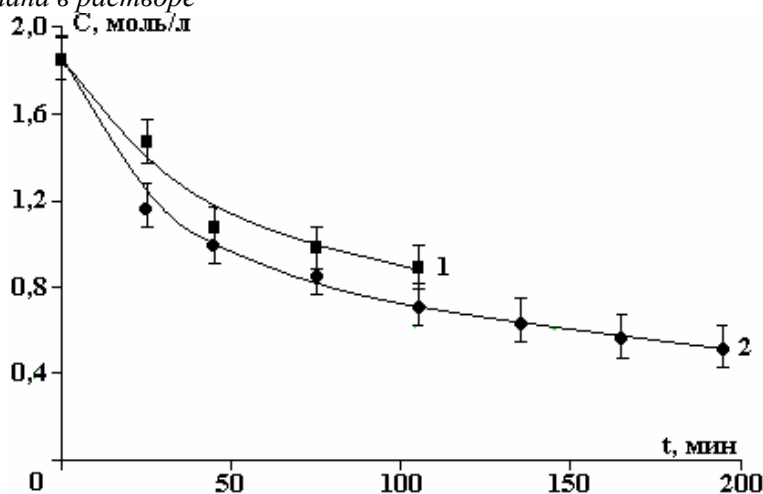


Рис. 12. Изменение концентрации ионов аммония и аммиака (суммарно) по мере эксплуатации электролитов на основе хлорида аммония (10 % масс.) с добавлением сахарозы (1) и глицерина (2) по 10 %. Температура – 880 °С, U = 240 В, сталь 30, диаметр 10 мм, длина 15 мм

Концентрация ионов хлора убывает гораздо медленнее, чем ионов аммония, и практически независимо от природы углеродсодержащего компонента рабочего электролита. Признаков выделения молекулярного хлора на аноде не наблюдается. Предполагается, что хлор совершает замкнутый цикл электрохимических превращений [17]. С поверхности раздела фаз пар–жидкость испаряется гидратированный ион хлора $Cl \cdot nH_2O$. При достижении поверхности анода гидратный комплекс распадается. Часть ионов хлора удаляется из парогазовой оболочки в атмосферу, где рекомбинирует с ионами аммония, также присутствующими в оболочке. Образовавшийся хлорид аммония оседает на стенках установки, образуя белый налет.

Технологические процессы электрохимико-термической обработки

Насыщение изделий легкими элементами происходит только в тех растворах, где у насыщающего вещества более высокое давление паров, чем у растворителя. Содержание вещества в оболочке определяется его температурой кипения и условиями движения пара, то есть особенностями подвода насыщающего компонента к обрабатываемой поверхности.

Кинетические зависимости толщины азотированных или цементованных слоев от времени имеют параболический характер, что позволяет говорить о постоянной концентрации диффузантов на поверхности. Наблюдаемый фазовый состав соответствует диаграммам состояния с учетом дополнительного окисления в парогазовой оболочке и возможной закалки. Ниже будут рассмотрены некоторые технологические процессы анодной модификации металлов и сплавов в водных электролитах.

Нитрозакалка. Известны электролиты, обладающие азотным потенциалом до 5% и позволяющие осуществить кратковременное азотирование с последующей закалкой в том же электролите [27–29]. Предполагается, что источником атомарного азота является аммиак, адсорбирующийся на поверхности детали-анода. Получаемая на среднеуглеродистых сталях структура (поверхностный оксидный слой, нитридная зона, мартенситный подслоя, перлит) обеспечивает улучшение антикоррозионных и механических характеристик [30]. Насыщение азотом при температуре 750°C в течение 5 мин с последующей закалкой позволяет увеличить предел прочности сталей 45 и 40Х на 25–30%, твердость – до 9 ГПа при снижении пластичности слоя до 65–70%, более чем в 2 раза повысить предел выносливости.

Цементация. Предложено и запатентовано множество соединений для насыщения углеродом при катодном или анодном процессе. Для анодной цементации получили распространение электролиты, содержащие хлорид аммония (10%) и глицерин (10%) или иные соединения (табл. 3) [31].

Таблица 3. Некоторые характеристики электролитов с различными добавками

Компонент	Максимальная толщина слоя после 7 мин обработки, мкм	Скорость уменьшения концентрации от 10 %, %/ч	Стоимость 1 кг, руб.	Затраты энергии, кВт/см ²	Углеродный потенциал, %
Ацетон	139	0,75	125	0,28	0,9
Глицерин	132	0,51	140	0,32	0,8
Сахароза	114	0,41	25	0,36	0,7
Этиленгликоль	42	0,57	125	0,35	0,6

Изменение концентраций углеродсодержащих компонентов в процессе цементации влияет на температуру нагрева. Скорость убыли углеродсодержащих компонентов за счет испарения связана со значениями их температур кипения: 56°C – у ацетона, 197 °C – у этиленгликоля и 290°C – у глицерина. Металлографический анализ образцов показал, что толщина перлитного слоя в процессе эксплуатации электролитов изменяется незначительно, но различна для каждого состава электролита. В процессе эксплуатации ацетонового и глицеринового электролитов толщина слоя уменьшается, сахарозного электролита практически не изменяется, а в случае с этиленгликолем – увеличивается. Этот факт может быть связан с изменением температуры анода и тока системы. Фильтрация глицеринового электролита позволяет увеличить его ресурс.

Обнаружено, что рост концентрации хлорида аммония, не содержащего углерод, увеличивает толщину цементованного слоя, что объясняется усилением анодного растворения и уменьшением толщины оксидного слоя, тормозящего диффузию углерода (рис. 13). Этот факт косвенно подтверждается тем, что увеличение концентрации хлорида аммония сопровождается ростом силы тока, по видимому, за счет повышения электропроводности раствора и оболочки.

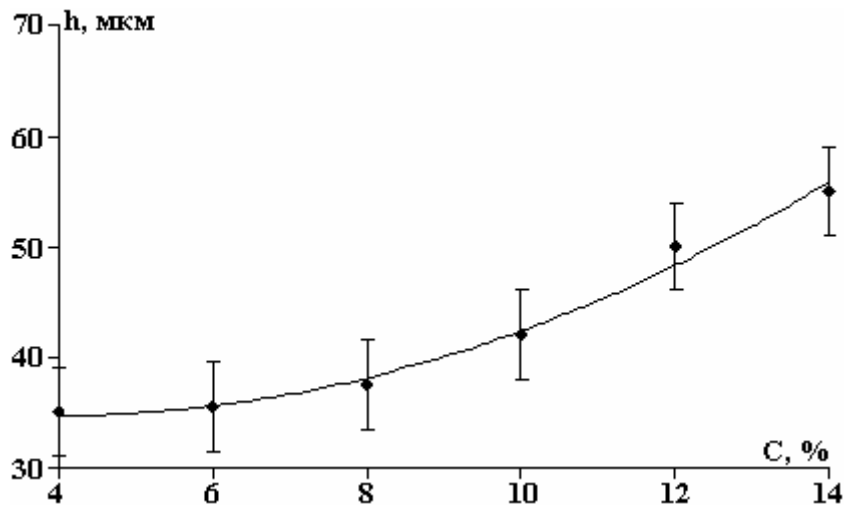


Рис. 13. Изменение толщины мартенситного слоя при увеличении концентрации хлорида аммония после 10 мин цементации при 900°C в электролите, содержащем 10 % масс. глицерина

Влияние концентраций углеродсодержащих компонентов носит более сложный характер и может быть объяснено конкуренцией двух процессов (рис. 14). При повышении этих концентраций от малых величин до 2% доминирует рост насыщающей способности среды, связанной с увеличением потока соединений углерода из электролита в парогазовую оболочку. Дальнейшее уменьшение толщины мартенситного слоя, по-видимому, происходит из-за ослабления растворения, то есть из-за увеличения толщины слоя тормозящих оксидов железа. Этот факт косвенно подтверждается экспериментально обнаруженным снижением плотности тока по мере роста концентрации углеродсодержащих компонентов. Критическое значение содержания органической добавки в электролите (2%) можно считать порогом насыщающей способности последнего.

Степень оксидирования цементуемых сталей можно оценить отношением интенсивности дифракционного максимума суперпозиции оксидных фаз Fe_3O_4 (311)– FeO (311) к интенсивности феррита, то есть к $\alpha\text{-Fe}$ (110). Минимальное окисление обнаружено после обработки в электролите с ацетоном, среднее – с глицерином, максимальное – с сахарозой (табл. 4). Цементация проводилась в течение 20 мин при 930°C в различных растворах. У цементованных железуглеродистых сталей это отношение в 1,5–1,75 раза больше, чем у цементованной стали 08 кп, причем степень окисления зависит от природы углеродсодержащих компонентов раствора. Очевидно, что процессы окисления и анодного растворения идут интенсивнее при обработке пористых спеченных изделий из-за более развитой поверхности.

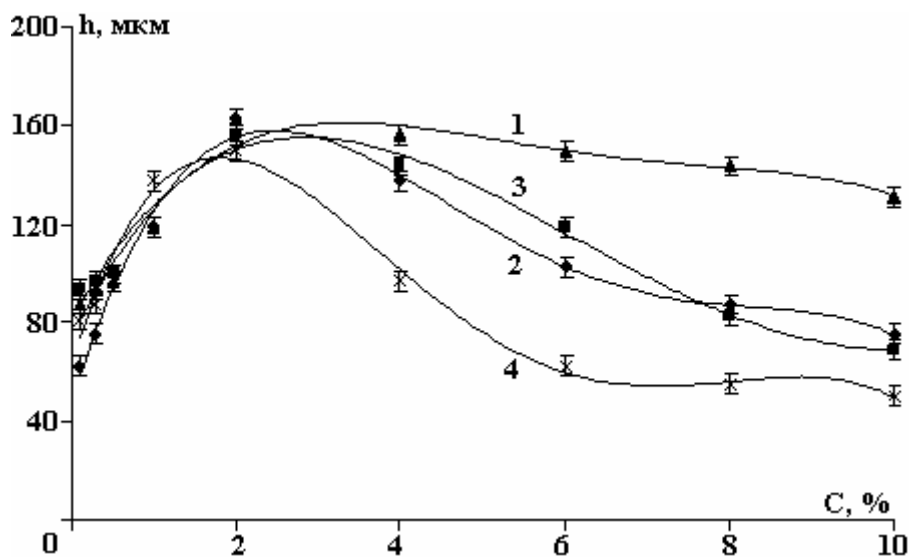


Рис. 14. Изменение толщины мартенситного слоя от концентрации углеродсодержащего компонента (1 – ацетон, 2 – глицерин, 3 – сахароза, 4 – этиленгликоль) после 10 мин цементации при температуре 900°C в электролите с концентрацией хлорида аммония 10 % масс.

В качестве корректирующего действия с учетом испарения общего объема электролита рекомендуется после 10-часовой работы электролита добавить тот или иной углеродсодержащий компонент до исходной концентрации в электролите и воды до исходного объема в установке. По мере насыщения раствора нерастворимым гидроксидом железа (III) раствор следует фильтровать.

Таблица 4. Относительная интенсивность дифракционных максимумов оксидных фаз после цементации материалов на основе железа

Материал образца	Ацетон	Глицерин	Сахароза
Сталь 08 кп	0,24	0,31	0,36
ЖГр0,5Д2	0,35	0,48	0,63

Нитроцементация. Существуют электролиты, позволяющие вести насыщение азотом и углеродом одновременно. Результатом является образование слоя с карбонитридами и мартенситным подслоем, если после насыщения проводилась закалка. Для нитроцементации в электролитах также характерны преимущественная диффузия азота при низких температурах и доминирование диффузии углерода при более высоких [32]. Более того, при повышенных температурах наблюдается дополнительное ускорение диффузии углерода за счет азота, такой вывод сделан на основании анализа перекрестных коэффициентов диффузии [33]. Обнаружено снижение коррозионных потерь стали 45 в 7–8 раз путем ее нитроцементации в электролите, содержащем 10% хлорида аммония и 20% карбамида [21]. Показана возможность повышения поверхностной микротвердости стали 12Х18Н10Т ее нитроцементацией в том же электролите без опасности межкристаллитной коррозии.

Другие виды электрохимико-термической обработки. Имеются положительные результаты насыщения сталей бором [34], показана возможность обезуглероживания сталей при анодном нагреве [35]. Выполнены исследования анодного насыщения титановых сплавов азотом и кислородом для повышения их антикоррозионных свойств [25, 36–38].

Анодный нагрев может применяться в сочетании с другими технологиями, например для модификации композиционных электрохимических [39] или электроискровых покрытий [40–42]. Показана возможность повышения коррозионной стойкости конструкционных сталей дополнительным окислением в растворе нитрита натрия [43, 44]. Анодное азотирование титановых сплавов может дополняться вакуумным старением и другими процессами [36, 37].

Оборудование

Первые установки анодного электролитного нагрева (тип УХТО) разрабатывались и изготавливались на Опытном заводе ИПФ АН МССР. Установка УХТО-2 предназначалась для закалки распорных втулок погружных скважинных насосов типа ЭЦВ. Одновременно нагревалось шесть втулок в течение 1 мин, что обеспечивало производительность до 120 шт./ч при ручной загрузке и выгрузке закаленных изделий. В качестве рабочей камеры использовалась прямоугольная ванна с неконтролируемой гидродинамикой. Потребляемая мощность установки составляла 24 кВт.

Установка УХТО-3 (25 кВт) позволяет выполнять закалку, нитрозакалку и цементацию с закалкой различных малогабаритных деталей с площадью нагреваемой поверхности до 100 см². Применение цилиндрического нагревательного устройства с продольным обтеканием детали позволяет выравнивать распределение температуры по ее поверхности и повысить качество упрочнения, а также расширить класс обрабатываемых деталей. Производительность установки определяется числом одновременно обрабатываемых деталей и составляет не менее 30 шт./ч.

Установки УХТО-4, УХТО-5 и УХТО-6 снабжены тиристорным источником питания [45]. Выпрямитель выполнен по трехфазной мостовой схеме Ларионова с управляемыми вентилями. Включение тиристорov осуществляется фазоимпульсными преобразователями, которые обеспечивают стабильность запуска и возможность работы в автоматическом режиме. Наибольшее распространение получили установки УХТО-5М и УХТО-5Б (50 кВт, 30 шт./ч) для скоростного упрочнения малогабаритной оснастки в легкой промышленности, как правило, путем цементации с закалкой. Для работы в автоматическом режиме задаются напряжения и продолжительности этапов обработки по трехступенчатому циклу: нагрев для насыщения углеродом или азотом, стабилизация температуры перед закалкой с возможностью подстуживания, кратковременный нагрев детали перед охлаждением в электролите для реализации поверхностной закалки.

Специализированная установка УХТО-6 была разработана для упрочнения планок скребковых транспортеров ТСН 3,0 Б анодной нитрозакалкой. В этой установке реализована механизированная подача деталей из бункера на позиции нагрева. Локальный нагрев рабочей поверхности каждого

отверстия осуществляется струями электролита. При эксплуатации установки в автоматическом режиме ее производительность составляет 240 шт./ч, потребляемая мощность – 50 кВт.

В Костромском (Всероссийском) НИИ льняной промышленности разработана установка АТО (7 кВт, 30 шт./ч), предназначенная для упрочнения небольших деталей оборудования легкой промышленности с площадью обрабатываемой поверхности до 25 см². Блок обработки содержит цилиндрическое нагревательное устройство с продольным обтеканием детали, охлаждение раствора осуществляется в пленочном теплообменнике. Погружение детали в раствор выполняется вручную с помощью диэлектрического рычага. Блок питания содержит силовой регулируемый автотрансформатор с выпрямителем, автотрансформатор для питания электродвигателя насоса, коммутационную и измерительную аппаратуру.

Заключение

Анализ доступного массива научных публикаций последних двадцати лет показывает, что различными аспектами анодной электрохимико-термической модификации занимаются в России, Молдове, Украине, Беларуси, Китае, Великобритании. Среди российских организаций можно отметить «МАТИ»–РГТУ имени К. Э. Циолковского, НИИ ядерной физики МГУ, Институт химии растворов РАН (г. Иваново), Костромской государственной университет им. Н. А. Некрасова, Костромской государственной технологический университет, ОКБ «Факел» (г. Калининград). Объектом изучения являются основные стороны явления: теплофизический механизм нагрева, электрохимические процессы на границе раздела парогазовой оболочки и металлического анода, а также металлургические аспекты диффузионного насыщения изделий. Результаты некоторых исследований и разработок были обобщены в монографиях В. Н. Дураджи, А. С. Парсаданяна [6] и П. Н. Белкина [5].

Работа выполнена по тематическим планам НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р_офи) и сообщена на Симпозиуме «Электрические методы обработки материалов», посвященном столетию со дня рождения первого директора института академика Бориса Романовича Лазаренко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б. Р., Фурсов С. П., Факторович А. А., Галанина Е. К., Дураджи В. Н. Коммутация тока на границе металл – электролит. Кишинев: РИО АН МССР, 1971. С. 11–13.
2. Ясногородский И. З. Электролитный нагрев металлов // Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. Л.: Машиностроение, 1971. С. 117–168.
3. Ванин В. С. Нагрев металлов в электролите // Электротермия. 1967. Вып. 55. С. 18–19.
4. А. с. 296829 СССР, МКИ С 23 в 1/04. Способ электрохимического обезжиривания металлов / Бринза В. Н., Анагорский Л. А., Франценюк И. В., Чулков В. В., Черненилов М. Ф., Писеуков Б. А., Малышко Н. Ф., Лосихин В. М. Бюлл. № 9. 1971.
5. Белкин П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Мир, 2005. 336 с.
6. Дураджи В. Н., Парсаданян А. С. Нагрев металлов в электролитной плазме. Кишинев: Штиинца, 1988. 216 с.
7. Белкин П. Н., Ганчар В. И., Петров Ю. Н. Исследование проводимости паровой пленки при анодном электролитном нагреве // Доклады АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1116–1119.
8. Belkin P. N., Ganchar V. I., Davydov A. D., Dikusat A. I., Pasinkovskii E. A. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry. 1997. No 2. P. 1–15.
9. Белкин П. Н. Теплофизические особенности анодного нагрева в водных электролитах // Материалы II Международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова; М.: ИЦ «МАТИ»–РГТУ им. К. Э. Циолковского, 2007. С. 175–189.
10. Белкин П. Н., Белихов А. Б. Стационарная температура анода, нагреваемого в водных электролитах // Инженерно-физический журнал. Т. 75. № 6. 2002. С. 19–24.
11. Ганчар В. И. Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 60. № 1. С. 92–95.
12. Белкин П. Н., Мухачева Т. Л., Дьяков И. Г. Особенности распределения тепловых потоков в системе анод – парогазовая оболочка при анодном электролитном нагреве // Инженерно-физический журнал. 2008. Т. 71. № 6. С. 1027–1033.
13. Ганчар В. И., Згардан И. М., Дикусар А. И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1994. № 4. С. 69–77.

14. *Ganchar V. I., Zgardan I. M., Dicusar A. I.* Anodic dissolution of chromium during electrolytic heating // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 1996. No 5. P. 13–19.
15. *Згардан И. М., Ганчар В. И., Дикусар А. И.* Аномальное растворение меди в условиях электролитного нагрева // *Электрохимия*. 1999. № 4. С. 542–544.
16. *Жиров А. В., Дьяков И. Г., Белкин П. Н.* Растворение и окисление углеродистых сталей при анодном нагреве в водных электролитах // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2010. № 3. С. 89–93.
17. *Дьяков И. Г., Наумов А. Р.* К вопросу об электрохимических реакциях при анодном нагреве в водных электролитах на основе хлорида аммония // *Электронная обработка материалов*. 2006. № 6. С. 4–9.
18. *Реснер Э., Маркс Г., Зайцев В. А., Сухотин А. М.* Износ электрода при обработке малоуглеродистой стали в электролитной плазме при анодном процессе // *Электронная обработка материалов*. 1983. № 3. С. 59–61.
19. *Шкурпело А. И., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Фазовый состав и структура поверхностного слоя армо-железа и аустенитной нержавеющей Cr-Ni-стали 12X18H10T после нитроцементации при анодном электролитном нагреве // *Физика и химия обработки материалов*. 1993. № 2. С. 116–125.
20. *Белихов А. Б., Белкин П. Н.* Особенности анодной цементации железуграфитов // *Электронная обработка материалов*. 1998. № 5–6. С. 23–31.
21. *Белкин П. Н., Крит Б. Л., Дьяков И. Г., Востриков В. Г., Мухачева Т. Л.* Анодное насыщение сталей азотом и углеродом в водных растворах электролитов, содержащих карбамид // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2010. № 1. С. 32–36.
22. *Гришина Е.П., Жиров А.В., Белкин П.Н., Дикусар А.И.* Влияние анодного электрохимико-термического оксидирования на коррозионную стойкость стали 45 // *Электронная обработка материалов*. 2008. № 5. С. 57–62.
23. *Чернова Г. П., Богдашкина Н. Л., Паришутин В. В., Ревенко В. Г., Томашов Н. Д., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А., Факторович А. А.* Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в «электролитной плазме» // *Защита металлов*. 1984. Т.20. №3. С. 408–411.
24. *Ревенко В. Г., Чернова Г. П., Паришутин В. В., Богдашкина Н. Л., Томашов Н. Д., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Влияние процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // *Защита металлов*. 1988. Т. 24. № 2. С. 204–210.
25. *Блащук В. Е., Карета Н. М., Оноприенко Л. М., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Влияние электролитного азотирования на коррозионную стойкость технического титана BT1-0 // *Электронная обработка материалов*. 1986. № 3. С. 20–22.
26. *Дураджди В. Н., Морарь Н. Н., Полотебнова Н. А., Кисеева Л. В.* О фазовом составе поверхности металлов, обработанных в электролитной плазме // *Электронная обработка материалов*. 1986. № 1. С. 49–52.
27. А. с. 461161 СССР, МКИ С23с 9/10. Способ химико-термической обработки металлов / Лазаренко Б. Р., Дураджди В. Н., Факторович А. А., Брянцев И. В.; Б. И. 1975. № 7.
28. А. с. 618447 СССР, МКИ С23с 9/16. Электролит для цианирования стальных деталей / Дураджди В. Н., Брянцев И. В., Товарков А. К.; Б. И. 1978. № 29.
29. А. с. 621799 СССР, МКИ С23с 9/12. Электролит для азотирования стальных деталей при анодном процессе / Факторович А. А., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.; Б.И. 1978. №32. С. 97.
30. *Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Термическая и химико-термическая обработка сталей при нагреве в растворах электролитов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1989. № 5. С. 12–17.
31. *Кусманов С. А., Дьяков И. Г., Белкин П. Н.* Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации // *Вопросы материаловедения*. 2009. № 4. С. 7–13.
32. *Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S. J.* Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. 1999. 122. P. 73–93.
33. *Мухачева Т. Л., Дьяков И. Г., Белкин П. Н.* Особенности двухкомпонентного насыщения конструкционных сталей азотом и углеродом при анодном электролитном нагреве // *Вопросы материаловедения*. 2009. № 2. С. 38–45.
34. *Кузенков С.Е., Саушкин Б. П.* Борирование стали 45 в электролитной плазме // *Электронная обработка материалов*. 1996. № 4-6. С. 24–28.
35. А. с. 969761 СССР, МКИ С 21 d 8/12. Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления / Земский С. В., Факторович А. А., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А. Бюлл. № 40, 1982.

36. Тарасов А. Н., Прокофьев М. А. Упрочнение концевой стоматологического инструмента из титановых сплавов электролитным азотированием на установке УХТО-5М // Электронная обработка материалов. 1991. № 2. С. 20–22.
37. А. с. 1744148 А1 СССР, МКИ С23с 12/10. Способ обработки медицинского инструмента из титановых сплавов / Тарасов А. Н., Белкин П. Н., Прокофьев М. П., Мачулин С. А. Бюлл. № 24, 1992.
38. Белкин П. Н., Борисов А. М., Востриков В. Г., Дьяков И. Г., Романовский Е. А., Серков М. В. Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования анодной химико-термической обработки титана // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 59–61.
39. Герцрикен Д. С., Тышкевич В. М., Мазанко В. Ф., Фальченко В. М., Михайлов В. В., Перетятку П. В., Пасинковский Е. А., Янович А. И. Особенности электроэрозионного легирования и электролитного нагрева титана с никелевым покрытием // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 11–17.
40. Михайлов В. В., Дураджи В. Н., Гитлевич А. Е., Андреева Л. Н. Воздействие искрового разряда и электролитной плазмы на поверхностный слой металлов // Электронная обработка материалов. 1981. № 5. С. 26–28.
41. А. с. 789629 СССР, МКИ С 22 F 1/00, С 21 D 1/34. Способ обработки деталей из разнородных материалов / Лазаренко Б. Р., Дураджи В. Н., Брянцев И. В., Михайлов В. В. Бюлл. № 47, 1980.
42. Игнатков Д. А., Михайлов В. В., Пасинковский Е. А. Фазово-структурное и остаточное напряженное состояние при комбинированной модификации металлических поверхностей электроискровым легированием и электролитно-плазменным азотированием // Материалы II Международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова; М.: ИЦ «МАТИ»–РГТУ им. К. Э. Циолковского, 2007. С. 206–211.
43. Паршутин В.В., Пасинковский Е.А. Повышение коррозионной стойкости сталей химико-термической обработкой в электролитах // Электронная обработка материалов. 2007. № 6. С. 26–28.
44. Патент Молдовы, кл. С23с 20/00, С23с 20/06, С23с 20/08, № 2959. Способы обработки стальных изделий для получения антикоррозионного поверхностного слоя. В. В. Паршутин, Е. А. Пасинковский. Оpubл. в Б.И., 2006, № 1.
45. А. с. СССР 1349012 А1, МКИ Н05 в 11/00. Способ электролитного нагрева / Рыбалко А. В., Галанин С. И., Хамурарь В. И., Белкин П. Н., Ганчар В. И., Говберг М. Г., Розенталь Я. Ш. Б.И. 1987. № 40.

Поступила 08.06.10

Summary

The researchers review are devoted to the anode heating mechanism in the water electrolytes and its application for the heat and thermochemical treatment of the steels and titanium allows is carry out. The heat and electrochemical peculiarities of the anode heating are considered, the technological possibilities of the operational properties improvement by the nitrohardening, carbonizing or oxidation are described. The short history of the studies and designs including industrial installations for anode hardening technologies is given.

С.С. Белевский, Х. Цесиулис**, Н.И. Цынцару*, А.И. Дикусар****

РОЛЬ ИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА В ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ CoW ПОКРЫТИЙ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

**Вильнюсский университет,

ул. Наугардуко, 24, г. Вильнюс, LT-03225, Литва

***Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,

ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

Введение

Индукцированное соосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами – активно исследуемый в настоящее время процесс, интерес к которому объясняется группой причин. Во-первых, этот процесс представляет собой пример т.н. “аномального” осаждения сплавов [1], механизм его до конца не выяснен. Во-вторых, образующиеся в результате процесса покрытия в целом ряде случаев обладают уникальными физико-механическими, а также антикоррозионными свойствами [1–8]. В-третьих, поскольку технология получения таких покрытий основана на использовании экологически чистых электролитов, она реально может заменить электролитическое хромирование, связанное с экологическими рисками [8].

Неоднократно отмечалось, что состав, а также структура покрытий при индуцированном осаждении этих металлов в сильной степени зависят от гидродинамических условий электроосаждения [1, 9–11]. Применительно к электроосаждению CoW покрытий из цитратных растворов это наглядно показано, в частности, в [12–14]. Настоящая работа посвящена обобщению и уточнению результатов, опубликованных в этих работах (а также в [15]), посвященных влиянию эффектов ионного массопереноса на состав и структуру CoW покрытий. Исследования, описанные в [13–15], проводились с использованием контролируемых гидродинамических условий электроосаждения – вращающегося цилиндрического электрода (ВЦЭ), а также т.н. ячейки Хуллы с ВЦЭ [10, 14, 16, 17].

Методика эксперимента

Особенности методики поляризационных измерений с использованием ВЦЭ описаны ранее [13–15]. Ниже будут представлены результаты таких измерений при различных числах Re с учетом омической составляющей измеренных величин потенциалов, а также анализ исправленных на омическое падение потенциала поляризационных кривых. Там же будут подробно изложены особенности методики учета омической составляющей при использовании ВЦЭ.

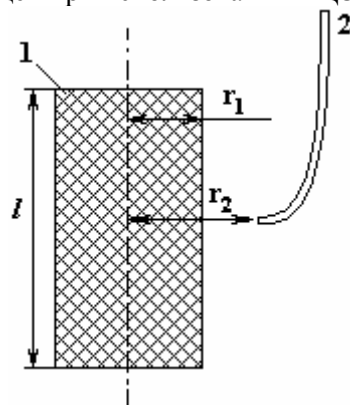


Рис. 1. Схема и обозначения ВЦЭ (1) и капилляра Лугина (2)

На рис. 1 представлена схема расчета омического падения напряжения между поверхностью ВЦЭ и концом капилляра Лугина. Для геометрии, представленной на рисунке 1, и значений χ использованного электролита (удельная электропроводность электролита, равная $8,76 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, наши

отдельные измерения), а также для $l = 1,5$ см, $r = 0,5$ см и $r_2 = 2,3$ см по (1) [18] рассчитывали величину сопротивления на расстоянии $r_2 - r_1$ от поверхности цилиндра ($r_1 = 0,5$ см):

$$R = \frac{2,3}{\chi \cdot l \cdot 2\pi} \cdot \lg \frac{r_2}{r_1}. \quad (1)$$

Для этих условий омическая составляющая измеренного потенциала ($R_{ом}S$) была равна $8,64$ Ом·см² (S – рабочая площадь поверхности цилиндра). Омическое падение потенциала рассчитывали по закону Ома ($\Delta E_{ом} = iRS$). Полученное значение вычиталось из общего значения измеренной поляризации при соответствующей плотности тока (см. рис. 4 в [13]).

Дополнительно к измерениям с использованием ВЦЭ для оценки роли диффузионных процессов при электроосаждении исследуемых покрытий при этом использовался метод электрохимического импеданса.

Годографы электрохимического импеданса при различных катодных потенциалах были зарегистрированы с помощью системы μ AUTOLAB III, при этом использовались трехэлектродная ячейка и программное обеспечение FRA 4.9. Годографы электрохимического импеданса снимались при 60°C в интервале частот $8000 - 0,1$ Гц. В некоторых случаях, например при относительно высоких катодных потенциалах, имело место интенсивное выделение водорода, и спектр импеданса без помех при низких частотах было трудно записать, поэтому для анализа брались данные не ниже 1 Гц.

Рабочий электрод изготовили из кобальтовой проволоки (Alfa Aesar, чистота $\geq 99,9\%$) диаметром $1,5$ мм. Рабочая площадь была торцом этой проволоки, остальная часть изолировалась термокембриком. Электрод Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl служил электродом сравнения, а проволока Pt – анодом. Перед каждым экспериментом рабочая поверхность полировалась и промывалась. До измерений импеданса электрод выдерживался 2 мин в электролите при исследуемом потенциале с целью покрытия слоем Co или CoW.

Результаты и обсуждение

Ионный массоперенос на вращающемся цилиндрическом электроде

Основное уравнение для скорости ионного массопереноса на ВЦЭ, использованное в настоящей и более ранних работах (см. [13, 14]), имеет вид [16]:

$$k_d = 0,079\omega^{0,7}r^{0,4}\nu^{-0,344}D^{0,644}, \quad (2)$$

где k_d – коэффициент массопереноса (диффузионная константа скорости, см/с); ω – частота вращения ВЦЭ, сек⁻¹; r – радиус ВЦЭ, см; ν – коэффициент кинематической вязкости, см²/с; D – коэффициент диффузии, см²/с.

Как показано в [16] (см. также [13, 17]), уравнение (2) справедливо при $Re = \omega r^2/\nu \geq 200$. В этом случае на ВЦЭ реализуется турбулентный режим течения, в условиях существования которого выполняется (2).

В условиях стационарной диффузии можно записать:

$$k_d = D/\delta, \quad (3)$$

где δ – толщина нернстовского диффузионного слоя. Из (2) и (3) следует, что она определяется следующим выражением:

$$\delta = 12,7\omega^{-0,7}r^{-0,4}\nu^{0,344}D^{0,356}. \quad (4)$$

Коэффициент массопереноса (диффузионная константа скорости) может быть определен экспериментально из величины диффузионного тока i_d :

$$i_d = nF k_d C_0, \quad (5)$$

где C_0 – объемная концентрация электроактивного компонента раствора, n – число электронов, переносимых в электрохимической реакции.

Для конкретных условий электрохимического осаждения, описанных в [13, 15] ($\nu = 0,63 \cdot 10^{-2}$ см²/с для цитратного раствора Co при 60°C и $\nu = 0,72 \cdot 10^{-2}$ см²/с для цитратного раствора Co и W при той же температуре и их концентрациях, использованных в вышеуказанных работах, $r = 0,5$ см), и при скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин ($Re = 600$ и 685 для смешанного раствора и

цитратного раствора Co соответственно) зависимость коэффициента массопереноса от коэффициента диффузии будет иметь вид, представленный на рис. 2.

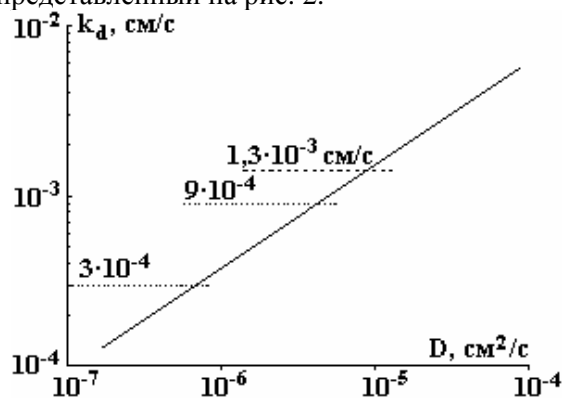


Рис. 2. Зависимость диффузионной константы скорости от коэффициента диффузии для геометрии ВЦЭ и физических свойств раствора, использованных в настоящей работе при скорости вращения 165 об/мин ($Re=685$ и 600 для осаждения Co и CoW соответственно)

Влияние перемешивания на восстановление Co из цитратного раствора при различных pH

В [15] показано, что плотность тока электроосаждения Co из раствора, содержащего (моль/л) сульфат кобальта (0,2), лимонную кислоту (0,04), цитрат натрия (0,25), борную кислоту (0,65) при объемной температуре $60^{\circ}C$ в области потенциалов, отрицательнее $-0,9$ В (Ag/AgCl электрод), зависит от скорости перемешивания. При скоростях вращения ВЦЭ, меньших (либо равных) 11 об/мин (то есть при числах Re , меньших 50), скорость вращения ВЦЭ не влияла на величину измеряемой плотности тока. Очевидно, что при малых скоростях перемешивания определяющую роль играла естественная конвекция (например, в соответствии с (4) толщина диффузионного слоя при $D = 10^{-5}$ см²/сек и скорости вращения 11 об/мин была равна 0,44 мм). Начиная со скоростей вращения 45 об/мин ($Re = 190$), подобное влияние наблюдалось.

В этих условиях параллельно шло выделение водорода. Как измеряемая плотность тока, так и выход по току электроосаждения зависели от pH раствора. В кислой среде (pH 4,4) и измеряемая плотность тока, и выход по току были более высокими, чем в нейтральной с pH 6,7.

С помощью измеренных значений плотностей тока и выходов по току (см. рис. 8 и 9 из [15]) были определены парциальные токи электроосаждения Co при различных скоростях перемешивания для чисел Re , превышающих 200. Было принято, как это следует из [13], что выход по току при потенциостатическом включении не зависит от скорости перемешивания. При потенциале $-1,0$ В выход по току был равен 67% при pH раствора, равном 4,4 (кислые растворы), и 48% при $E = -0,95$ В для нейтрального раствора (pH 6,7). Полученные значения парциальных токов электроосаждения Co анализировались в виде зависимостей $1/i - 1/\omega^{0,7}$ с целью разделения диффузионной и “кинетической” составляющих измеренного парциального тока восстановления Co . Полученные зависимости приведены на рис. 3 (для pH 4,4) и рис. 4 (для pH 6,7). При этом использованы результаты из [15], представленные на рис. 8 и 10 соответственно.

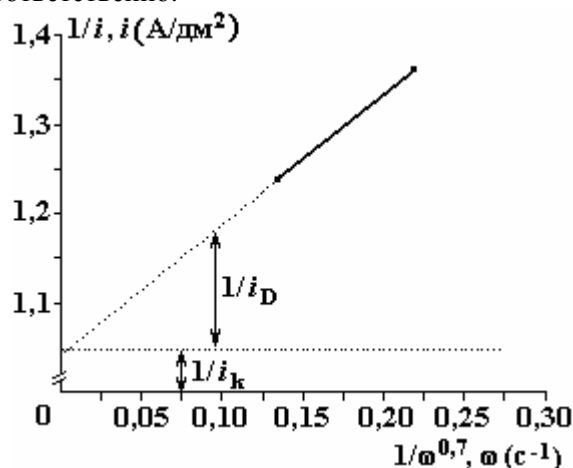


Рис. 3. Зависимость обратной величины парциальной плотности тока восстановления Co при pH 4,4 от обратной величины $\omega^{0,7}$

В табл. 1 представлены значения кинетических и диффузионных токов при $Re = 685$. Из полученных подобным образом значений диффузионных токов по (4) рассчитаны значения коэффициентов массопереноса, на основе рис. 2 определены коэффициенты диффузии (при $n = 2$), а по (4) – значения толщин нернстовского диффузионного слоя (индексом 165 для плотности диффузионного тока и толщины диффузионного слоя показано, что эти параметры соответствуют скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин).

Видно, что если для осаждения при рН 4,4 полученные значения коэффициентов диффузии могут рассматриваться как нормальные, то при значениях рН, близких к нейтральным, эффективные значения коэффициента диффузии аномально низки.

Таблица 1. Кинетические и диффузионные характеристики процессов электроосаждения Со и сплава СоW из цитратного раствора

Покрытие	рН	$i_k, \text{А/дм}^2$	n	$i_D^{165}, \text{А/дм}^2$	$k_d \cdot 10^4, \text{см/с}$	$D, \text{см}^2/\text{с}$	$\delta^{165}, \text{мкм}$
Со	4,4	1,0	2	5,0	13,0	10^{-5}	66
-//-	6,7	0,3	2	1,1	3,0	$7 \cdot 10^{-7}$	26
СоW	6,7	0,4	2	3,7	9,0	$4 \cdot 10^{-6}$	44
-//-	6,7	0,4	6	3,7	3,0	$7 \cdot 10^{-7}$	23

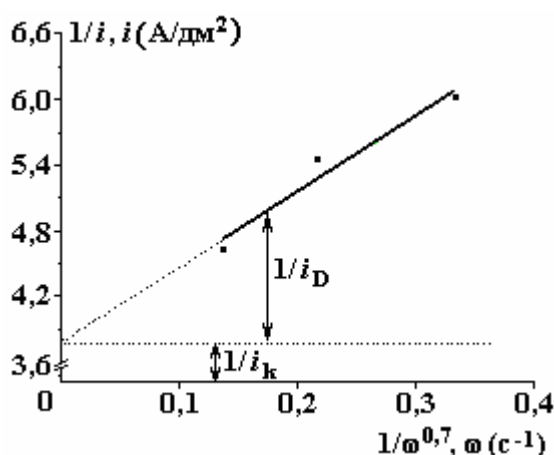


Рис. 4. Зависимость обратной величины плотности парциального тока восстановления Со при рН 6,7 от обратной величины $\omega^{0,7}$

Ионный массоперенос при электроосаждении СоW покрытий

Экспериментальные результаты, анализируемые ниже, подробно описаны в [13]. Однако в отличие от [13] в представленном ниже анализе учтена омическая составляющая измеренных потенциалов. Поляризационные кривые с учетом омической составляющей представлены на рис. 5.

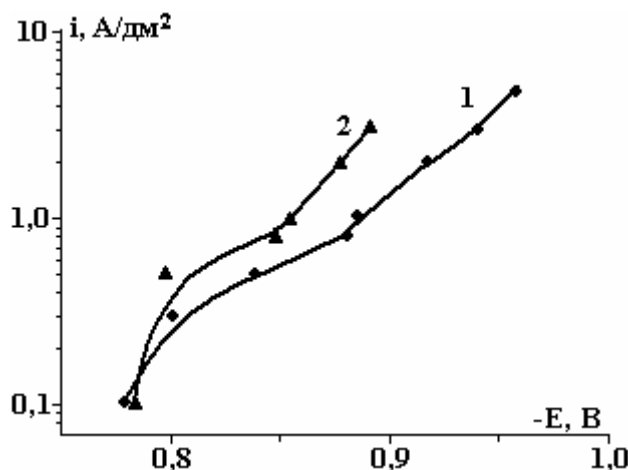


Рис. 5. Поляризационные кривые электроосаждения сплава СоW [13, рис. 4] с учетом омической составляющей (1 – $Re=40$; 2 – $Re=600$). Кривая 1 соответствует кривой, полученной при естественной конвекции

Следует подчеркнуть, что представленные на рисунке зависимости получены для стационарных (установившихся) значений потенциалов (после включения тока потенциал достигал стационарных значений через определенное количество пропущенного заряда). Исправленные на омическое падение потенциала кривые на рис. 5 характерны для процессов, скорость которых определяется в том числе и скоростью ионного массопереноса.

Результаты анализа парциальных токов осаждения (с учетом только выхода по току, то есть предполагалось, что электроосаждение происходит из единого кобальт-вольфрамового комплекса) в виде зависимости $1/i - 1/\omega^{0.7}$ представлены на рис. 6, соответствующие значения кинетических и диффузионных плотностей тока, а также эффективные значения коэффициентов массопереноса и коэффициентов диффузии – в табл. 1.

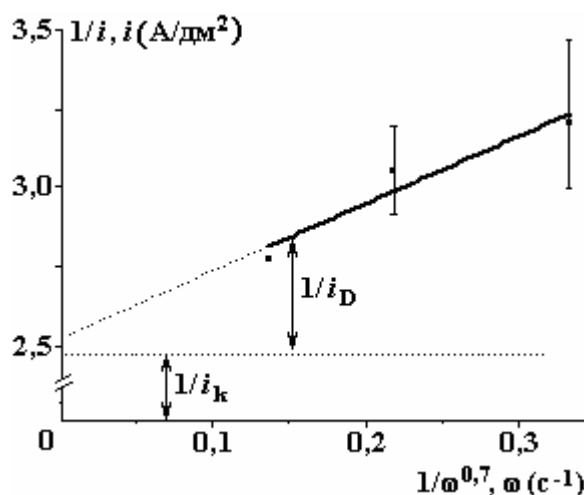


Рис 6. Зависимость обратной величины плотности парциального тока осаждения CoW от обратной величины $\omega^{0.7}$

Поскольку общее число электронов (при восстановлении из смешанного кобальт-вольфрамового комплекса) неизвестно, расчет k_d из полученного значения парциального диффузионного тока проводили для двух предельных случаев: $n=2$ и $n=6$.

Видно, что при осаждении сплава:

- а) кинетический ток близок к наблюдаемому при электроосаждении Co при тех же значениях рН;
- б) коэффициенты диффузии (если принять $n=6$) близки; они будут также достаточно близки, если принять значение n просто большим 2;
- в) полученные значения констант скорости диффузии и коэффициентов диффузии являются аномально низкими.

Полученные результаты (и для осаждения Co и CoW при рН, близком к нейтральному) позволяют предположить, что исследуемый процесс представляет собой не классический процесс смешанной кинетики (замедленность переноса заряда плюс замедленность конвективной диффузии), а более сложный.

Первая сложность заключается в том, что вследствие комплексообразования при рН > 4 концентрация электроактивной частицы (частиц) существенно отличается от аналитической (заданной), а следовательно, уменьшаются соответствующие диффузионные токи и определяемые на их основе коэффициенты диффузии.

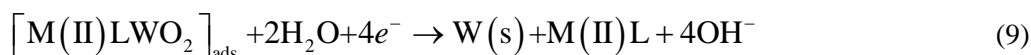
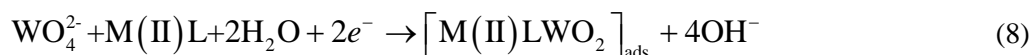
Вторая обусловлена возможностью образования интермедиатов (в объеме раствора или на электродной поверхности) и их восстановления в многостадийном процессе, включающем промежуточную адсорбцию и взаимодействие в стадии адсорбции.

Применительно к электроосаждению металлов группы железа, а также их соосаждению с вольфрамом и молибденом одна из подобных возможностей может быть связана со следующей последовательностью реакций [11, 19], включающих получение адсорбированного интермедиата и восстановление из адсорбированного комплекса. Эти реакции могут быть описаны следующим образом:





Восстановление вольфрама катализируется частицами $M(II)$, и соответствующие реакции можно представить как



Как показано в [1], образование интермедиата возможно и в объеме раствора вследствие химического взаимодействия компонентов электролита (цитратных комплексов металлов группы железа с вольфрамом и молибденом). Одним из методов определения роли ионного массопереноса (диффузии в растворе) в этом процессе может быть спектроскопия электрохимического импеданса.

Спектроскопия электрохимического импеданса

При использовании импедансных измерений исследовались системы осаждения Co и CoW при pH 8 и CoW при pH 6,7 с целью сравнения особенностей осаждения и соосаждения Co с W и влияния pH на этот процесс. При этом составы растворов, из которых проводили осаждение, не отличались от описанных ранее [13–15].

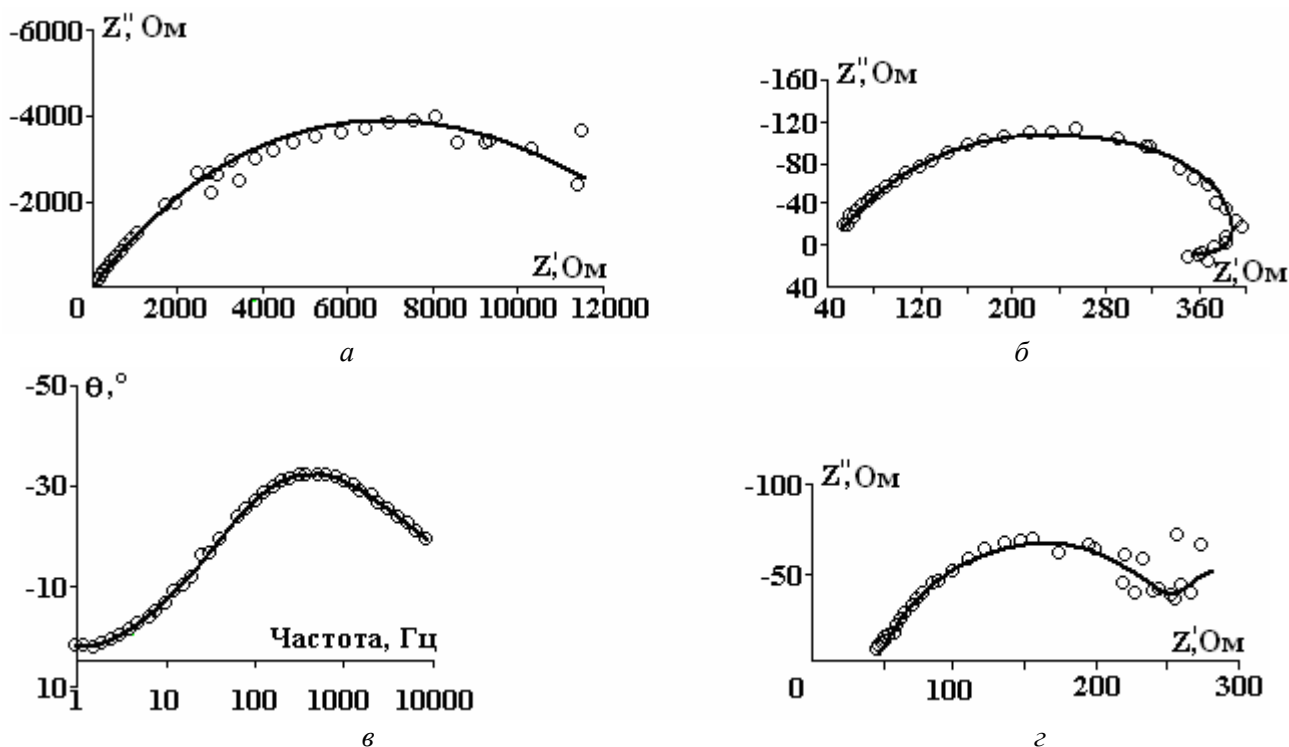


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных спектров электрохимического импеданса CoW при pH 6,7 и результатов фитинга в координатах Найквиста и Бодэ с эквивалентной схемой (см. рис. 10). Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – фитинг. а, б, г – экспериментальные Найквист-диаграммы для потенциалов, V : -0,60 (а), -0,78(б) и -0,86 (г) соответственно; в – Бодэ-диаграмма для случая б

Если перегиб на поляризационной кривой связан с замедленностью стадии диффузии из раствора к электроду, то это должно отражаться на спектрах импеданса. Как следует из теории импеданса со стадией замедленной диффузии [20], угол сдвига фазы, представленной в координатах Бодэ, на малых частотах должен приближаться к -45° , а в случае стадии с замедленным разрядом или адсорбции промежуточного комплекса – к 0° , а если представляется спектр импеданса в координатах Найквиста, тогда на малых частотах должна наблюдаться прямолинейная зависимость Z'' от Z' с углом наклона 45° .

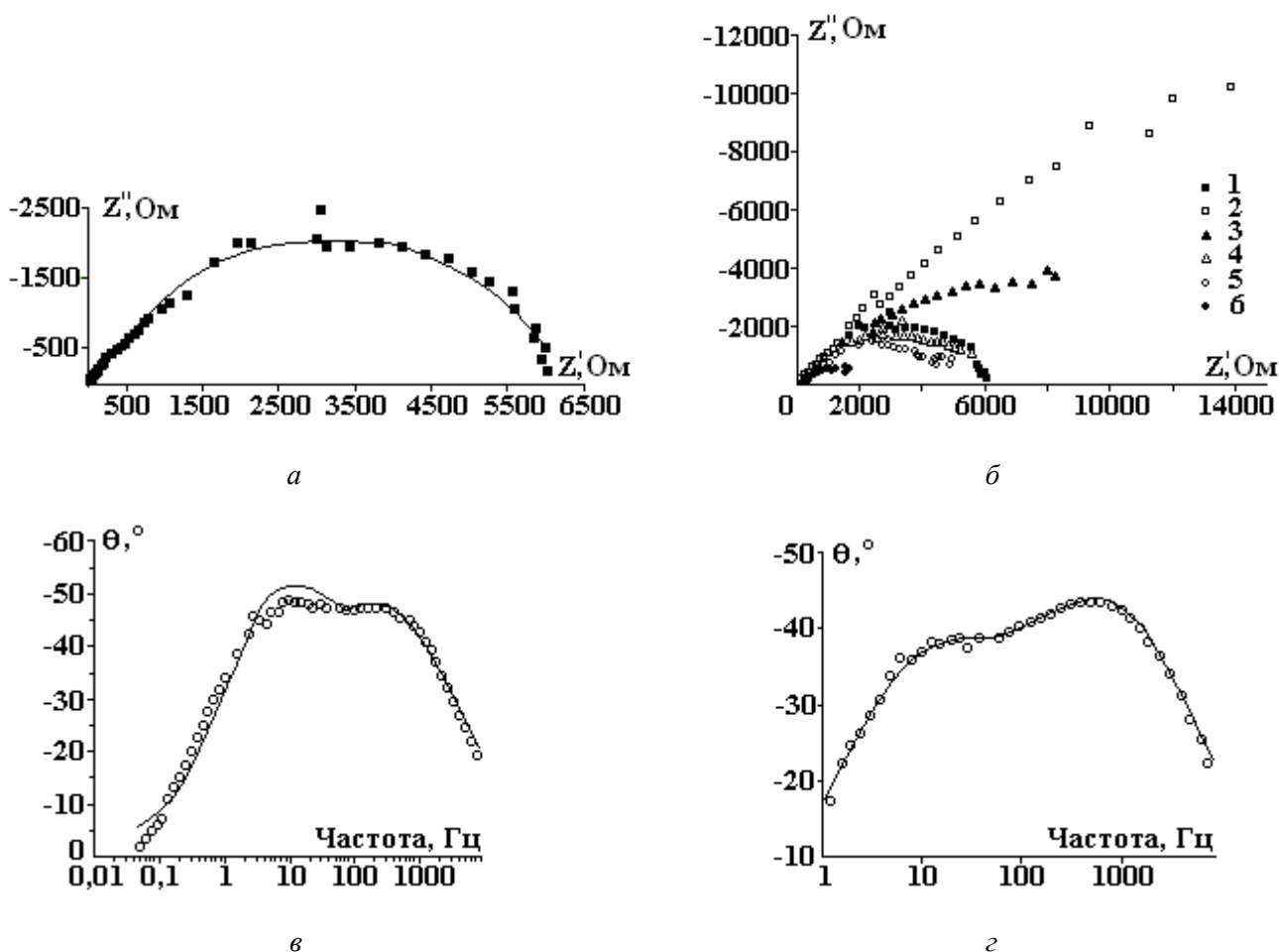


Рис. 8. Сопоставление экспериментальных спектров электрохимического импеданса CoW, pH 8 и результатов фитинга к эквивалентной схеме (рис. 10) в координатах Найквиста и Бодэ. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – фитинг. а – Найквист-диаграмма для $-0,55$ В; б – экспериментальные Найквист-диаграммы для изученных потенциалов; в, з – Бодэ-диаграммы для $-0,55$ и $-0,8$ В. Значения элементов эквивалентной схемы представлены в табл.2; $-0,55$ В (1); $-0,60$ В (2); $-0,65$ В (3); $-0,70$ В (4); $-0,75$ В (5); $-0,80$ В (6)

Как видно из представленных на рис. 7–9 данных, форма спектров импеданса не предполагает замедленной стадии диффузии. Наличие двух максимумов на диаграмме Бодэ исключает единственную замедленную стадию переноса заряда. Также следует отметить, что если в случае осаждения CoW при pH 6,7 при малых катодных потенциалах импеданс соответствует схеме без адсорбционной составляющей (рис. 7,а), то с ростом потенциала увеличивается выделение водорода, а значит, и подщелачивание приэлектродного слоя, что приводит при потенциалах больше $-0,7$ В к появлению адсорбционной составляющей (рис. 7,б,з). В то время как при большем значении pH (равном 8) уже все годографы (рис. 8,б) при малых и больших катодных потенциалах соответствуют схеме с адсорбционной составляющей. Наличие адсорбционного комплекса при высоких pH играет основополагающую роль и при осаждении более простой системы, такой как электроосаждение кобальта (рис. 9).

Таким образом, полученные экспериментальные данные хорошо описываются эквивалентной электрической схемой, типичной для процессов, включающих адсорбцию промежуточного соединения. В данной работе емкость двойного слоя и емкость адсорбции заменены соответствующими элементами постоянной фазы, импеданс которой (рис. 10) описывается уравнением

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{dl} (j\omega)^n}, \quad (10)$$

где j – мнимая единица; ω – частота; n – множитель, описывающий неидеальность двойного слоя, в данном случае $n < 1$.

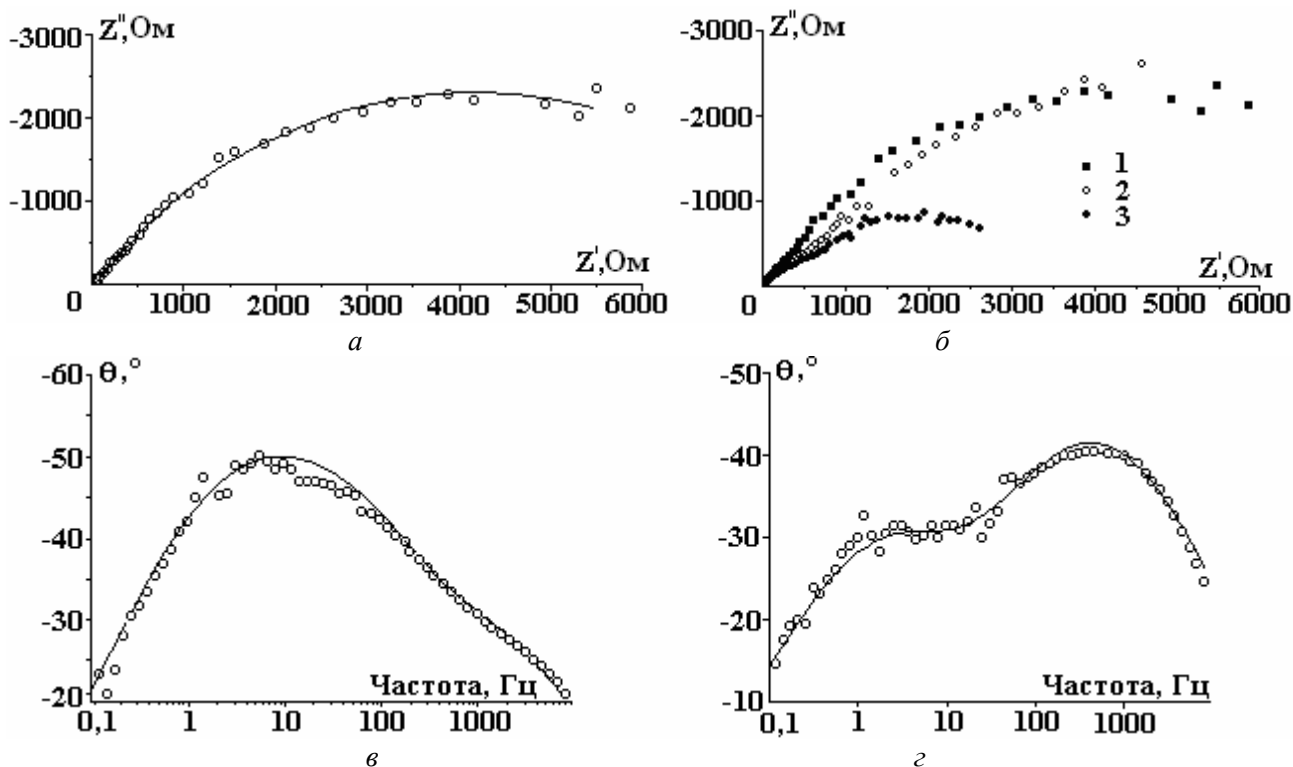


Рис. 9. Сопоставление экспериментальных спектров электрохимического импеданса Co, pH 8 и результатов фитинга в координатах Найквиста и Бодэ с эквивалентной схемой (рис. 10). Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – фитинг. а – Найквист-диаграмма для -0,6 В, б – экспериментальные Найквист-диаграммы для изученных потенциалов, в, г – Бодэ-диаграммы для -0,6 В и -0,8 В

Таблица 2. Численные значения параметров эквивалентных схем, представленных на рис. 7–9

Условия эксперимента		Элемент эквивалентной схемы				
Система	Потенциал, В	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ (некомпенсированное сопротивление)	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ (сопротивление переноса заряда)	$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ (сопротивление адсорбции)	$\text{CPE}_1, \mu\text{Ф/см}^2$ (емкость двойного слоя)	$\text{CPE}_2, \mu\text{Ф/см}^2$ (емкость адсорбции)
CoW pH 6,7	-0,70	33,06	6544	-	0,61	-
	-0,78	36,64	1722	402,9	0,61	115,4-L
	-0,86	45,07	226,2	136,2	0,68	0,00226 - C
CoW pH 8	-0,55	33,23	750,4	5309	0,74	0,78
	-0,80	29,12	432,4	1699	0,74	0,71
Co pH 8	-0,60	28,14	110,3	8152	0,67	0,64
	-0,80	25,33	747,6	2729	0,63	0,61

Эта эквивалентная схема не единственная, описывающая спектр импеданса процесса с адсорбцией промежуточного соединения. В зависимости от соотношений скоростей реакций общего процесса (см., например, (6–9)), которые зависят и от потенциала, может возникнуть ситуация, когда результирующий сдвиг фазы будет соответствовать индуктивности, то есть появится так называемая псевдоиндуктивность. Также индуктивность моделирует ситуацию, когда адсорбционный слой не является постоянным при циклических изменениях потенциала малой частоты [21]. Соответствующие эквивалентные схемы представлены на рис. 10, в-г [19]. В данном случае сопротивление переноса заряда выражается как

$$R_p = \frac{R_{ct} R_o}{R_{ct} + R_o}. \quad (11)$$

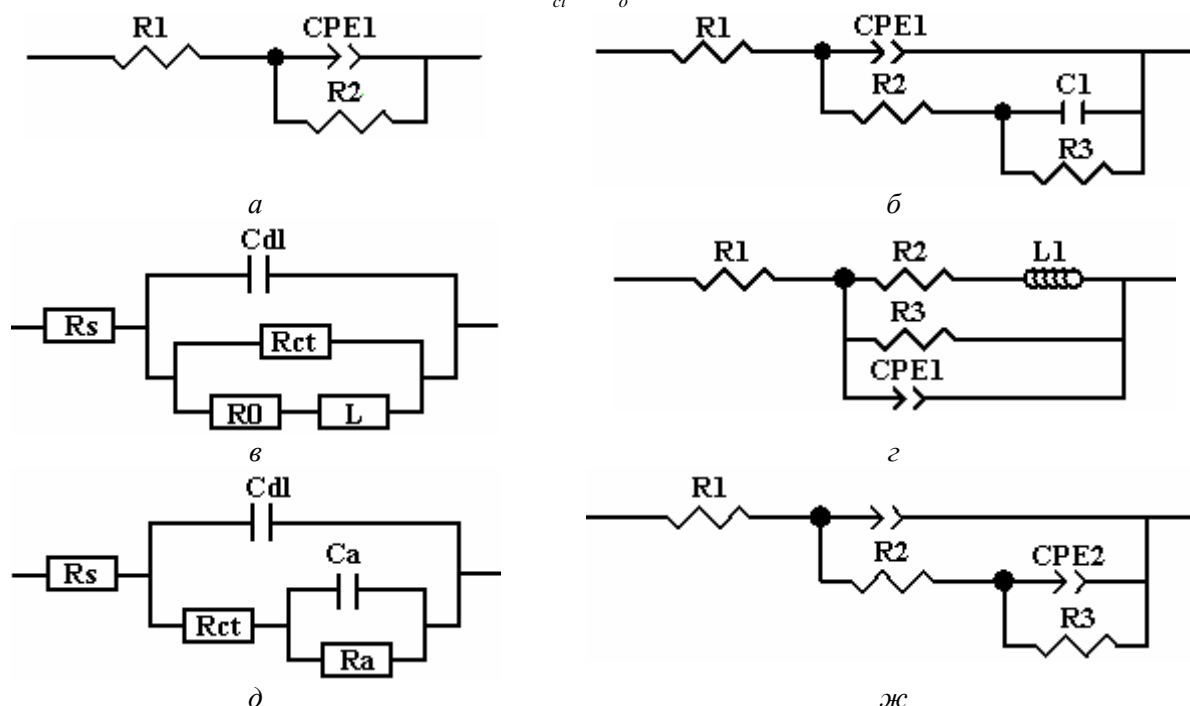


Рис. 10. Эквивалентные схемы (а–г), описывающие спектр электрохимического импеданса, для осаждения покрытий CoW при рН 6,7 на кобальтовую подложку для потенциалов до -0,74 В (а), для потенциалов выше -0,74 В (б), для потенциала, равного -0,78 В (в, г). Эквивалентные схемы (д, ж), описывающие спектр электрохимического импеданса, для систем осаждения покрытий Co и CoW при рН 8 на кобальтовую подложку. Значения элементов эквивалентной схемы представлены в табл. 2

Таким образом: 1) данные импедансных измерений свидетельствуют о наличии адсорбционных процессов в исследованных системах; 2) импеданс не указывает на химический состав адсорбированного слоя или количество стадий адсорбции, а лишь на вытекающее из данных присутствие замедленной стадии адсорбции. Независимо от того, из каких комплексов идет соосаждение Co и W (отдельных или смешанных кобальт-вольфрамовых), для восстановления Co(II) и W(VI) требуется определенное количество электронов (2 – для Co и 6 – для вольфрама). Одновременный переход такого количества электронов мало вероятен, поэтому частично восстановленный комплекс, видимо, удерживается на поверхности, в частности, силами адсорбции.

Полученные данные импеданса также предполагают, что перемешивание электролита влияет не на массоперенос из раствора к электроду, а на состояние его поверхности. Как следует из результатов работы [22], при рН ≤ 4, электрохимически активной частицей является аквакомплекс Co^{2+} , поэтому рассчитанное значение коэффициента диффузии является «обычным» в этом случае. При более высоких значениях рН электрохимически активной частицей будут как гидроксокомплексы кобальта [19, 23], так и цитратные комплексы кобальта, а также (возможно) смешанные кобальт-вольфрамовые цитратные комплексы. При увеличении рН изменяется их концентрация и происходит структурирование адсорбированных цитратных комплексов. Известно также (см., например, [15]), что при рН > 5 происходят уменьшение концентрации аквакомплексов кобальта в растворе и снижение плотности тока электроосаждения. Локальному росту рН благоприятствует выделение водорода на электроде. При вращении электрода локальный рост рН резко уменьшается, что приводит к уменьшению концентрации адсорбированных комплексов и повышению плотности тока электроосаждения. При гальваностатическом включении и поддержании постоянной плотности тока это обуславливает рост выхода по току, снижение потенциала электроосаждения и уменьшение концентрации вольфрама в покрытии [13], что в свою очередь является одной из причин изменения его структуры [24], а следовательно, и свойств [14].

Заклучение

Проанализированы особенности роли ионного массопереноса в процессе индуцированного осаждения при получении кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратных растворов. Показано, что в определенной области потенциалов скорость электродного процесса и состав получаемого сплава (а следовательно, и его структура) определяются гидродинамическими условиями. Однако рассматриваемый случай существенно отличается от классического варианта смешанной кинетики (замедленность переноса заряда, осложненная медленностью конвективной диффузии переноса электроактивного компонента (компонентов) к поверхности). Показано, что скорость процесса и сопротивление переносу определяются в том числе и стадией адсорбции промежуточного комплекса (интермедиата) на электродной поверхности. Состав же промежуточного комплекса определяется в свою очередь условиями ионного массопереноса, в том числе и pH приэлектродного слоя, зависящего от скорости перемешивания (гидродинамических условий). Элементы механизма электродного процесса, следующие из представленного анализа, не подтверждают гипотезу, предложенную в [13], что на границе пленка-раствор имеет место электрохимическое равновесие, но согласуются с ней в том смысле, что условия ионного массопереноса определяют состав пленки (интермедиата).

Финансирование настоящей работы осуществлялось при частичной поддержке программы «Procese electro-fizico-chimice de suprafață la scara micronanometrică» и Государственными программами Республики Молдова «Materiale nanostructurate multistratificate obținute electrochimic: studiul și evaluarea proprietăților tribologice, corozive și magnetice» и "Studiul materialelor electrochimice noi nanostructurate în baza aliajelor grupei fierului și proprietățile lor mecanice, tribologice și corozive", а также в рамках литовской программы "Research Council of Lithuania, No MIP-134/2010".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Eliaz N., Gileadi E.* Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals // *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008. V. 42. Springer. New York. PP. 191–301.
2. *Brenner A.* Electrodeposition of Alloys // New York, Academic Press Inc. 1963.
3. *Santana R.A.C., Campos A.R.N., Medierosv E.A., Oliveira A.L.M., Silva L.M.F., Prasad Sh.* Studies on electrodeposition and corrosion behavior of Ni-W-Co amorphous alloy // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. No. 22. PP. 9137–9144.
4. *Tsyntaru N., Belevskii S., Dikumar A., Celis J.P.* Tribological behavior of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters // *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008. V. 86. PP. 301–307.
5. *Tsyntaru N., Belevskii S., Volodina G.F., Bersirova O.N., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikumar A.I.* Composition, structure, and corrosion properties of coatings of CoW electrodeposited under direct current // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2007. V. 43. No. 5. PP. 312–317.
6. *Bobanova Zh.I., Dikumar A.I., Cesiulis H., Celis J.P., Tsyntaru N.I., Prosycevas I.* Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions // *Russian J. Electrochem.* 2009. V. 45. No. 8. PP.895–901.
7. *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*. 2008. No. 4. PP. 21–27.
8. *Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.R.* Friction and Cobalt- Tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited Chromium // *Wear*. 2009. V. 267. PP. 934–943.
9. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced codeposition. I. An experimental investigation of Ni-Mo alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. No. 3. PP. 885–892.
10. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced codeposition. II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. No. 3. PP. 893–899.
11. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced codeposition. III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt and Iron // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. No. 5. PP. 1672–1680.
12. *Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Shulman A.I., Shcuplyakov A.N., Dikumar A.I.* Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology and stress-strain properties of surfaces produced at deposition of Co-W coatings from citrate solutions // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. No. 1. PP. 1–12.

13. *Belevskii S.S., Tsyntsaru N.I., Dikumar A.I.* Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 2: The electrodeposition rate and composition of the coatings // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. No. 2. PP. 91–99.
14. *Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntsaru N.I., Dikumar A.I.* Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions: Part 3. The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure and the mechanical properties // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. No. 3. PP. 206–214.
15. *Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I.* Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions: Part 1. Co electrodeposition // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V.45. No. 6. PP. 446–454.
16. *Eisenberg M., Tobias C.W., Wilke C.R.* Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1954. V. 101. PP. 306.
17. *Madore C., West A.C., Matlosz M., Landolt D.* Design considerations for a cylinder Hull cell with forced convection // *Electrochim. Acta.* 1992. V.37. No. 1. PP. 69.
18. *Ньюмэн Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977.
19. *Grande W. C., Talbot J. B.* Electrodeposition of thin films of Nickel-iron. 2. Modelling // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. No. 3. PP. 675–681.
20. *Lasia A.* Electrochemical impedance spectroscopy and its applications // *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999. V. 32. PP. 143–248.
21. *Cesiulis H., Baltrunas G.* The study of surface passivity and blocking by the electrochemical technique // *Physicochemical Mechanics of Materials.* 2006. No. 5. PP. 11–17.
22. *Jeffrey M.I., Choo W.L., Breuer P.L.* The effect of additives and impurities on the cobalt electrowinning process // *Minerals Engineering*, 2000. V. 13. No. 12. PP. 1231–1241.
23. *Cesiulis H., Budreika A.* Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate solutions // *Materials Science (Medžiagotyra).* 010. V. 16. No. 1. PP. 52–56.
24. *Tsyntsaru N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoro D., Dikumar A., Celis J.-P.* Electrodeposition and tribological characterization Co-W and Fe-W alloys // *Proceedings of the Int. Conference Balttrib 2009.* 19–21 November 2009, Kaunas, Lithuania. PP. 259–264.

Поступила 21.04.10

Summary

The influence of the hydrodynamic conditions on the electrode process rate, composition and structure of cobalt-tungsten coatings electrodeposited from citrate solutions have been investigated. The rate of the electrode process depends on the hydrodynamic conditions. However, the electrochemical impedance data do not indicate the presence of the slow diffusion processes. Analysis of electrochemical impedance spectra indicates the existence of slow adsorption processes, such as intermediate adsorption stage. It has been suggested, that the hydrodynamic conditions have a strong influence on the surface state, rather than on the mass transfer from the solution bulk to the electrode.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ИХ НАГРЕВА

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

Метод электроискрового легирования металлических поверхностей (ЭИЛ) даёт широкие возможности для повышения износостойкости различных пар трения, в частности, благодаря формированию на трущихся поверхностях мелкодисперсной структуры антифрикционных материалов [1]. Однако при выборе легирующих поверхность материалов не всегда учитывались процессы, происходящие в зоне трения. Так, при внешнем трении в результате пластической деформации термодинамический потенциал поверхностей трения повышается (свободная поверхностная энергия γ , внутренняя энергия E , энтальпия и др.) [2], что приводит к высокой химической и каталитической активности этих поверхностей. Исследования показали, что абсолютным критерием схватывания пар трения, ведущего к износу и выходу их из строя, является уровень поверхностной энергии γ [2]. Известно, что одним из способов снижения свободной энергии поверхности и предупреждения её увеличения служит поверхностное легирование неметаллическими элементами (углерод, бор, кремний и др.) [2].

Решение этой задачи возможно методом электроискрового легирования поверхности графитом, при этом углерод может вводиться в поверхностный слой как в виде свободного графита, так и в виде карбидов [3]. В процессе легирования сплавов на основе железа в поверхностном слое образуется довольно большой процент остаточного аустенита, для которого углерод, растворенный в γ -Fe, является стабилизирующим материалом, затрудняющим $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение кристаллической решетки железа [4]. При этом аустенит имеет более высокий коэффициент трения, чем фазы на основе α -Fe, и с позиций износостойкости сравнительно низкие триботехнические характеристики [5]. А как ведёт себя такая поверхность трения, когда сравнительно высокие нагрузки и скорости трения вызывают нагрев трущихся поверхностей? Насколько при этом стабильны структура и фазовый состав покрытий, каковы тенденции их изменений? Поставленные вопросы легли в основу настоящей работы, в которой были изучены структурно-фазовые превращения, происходящие в графитизированных электроискровых покрытиях на железе в интервале температур 20–800°C.

Методика проведения исследований

В качестве исходного материала использовались образцы из армко-железа и электроды из графита МПГ-6. Электроискровая обработка производилась на установке «Элитрон-22» производства Опытного завода ИПФ АН РМ при режимах, представленных в таблице.

Режимы ЭИЛ обработки образцов

№ образца	Рабочий ток ЭИЛ, А	Энергия разряда, Дж	Удельное время ЭИЛ, мин/см ²
1	0,77	0,185	1
2	1,1	0,24	1
3	1,6	0,33	1
4	2,0	0,43	1
5	2,5	0,585	1
6	2,0	0,43	2
7	2,0	0,43	4

Примечание. Материал образца – армко-железо, анода – графит МПГ-6.

Все образцы исследовались рентгенографически. Использовался дифрактометр ДРОН-2,0 (CoK α – излучение, Fe – фильтр, $\theta/2\theta$ – метод); рентгеновская съемка при повышенной температуре осуществлялась с помощью высокотемпературной приставки к дифрактометру УВД-2000, где образцы нагревались в условиях вакуума; спектры снимались через каждые 100 °С.

Дифрактограмма образца № 1 оказалась очень слабой, а спектры 4-го, 6-го и 7-го образцов идентичны. Поэтому для детальных температурных исследований были выбраны образцы №2, 3, 4, 5.

Результаты исследований и их обсуждение

Дифрактограммы всех четырех образцов подобны и при комнатной температуре содержат спектры фаз α -Fe, цементита Fe_3C и метастабильной фазы γ -Fe в соотношениях, зависящих от энергии разряда ЭИЛ. Фаза γ -Fe устойчива при умеренной скорости охлаждения только до 723°C [4], однако при существенной скорости охлаждения микрорасплава – 10^4 – 10^5 град/с [6], характерной при ЭИЛ, создаются условия для «замораживания» этой фазы и подавления ее распада на ферритно-цементитную смесь. После ЭИЛ графитом при всех режимах обработки период решетки γ -Fe оказался значительно увеличенным и находился в пределах $3,63 \text{ \AA}$, что связано с растворенным в ней углеродом, порядка 2%, согласно [7], то есть формированием высокоуглеродистого аустенита. С ростом температуры исследуемых образцов количество аустенита в них быстро уменьшается, и при 300°C линии этой фазы полностью исчезают. При этом наблюдается увеличение интенсивности линий α -Fe и цементита (рис. 1). На дифрактограммах образцов № 2 и 3 присутствует очень размытая не идентифицированная линия в области углов 69 – 70 градусов ($d \sim 1,6 \text{ \AA}$). Сохраняясь на протяжении всей температурной съемки, она остается и после охлаждения второго образца, а в случае третьего – исчезает.

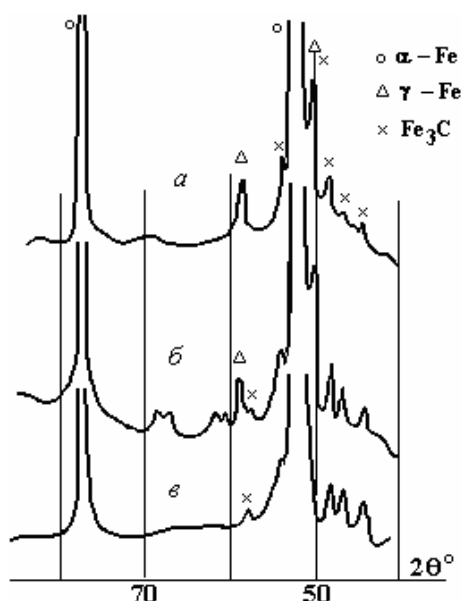


Рис. 1. Дифрактограммы образца № 5: при $T, ^\circ\text{C}$: 20 (а), 200 (б), 300 (в)

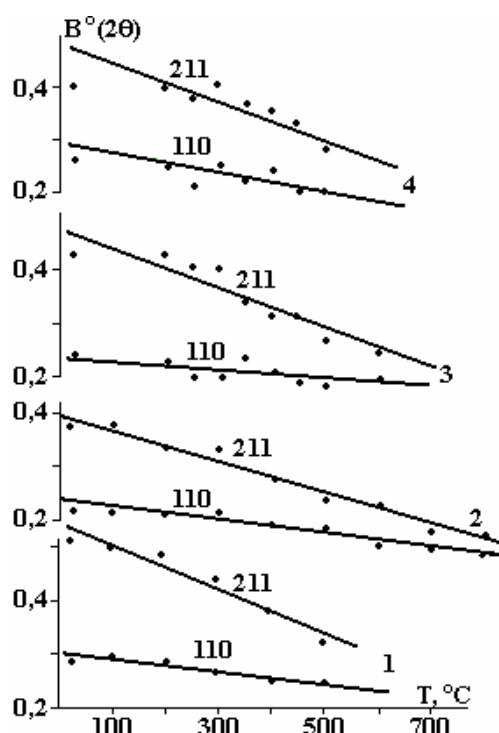


Рис. 2. Температурная зависимость полуширины линий 110 и 211 α -Fe для образцов № 2, 3, 4, 5

Период решетки α -Fe при комнатной температуре равен $a = 2,86 \text{ \AA}$, что характерно для практически чистого железа. При нагревании образцов этот параметр растёт и при 800°C достигает $2,90 \text{ \AA}$, что связано как с температурным влиянием на этот рост [7], так и, возможно, с высоким содержанием углерода, оставшегося при переходе высокоуглеродистого аустенита в феррит. Таким образом, после нагрева образцов выше 300°C в обработанном ЭИЛ слое сформировалась в основном ферритно-цементитная смесь, состоящая из перлита и цементита.

Мартенситного механизма превращения аустенита в данном случае ожидать нельзя, так как известно, что при деформации металла выше 30% мартенситное превращение полностью подавляется [8], а в нашем случае исследование дифрактограмм легированных поверхностей показало значительное уширение всех линий. Анализ уширений линий спектра α -Fe (для образца № 5, например, отношение $\beta_{211}/\beta_{110}=2,25$ близко отношению $\text{tg } \theta_{211}/\text{tg } \theta_{110} = 2,42$) говорит о том, что размытие линий вызвано преимущественно наличием микронапряжений, и в легированной поверхности образцов преобладают хаотически распределенные дислокации [9], плотность которых порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$, что соответствует деформации, превышающей 30% [10].

Нагрев образцов понижает микронапряжения, дифракционные линии сужаются, и интегральная ширина линии α -Fe стремится к значениям эталонного отожженного образца армко-железа – $(0,16-0,17)^\circ(2\theta)$ (рис. 2); плотность дислокаций падает. Выявленные закономерности характерны для всех образцов независимо от режима их обработки.

Заключение

Таким образом, результаты исследований показали, что в процессе нагрева графитизированного покрытия на железе происходит заметное перераспределение его фазового состава: увеличивается количество цементита и феррита, при этом уменьшается количество аустенита, который при температуре 300°C полностью исчезает. Такое изменение фазового состава поверхностного слоя, наряду с повышением его пластичности за счёт уменьшения плотности дислокаций способствует улучшению его антифрикционных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинёв: Штиинца, 1986. 196 с.
2. Полонский Ю.З. О концепции схватывания металлов и её применение к опорам граничного трения // Трение и износ. 1991. Том 12. № 2. С. 258–266.
3. 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.
4. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 542 с.
5. Назаренко П.В., Костецкий Б.И. Зависимость силы внешнего трения от типа и параметров решётки пар трения // Трение, смазка и износ деталей машин. Сб. научных трудов, выпуск IV. Киев, 1964. С. 137–139.
6. Золотых Б.Н., Коробова И.П., Стрытин Э.М. Физические основы электроискровой обработки материалов. М.: Наука, 1966.
7. Миркин Л.И. Рентгено-структурный контроль машиностроительных материалов. Справочник. М.: Машиностроение, 1979. С. 136.
8. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. С. 238.
9. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.М. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. С. 632.
10. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.П. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1990. С. 254.

Поступила 18.05.10

Summary

The results of investigation of the surface structure-phase transformation of the iron specimens subjected carbonization by the electrosparking method and heating in the temperature range $20-800^\circ\text{C}$ are given. It is sound that after electrosparking alloying with graphite the surface layer consisting of main austenite and cementite forms with high carbon content in γ -Fe. The austenite quantity reduces with heating and at 300°C it fully turns into ferrite-cementite mixture (perlite). The specimens heating reduces the value of microstresses, diffraction lines narrow down coming nearer to the annealed armco-iron values.

Ф.П. Гросу, М.К. Болога

ТЕРМОЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

*Государственный аграрный университет Молдовы,
ул. Мирчеашть, 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. Известно, что электрогидродинамические (ЭГД) взаимодействия внешних электрических полей с идеальными или неидеальными (слабопроводящими) жидкостями [1] проявляются через электроконвективные движения жидкостей, называемые электрической конвекцией (ЭК) [1, 2]. При этом речь идет о взаимодействиях не только с первоначально неподвижной жидкостью, но и с движущейся. Сама электроконвекция обуславливается неоднородностями среды по двум ее электрофизическим параметрам: абсолютной диэлектрической проницаемости $\varepsilon \equiv \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$, и/или времени электрической релаксации $\tau \equiv \varepsilon / \sigma$, где ε_0 – универсальная электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума); ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость; σ – коэффициент удельной электропроводности. В свою очередь неоднородности могут быть следствием различных причин [3], наиболее типичными из которых являются *термические*, когда однородная по механическому составу жидкость неоднородна по распределению температуры в ней, и *механические* – в случае гетерогенной среды (эмульсии, суспензии, аэрозоли и т. д.). В соответствии с этим различают *электротермическую* (ЭТК) и *электромеханическую* (ЭМК) конвекции [3, 4]. Однако, как показывают опыты, и при полном отсутствии термических или механических неоднородностей возможны объемная электризация среды и ее движение во внешнем электрическом поле. В этих случаях электроконвекцию принято называть электроизо-термической (ЭИТК) [4, 5].

В процессах взаимодействия электрических полей с жидкостями имеет место взаимное преобразование энергий: электрической и/или тепловой в механическую и обратно – механической и/или тепловой в электрическую. На основе этих преобразований в практических целях можно создавать различные ЭГД устройства, в частности, в первом случае – электрогидродинамические (ЭГД) или термоэлектрогидродинамические (ТЭГД) насосы (нового типа – без движущихся твердых частей). Во втором – ЭГД или ТЭГД генераторы. Причем у этих преобразований своя специфика для каждого типа электроконвекции, поэтому их целесообразно рассматривать по-разному.

В работе [6] рассмотрены вопросы ЭГД преобразований в условиях ЭИТК. Здесь же обсудим и выясним практические аспекты ЭГД преобразований применительно к электротермическому случаю (ЭТК), когда однородная по механическому составу жидкость пространственно неоднородна по температуре, то есть $T \neq \text{const}$, а следовательно, вдоль жидкости $\varepsilon = \varepsilon(T) \neq \text{const}$; $\tau = \tau(T) \neq \text{const}$.

Для понимания физической сути происходящих закономерностей и выявления ТЭГД течений, которые могут быть использованы на практике в различных целях, исходим из формул для плотности электрической силы, действующей на жидкий диэлектрик в электрическом поле [7, 8]:

$$f = \rho E - (1/2)E^2 \cdot \nabla \varepsilon + (1/2) \nabla [\gamma (\partial \varepsilon / \partial \gamma) \cdot E^2], \quad (1)$$

и плотности электрического тока, которая в самом общем случае в отсутствие магнитных эффектов имеет вид [8]:

$$j = \sigma E + \rho v - D \cdot \nabla \rho + \partial(\varepsilon E) / \partial t + \nabla \times (P \times v), \quad (2)$$

где ρ – плотность объемных свободных зарядов; v – вектор конвективной скорости;

D – коэффициент диффузии ионов, предполагаемый одинаковым как для положительных, так и отрицательных ионов; P – вектор электрической поляризации жидкости.

В формуле (1) в дальнейшем пренебрежем последним, электрострикционным слагаемым, который является «точным» градиентом скалярной функции, заключенной в квадратные скобки, и по замкнутому объему жидкости, ограниченной твердыми стенками, работы не производит [3]. Оценки также показывают, что для интересующих нас случаев в уравнении для плотности тока (2) можно опустить ток диффузии (третье слагаемое). Что касается последнего слагаемого (его можно назвать *конвективным током поляризации* [8]), то оно соленоидально и обычно из рассмотрения автоматически выпадает (дивергенция слагаемого тождественно равна нулю). Тем не менее это слагаемое сохраним, так как оно является единственным составляющим тока, которое остается в идеальном диэлектрике в стационарном случае.

Формула (1) поясняет *причины* возникновения электроконвективных течений и *насосный эффект*, то есть *упорядоченное* конвективное течение. Вторым слагаемым формулы (2), то есть обычным *электроконвективным* током, объясняется в общих чертах действие ЭГД генератора. В электрическом поле жидкость заряжается, затем она приводится в движение – если силами поля, то налицо факт электрической конвекции и речь идет просто об усилении переноса заряда за счет дополнительной, конвективной составляющей полного тока. Эти эффекты широко применяются и могут быть использованы в различных ЭГД устройствах автоматики [9]. Если же движение происходит за счет внешнего гидродинамического напора (вынужденного движения) или термической (естественной) конвекции, то имеем дело с генераторным эффектом. Причем генерированным является тот же конвективный ток $j_k = \rho v$, а электрическая энергия получается за счет механической в первом случае или тепловой – во втором.

В соответствии с общим подходом к изучению электроконвективных явлений рассмотрим в отдельности случаи идеальных и неидеальных (слабопроводящих) диэлектриков. На практике эти случаи устанавливаются по критерию: $\tau/t_* > 1$ – идеальный диэлектрик, $\tau/t_* < 1$ – неидеальный, где t_* – характерное время изменения внешнего поля; в типичном случае синусоидального переменного поля – период его колебания [3, 4].

Идеальные жидкие диэлектрики ($\tau/t_* > 1$). В идеальный диэлектрик ($\sigma=0$) по предположению заряды извне не вносятся, а свободных нет по определению. Поэтому первое, чисто кулоновское составляющее силы ($f_1 \equiv \rho E$) исчезает ввиду $\rho \equiv 0$, в результате остается лишь второе слагаемое, которое с учетом термической неоднородности среды принимает следующее соотношение:

$$f \equiv f_2 \equiv -(E^2/2)\nabla\epsilon = (E^2/2) \cdot \epsilon \cdot \beta_\epsilon \cdot \nabla T, \quad (3)$$

где $\beta_\epsilon \equiv -(1/\epsilon) \cdot (d\epsilon/dT)$ – температурный коэффициент диэлектрической проницаемости при некоторой средней температуре жидкости. Второе уравнение в рассматриваемом случае будет иметь вид

$$j \equiv \partial(\epsilon E)/\partial t + \nabla \times (P \times v). \quad (4)$$

Под действием силы (3) возможно электроконвективное движение среды, в стационарном режиме ($\partial/\partial t \equiv 0$) являющееся результатом преобразования тепловой энергии в механическую, и на этой основе возможно создание ТЭГД насоса. Что касается ТЭГД генерирования электроэнергии в данной постановке задачи (в условиях полного отсутствия электризации жидкости), то оно невозможно ввиду $\rho \equiv 0 \Rightarrow j_k = 0$. Поэтому ограничимся нахождением возможного одномерного ТЭГД течения между обкладками плоскопараллельного горизонтального конденсатора применительно к созданию ТЭГД насоса на ЭТК в идеальной диэлектрической жидкости.

Для лучшего понимания физической сути данного течения сначала решим простую задачу о втягивании границы раздела двух несмешивающихся жидкостей в плоскопараллельный горизонтальный конденсатор.

Втягивание границы раздела в плоский конденсатор. На рис. 1 граница раздела между двумя жидкостями 1 и 2 представлена в виде тонкого диэлектрического поршня. В предположении, что $\epsilon_1 > \epsilon_2$, втягивание произойдет, очевидно, слева направо, что приведет к поднятию уровня жидкости на некоторую величину $\Delta H \equiv H_1 - H_2$. Дальнейшая задача состоит в том, чтобы найти эту величину, ибо соответствующий перепад давления $\Delta P \equiv \gamma g \cdot \Delta H$, где γ – плотность жидкости

($\gamma_1 \approx \gamma_2 \equiv \gamma$), является важнейшей статической характеристикой любого насоса. Для решения данной задачи будем исходить из общего выражения для свободной энергии $\tilde{F} = \tilde{F}_1 + \tilde{F}_2$ всей массы жидкости при заданной напряженности (потенциалов) электрического поля E [7].

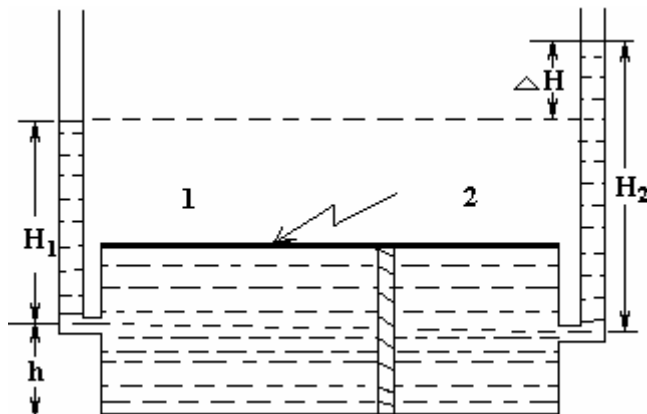


Рис. 1. Втягивание границы раздела в электрическое поле

Опуская заведомо постоянные слагаемые, содержащие, в частности, внутреннюю энергию, для свободных энергий каждой из жидкостей, включающих потенциальную и электрическую (со знаком «-»), найдем:

$$\tilde{F}_1 = (m_1 g H_1) / 2 + M_1 g h - (\epsilon_e / 2)(\epsilon_{r1} - 1)E^2 V_1; \quad \tilde{F}_2 = (m_2 g H_2) / 2 + M_2 g h - (\epsilon_e / 2)(\epsilon_{r2} - 1)E^2 V_2, \quad (5)$$

где m_1, m_2 – массы столбов жидкости H_1 и H_2 ; M_1, M_2 – массы частей жидкости l и 2 ; V_1 и V_2 – соответствующие объемы; $\epsilon_1 = \epsilon_e \cdot \epsilon_{r1}$; $\epsilon_2 = \epsilon_e \cdot \epsilon_{r2}$. Подставив в формулы (5) величины $m_1 = \gamma_1 S_0 H_1$; $M_1 = \gamma_1 V_1$; $m_2 = \gamma_2 S_0 H_2$; $M_2 = \gamma_2 V_2$, для полной свободной энергии получим

$$\tilde{F} = (g / 2) S_0 (\gamma_1 H_1^2 + \gamma_2 H_2^2) + (\gamma_1 V_1 + \gamma_2 V_2) g h - (\epsilon_e E^2 / 2) [(\epsilon_{r1} - 1) V_1 + (\epsilon_{r2} - 1) V_2].$$

Известно, что в состоянии термодинамического равновесия, предполагающего и механическое равновесие, термодинамический потенциал \tilde{F} должен иметь минимум, который установим, приняв вариацию $\delta \tilde{F} = 0$. Учитывая $H_1 + H_2 = \text{const} \Rightarrow \delta H_2 = -\delta H_1$ и $V_1 + V_2 = \text{const} \Rightarrow \delta V_2 = -\delta V_1$, находим

$$\delta \tilde{F} = g S_0 (\gamma_1 H_1 - \gamma_2 H_2) \cdot \delta H_1 + (\gamma_1 - \gamma_2) g h \cdot \delta V_1 + (E^2 / 2) (\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot \delta V_1 = 0.$$

Приняв во внимание также $\delta V_1 = S_0 \cdot \delta H_2 = -S_0 \cdot \delta H_1$, приходим к окончательному результату:

$$\gamma_1 H_1 - \gamma_2 H_2 = (\gamma_1 - \gamma_2) h - [E^2 / (2g)] \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_2).$$

Второе уравнение для H_1 и H_2 носит чисто геометрический характер (см. рис. 1) и имеет вид $H_1 + H_2 + l \approx L = \text{const}$ – общая длина ЭГД канала, где l – длина ячейки (конденсатора). Этим решается задача в общем виде. Обычно $\gamma_1 \approx \gamma_2 \equiv \gamma$, и тогда из (5) для гидростатического напора сразу получается формула

$$\Delta P \equiv \gamma g (H_2 - H_1) \equiv \gamma g \cdot \Delta H = (E^2 / 2) \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_2). \quad (6)$$

Это результат, к которому непосредственно можно прийти, учитывая, что $P_E = (\epsilon E^2 / 2)$, есть не что иное, как электрическое давление.

Энергетически втягивание жидкости с большей диэлектрической проницаемостью в поле объясняется одновременным увеличением поверхностной плотности свободных зарядов на электродах, поступающих от источника поля, ввиду необходимости поддержания постоянства потен-

циалов электродов. Таким образом, работа по созданию напора жидкости (6) осуществляется за счет источника питания, то есть мощности зарядки конденсатора.

Одномерное ТЭГД течение. Очевидно, что если разность диэлектрических постоянных в формуле (6) создать за счет разности температур на торцах канала с жидкостью, согласно формуле

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \varepsilon\beta_\varepsilon(T_{02} - T_{01}) \equiv \varepsilon\beta_\varepsilon \cdot \Delta T; \quad \Delta T \equiv T_{02} - T_{01}, \quad (7)$$

где T_{01}, T_{02} – температуры на входе и выходе ТЭГД канала, то гидродинамический напор ΔP можно поддержать этой разностью температур:

$$\Delta P \equiv \gamma g \cdot \Delta H = (1/2) \cdot E^2 \cdot \varepsilon\beta_\varepsilon \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta H = (1/2) \cdot E^2 \cdot \varepsilon\beta_\varepsilon \cdot (\Delta T / \gamma g), \quad (8)$$

где ΔH – разность уровней на входе и выходе ТЭГД канала (показания манометра, рис. 1).

Формула (8) может стать основой расчетов ТЭГД насосов, работающих по рассматриваемому электротермическому принципу. Действительно, для этого в первом приближении достаточно подставлять ΔP из (8) в расчетные формулы типа Пуазейля или другие формулы гидравлики, выражающие расход жидкости через гидростатические характеристики (напор).

Ниже, однако, попытаемся выявить особенности ТЭГД течений теоретическим путем. Исходя из общего вида выражения для электротермической силы (3), предполагаем, что ожидаемые течения могут происходить по направлению градиента температур, поэтому будем искать течения при граничных условиях, когда вдоль обкладок конденсатора поддерживаются постоянные градиенты температур: A_1 и A_2 согласно рис. 2.

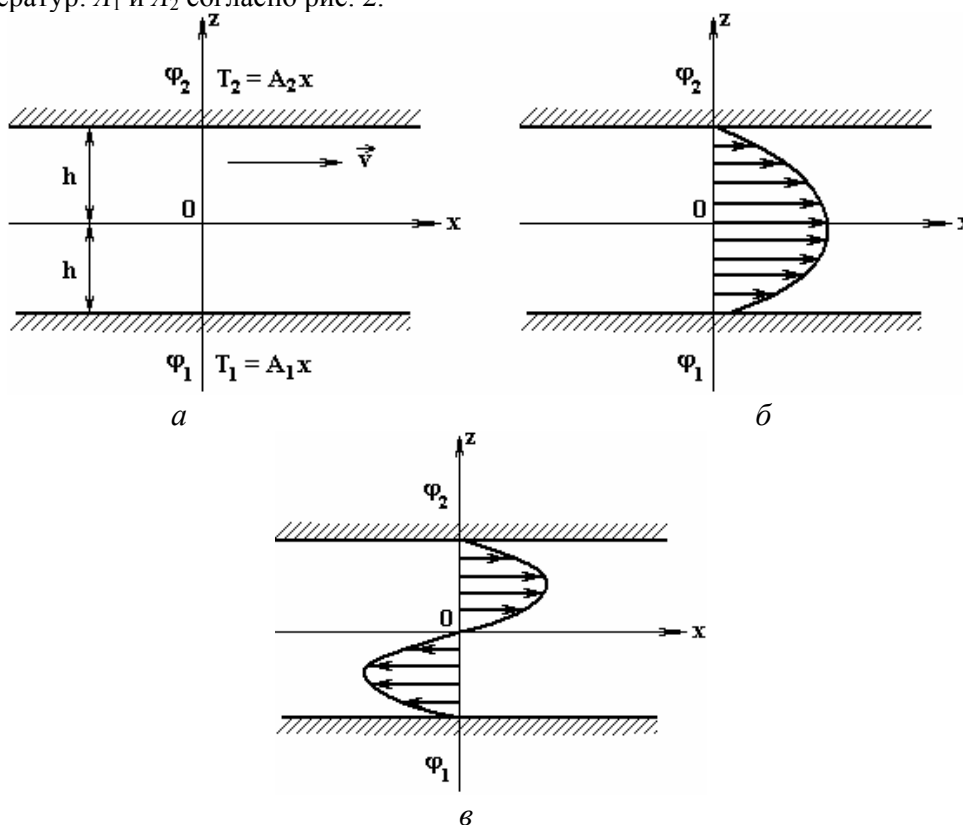


Рис. 2. Схема одномерного ТЭГД течения в плоскопараллельном канале

Расчет напряженности будем вести приближенно, предполагая, что среда находится в состоянии равновесия при некоторой средней постоянной температуре:

$$E = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2h} = \frac{\varphi_s}{2h} = \text{const.} \quad (9)$$

Легко заметить, что равновесие при любом распределении температуры $T_0 \neq \text{const}$ невозможно ($\text{rot } \vec{f}_0 \neq 0$), поэтому должна наблюдаться беспороговая электротермическая конвекция

при любом $\nabla T \neq 0$. Будем исходить из общих уравнений ТЭГД [3]. Полагая $\vec{v} = \vec{i} v_x = \vec{i} v(z)$, получаем

$$\begin{cases} -(\partial p / \partial x) + (E^2 / 2) \cdot \varepsilon \cdot \beta_\varepsilon \cdot (\partial T / \partial x) + \eta \cdot (d^2 v / dz^2) = 0; \\ -(\partial p / \partial z) + (E^2 / 2) \cdot \varepsilon \cdot \beta_\varepsilon \cdot (\partial T / \partial z) - \gamma g = 0; \\ v \frac{\partial T}{\partial x} - a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) = 0; \\ \gamma = \gamma_0 (1 - \beta T). \end{cases} \quad (10)$$

В рассматриваемом приближении параметры $E, \eta, a, \varepsilon, \beta_\varepsilon, \beta$ принимаются постоянными, равными средним по объему значениям. Граничные условия к системе (10) имеют вид

$$v(\pm h) = 0; \quad T(\pm h) = T_{1,2} = A_{1,2} \cdot x. \quad (11)$$

Из уравнений движения и граничных условий следует, что искомые течения могут реализоваться, если температура вдоль жидкости будет меняться согласно зависимости

$$T = x \cdot A(z) + \theta(z), \quad (12)$$

где $A(z), \theta(z)$ – неизвестные функции z . Подстановка (12) в третье уравнение (10) приводит к зависимостям

$$A(z) = c \cdot z + b; \quad c \equiv (A_2 - A_1) / (2h); \quad b = (A_2 + A_1) / 2, \quad (13)$$

с учетом которых система (10) примет вид

$$\begin{cases} -(\partial p / \partial x) + (E^2 / 2) \cdot \varepsilon \cdot \beta_\varepsilon \cdot (cz + b) + \eta \cdot v''(z) = 0; \\ -(\partial p / \partial z) + (E^2 / 2) \cdot \varepsilon \cdot \beta_\varepsilon \cdot (cx + \theta') - \gamma_0 g + \gamma_0 g \beta \cdot (cxz + bx + \theta) = 0; \\ v(z) \cdot (cz + b) - a \cdot \theta''(z) = 0. \end{cases} \quad (14)$$

Интегрируя второе уравнение (14) и подставив найденное выражение для давления p в первое уравнение, найдем

$$\eta \cdot v''(z) = \gamma_0 \cdot \beta g \cdot (c \cdot z^2 / 2 + b \cdot z) - (1/2) \cdot \varepsilon \beta_\varepsilon \cdot E^2 b + B, \quad (15)$$

где B – произвольная постоянная интегрирования, имеющая смысл градиента давления в отсутствие поля ($B = -dp_0/dx$). При отсутствии вынужденной прокачки жидкости и открытом на торцах канале максимальная скорость течения, обусловленная полем, может быть оценена, полагая $B=0$.

Решение уравнения (15), удовлетворяющее граничным условиям (11), имеет вид

$$v(\xi) = -\frac{\gamma_0 \beta g c h^4}{24 \eta} \cdot (1 - \xi^4) + \frac{h^2}{2 \eta} \cdot [(\varepsilon \beta_\varepsilon E^2 b / 2) - B] \cdot (1 - \xi^2) - \frac{\gamma_0 \beta g b h^3}{6 \eta} \cdot \xi (1 - \xi^2), \quad (16)$$

где $\xi \equiv z / h$ – безразмерная координата. Заметим, что в частном случае отсутствия электрического поля ($E=0$) эти формулы переходят в известное решение задачи о естественной конвекции в плоском горизонтальном слое жидкости [10].

Из формулы (16) видно, что профиль скорости течения представляет собой суперпозицию четных профилей типа рис. 2,б либо нечетных типа рис. 2,в.

Применительно к созданию ТЭГД насоса интерес представляет обеспечиваемый им объемный расход жидкости, равный (на единицу ширины канала):

$$Q = \int_{-h}^h v(z) dz = -\frac{\gamma_0 \beta g c h^5}{15 \eta} + \frac{2h^3}{3 \eta} \left(\frac{1}{2} \varepsilon \beta_\varepsilon E^2 b - B \right). \quad (17)$$

Первое слагаемое правой части этой формулы представляет собой часть расхода, обусловленного естественной конвекцией жидкости, второе – электрическим полем с учетом гидравлических потерь (параметр B).

Формула (17) в общем виде может быть пригодной в целях исследования влияния отдельных факторов на расход жидкости, в частности граничных градиентов температур A_1 и A_2 , однако для нас особый интерес представляет случай наличия только электроконвекции ($g=0$), что равносильно $c=0$, то есть $A_1=A_2=A \Rightarrow b=A$. Тогда из (17) следует

$$Q = \frac{2h^3}{3\eta} \left(\frac{1}{2} \cdot \varepsilon\beta_\varepsilon E^2 A - B \right). \quad (18)$$

Учитывая смысл константы B в статическом режиме ($Q=0$), найдем одну из характеристик насоса – гидростатический напор, который может развить ТЭГД насос и быть измерен с помощью манометра (проградуированной вертикальной трубки, рис. 1):

$$\Delta P = \frac{1}{2} \varepsilon\beta_\varepsilon E^2 A \cdot l = (\varepsilon\beta_\varepsilon \varphi_s^2 \cdot \Delta T) / (8h^2) \equiv \gamma g \cdot \Delta H, \quad (19)$$

где l – длина ЭГД канала (конденсатора) по горизонтали, ΔH – показания манометра, ΔT – разность температур на торцах ТЭГД канала, что, учитывая $E = \varphi_s / (2h)$, совпадает с результатом (8).

Видно, что при заданном поле (φ_s) с повышением расхода тепла (увеличение теплового потока A) растет расход жидкости, то есть происходит непосредственное преобразование тепловой энергии в механическую посредством механизма деполяризации жидкости. По мере поступления более холодной жидкости в межэлектродное пространство и продвижения последней в более горячую область ее электрическая энергия убывает из-за уменьшения диэлектрической проницаемости с ростом температуры. Эта убыль электрической энергии системы и сопровождается увеличением ее механической части.

Как следует из (18), максимальный расход жидкости, обусловленный действием электрического поля, получится при $B=0$, и, таким образом, расход (на единицу ширины канала) ограничен сверху согласно неравенству

$$Q < Q_{\max} = \frac{\varepsilon \cdot \beta_\varepsilon \cdot \varphi_s^2 \cdot \Delta T}{12 \cdot \eta \cdot l},$$

где длина канала $l \gg h$ – расстояния между обкладками конденсатора (рис. 2).

Эта формула показывает, что единственными путями увеличения эффективности прокачки жидкости являются повышения электрического напряжения на ТЭГД канале и продольного градиента температур $A = \Delta T / l$. При этом примечательно то, что расход не зависит от межэлектродного расстояния h , следовательно, имеется возможность повышения напряжения с одновременным увеличением этого расстояния для получения желаемых результатов.

Слабопроводящие жидкости ($\tau / t_* < 1$). Этот случай существенным образом отличается от предыдущего тем, что учет отличной от нуля (хотя и малой) удельной электропроводности ($\sigma \neq 0$) приводит к потере жидкостью *объемной* электрической нейтральности, то есть $\rho \neq 0$, в *противоположность* случаю идеального диэлектрика. И в простейшем случае это легко демонстрируется [3] с помощью классических уравнений Максвелла

$$j = \sigma E; \nabla j = 0; \rho = \nabla(\varepsilon E),$$

приводящих к формуле

$$\rho = j \cdot \nabla \tau. \quad (20)$$

Согласно этой формуле пронизывание неоднородной среды сквозным током проводимости, не перпендикулярным к $\nabla \tau$, однозначно приводит к возникновению свободных объемных зарядов. Отсюда и столь важная роль неоднородностей среды в ее электризации. В интересующем нас случае термических неоднородностей, с учетом зависимости $\tau(T)$, чисто кулоновская сила, то есть первое слагаемое формулы (1), примет вид

$$f \equiv f_1 \equiv \rho E = -\varepsilon \beta_\tau (E \cdot \nabla T) \cdot E, \quad (21)$$

где $\beta_\tau \equiv -(1/\tau) \cdot (d\tau/dT) = \beta_\varepsilon + \beta_\sigma$; $\beta_\sigma \equiv (1/\sigma) \cdot (d\sigma/dT)$ – температурные коэффициенты τ и σ соответственно. Второе слагаемое в (1), которое было единственным в случае идеального диэлектрика, теперь становится пренебрежимо малым по сравнению с первым, так как $|f_1|/|f_2| \sim \beta_\tau/\beta_\varepsilon = 1 + (\beta_\sigma/\beta_\varepsilon) \gg 1$, поскольку обычно $\beta_\sigma/\beta_\varepsilon \gg 1$. В данном случае $\rho \neq 0$, поэтому правомерны не только поиски получения механической энергии (ТЭГД насос), как в случае идеальных диэлектриков, но и поиски ТЭГД способов генерирования электрической энергии, то есть конвективных электрических токов ($j_k = \rho v$).

Одномерное ТЭГД течение слабопроводящей жидкости. Ищем решение той же задачи, что и в предыдущем случае (см. рис. 2), с той принципиальной разницей, что движущей силой электроконвекции будет не сила (3), а даваемая формулой (21), что повлечет за собой некоторые усложнения. Вместо уравнений (10) будем иметь

$$\begin{aligned} -(\partial p / \partial x) + \eta(d^2 v / dz^2) &= 0; \quad -(\partial p / \partial z) + \rho E - \gamma g = 0; \\ v(\partial T / \partial x) - a(\partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial y^2) &= 0; \\ \tau v(\partial \rho / \partial x) + \rho + \varepsilon \beta_\tau E \cdot (\partial T / \partial z) &= 0; \quad \gamma = \gamma_0(1 - \beta T) \end{aligned} \quad (22)$$

при тех же граничных условиях (11). Четвертое уравнение этой системы, отсутствующее в (10), представляет собой уравнение неразрывности полной плотности тока (2) ($\nabla j = 0$), в котором учитываются только два первых слагаемых как наиболее существенные [3].

Сформулированная задача решена ранее [3, 11]. Приведем окончательные формулы для распределения скорости в зависимости от безразмерной координаты $\xi = z/h$ и параметров задачи:

$$v(\xi) = M\xi(1 - \xi^2) - N(1 - \xi^4) + K(1 - \xi^2), \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} M &\equiv -(\gamma_0 \beta g b - \varepsilon \beta_\tau E^2 c) \cdot (h^3 / 6\eta); \quad N \equiv c \gamma_0 \beta g h^4 / 24\eta; \\ K &\equiv (\varepsilon \beta_\tau E^2 b - B) \cdot (h^2 / 2\eta); \quad B \equiv d p_0 / dx; \quad \xi \equiv z / h. \end{aligned} \quad (24)$$

Видно, что, как и в предыдущем случае, совместное действие электрического и гравитационного полей приводит к наложению четных и нечетных профилей скорости. Причем можно проследить, какие слагаемые (23) и (24), какой вносят вклад в ТЭГД течение.

Получение механической энергии. Насосный эффект. Плотность электрической энергии определяется общей формулой $w = j \cdot E$, из которой, с учетом первых двух слагаемых (2), для всей массы жидкости получим:

$$W = \int_{(V)} j \cdot E \cdot dV = \int_{(V)} \sigma E^2 \cdot dV + \int_{(V)} (\rho E) \cdot v \cdot dV.$$

Первое слагаемое суммы в правой части данного выражения дает вклад обычного джоулева нагрева в полную мощность, который нас не будет интересовать, так как пренебрежимо мал. Механическая часть мощности дается последним интегралом, представляющим полную мощность кулоновских сил, которые и учитываются в данной задаче. В качестве аспекта получения ТЭГД насосного эффекта, как и выше, интерес представляет расход жидкости через поперечное сечение канала, который, с учетом (23)–(24), аналогично (17) равен

$$Q = \int_{-h}^h v(z) dz = -\frac{\gamma_0 \beta g c h^5}{15\eta} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \beta_\tau E^2 b - B}{\eta} \cdot h^3. \quad (25)$$

По-прежнему первое слагаемое правой части (25) дает расход, обусловленный естественной конвекцией. Мы, однако, интересуемся электротермическим эффектом, поэтому, следуя той же схеме, как и в случае п. 1.2, полагаем $c=0 \Rightarrow b=A$. Тогда для расхода жидкости вместо (18) получим формулу

$$Q = \frac{2h^3}{3\eta} (\varepsilon\beta_\tau E^2 A - B), \quad (26)$$

которая практически совпадает с (18), с той лишь разницей, что вместо термического коэффициента диэлектрической проницаемости β_ε содержит коэффициент времени электрической релаксации β_τ . Аналогично для гидростатического напора получим

$$\Delta P = \varepsilon\beta_\tau E^2 A \cdot l = (\varepsilon\beta_\tau \varphi_s^2 \cdot \Delta T) / (4h^2) \equiv \gamma g \cdot \Delta H, \quad (27)$$

а ограничение для расхода имеет вид

$$Q < Q_{\max} = \frac{\varepsilon \cdot \beta_\tau \cdot \varphi_s^2 \cdot \Delta T}{6 \cdot \eta \cdot l}. \quad (28)$$

Проанализировав полученные результаты с точки зрения итоговых формул (18) и (19) для идеальных диэлектриков и аналогичных (27) и (28) для слабопроводящих, делаем следующие выводы.

Во-первых, на принципе электротермической (ЭТК) конвекции можно преобразовать электрическую и тепловую энергию в механическую, создав ТЭГД насос для прокачки как идеальных жидких диэлектриков, так и слабопроводящих.

Во-вторых, качественно эффекты следует ожидать одинаковыми, однако количественно во втором случае они должны превышать аналогичные в первом случае примерно в отношении $2\beta_\tau / \beta_\varepsilon \gg 1$ ввиду $\beta_\sigma / \beta_\varepsilon \gg 1$.

В-третьих, следует иметь в виду, что понятия идеального и неидеального диэлектриков следует трактовать согласно определениям, приведенным во **введении**. Эксперименты по получению необходимой прокачки среды рекомендуется проводить с использованием переменных полей, при этом подбирать частоты в соответствии с параметром τ / t_* .

О получении электрической энергии ТЭГД способом. Как известно, для получения электрической энергии следует иметь источник сторонних сил, движущих электрические заряды против генерируемого поля. В качестве таковых могут выступать гидродинамические силы, возникающие при вынужденном движении среды, или силы ветра [12]. В рассматриваемом случае ЭТК слабопроводящей жидкости вырабатываются электрические конвективные токи $j_k = \rho \mathbf{v}$, где \mathbf{v} – конвективная скорость жидкости, которая обуславливается расходом двух видов энергии: электрической от источника питания ТЭГД канала и тепловой от нагревателя. Именно последняя, тепловая часть общей энергии и будет переходить в полезную электрическую в ТЭГД генераторе.

В работах [3, 11] показано, что при антипараллельных граничных градиентах температур, то есть при $A_1 = -A_2 \Rightarrow b = 0$ и $c = A_1 / h$, течения имеют кубический профиль скоростей (рис. 2,в), и в этом случае возникает продольная составляющая конвективного электрического тока со средним по сечению значением:

$$\bar{j}_k = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \rho(\xi) v(\xi) d\xi = 1,102 \cdot 10^{-5} \times \frac{\varepsilon^3 \beta_\tau^3 A_1^3 \varphi_s^5}{\eta^2 a} \left(1 - \frac{6\tau a}{h^2} \right), \quad (29)$$

где a – коэффициент температуропроводности. Для рассматриваемых жидкостей ($\tau \leq 10^{-1} \text{ с}$, $a \leq 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) вторым слагаемым в скобках можно пренебречь по сравнению с единицей.

Характерно, что средняя плотность тока конвекции зависит не от напряженности поля и расстояния между обкладками конденсатора, а от разности потенциалов между ними, поэтому, увеличив h , можно повысить φ_s до $\sim 10^2$ кВ. Оценки показывают, что в трансформаторном масле при $A_1 \sim 10 \text{ К/см}$, $j \sim 2 \text{ А/см}^2$ для поддержания таких токов и движения жидкости необходимо, как следует из вышеприведенных формул, обеспечить заданный тепловой режим (A_1). Это связано с затратой тепловой энергии, то есть речь идет о ТЭГД генерировании токов конвекции, как и в обычных ЭГД генераторах.

Для выделения конвективного тока конвекции, помимо основной цепи питания всего канала, необходима вторая электрическая цепь, предусматривающая дополнительные электроды на торцах ТЭГД канала. Были предприняты попытки экспериментального выделения обсуждаемых токов, которые, однако, нельзя считать удавшимися, поскольку кроме слабых токов, имеющих в цепи внешнего питания, других, более сильных, ожидаемых в экспериментах, не зарегистрировано. Тем не менее это не означает несостоятельность теоретических предпосылок. Дело в том, что снятие токов конвекции представляет собой самостоятельную проблему, ведь на твердых токо-съемных электродах нормальная составляющая (да и тангенциальная в силу условия прилипания) равна нулю. Поэтому вопрос о ТЭГД генераторе в целом требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. 319 с.
2. *Остроумов Г.А.* Электрическая конвекция. Обзор // ИФЖ. 1966. 10. № 5. С. 683–695.
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.* Особенности теплообмена в условиях электрической конвекции // Электронная обработка материалов. 2010. № 4. С. 41–55.
5. *Болога М.К., Гросу Ф.П.* Физические аспекты электрогидродинамических явлений // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 118–127.
6. *Гросу Ф.П., Болога М.К.* Преобразование энергии в условиях электроизотермической конвекции // Электронная обработка материалов. 2010. № 5. С. 45–55.
7. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред // М.: Физматгиз, 1959. 532 с.
8. *Пановский В., Филипс М.* Классическая электродинамика. М.: Физматгиз. 1963.
9. *Денисов А.А., Нагорный В.С.* Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматики. Л.: Машиностроение, 1979. 288 с.
10. *Бирих Р.О.* О малых возмущениях плоскопараллельного течения с кубическим профилем // Прикладная математика и механика. 1966. Т. 30. № 2. С. 366–369.
11. *Болога М. К., Гросу Ф. П.* Одномерные термоэлектрогидродинамические течения слабопроводящих жидкостей // Магнитная гидродинамика. 1974. № 1. С. 7–19.
12. *Рубашов И. Б., Бортников Н.С.* Электрогазодинамика. М.: Атомиздат, 1971. С. 219.

Поступила 25.05.10

Summary

The problems related to the transformation of electrical energy in mechanical energy and vice versa, involving heat energy (i.e. using thermo-electrohydrodynamic (TEHD) methods) are considered. It is shown that these transformations depend on the type of the dielectric liquid, which can exhibit ideal dielectric properties or weak conductivity. The respective criteria for these cases are given. In an ideal case the mechanical energy can be obtained using only electrical and thermal energy (TEHD pump). In a weakly conducting dielectric a principle possibility exists to generate the convective currents, i.e. to generate the electric energy, using the heat energy and partially the electric energy. The formulas for calculation of the liquid consumption in TEHD pumps and electroconvective currents for TEHD generators are obtained.

С.М. Кузьмин*, С.А. Чуловская*, В.И. Парфенюк**,**

ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ МЕДИ ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА МЕДИ

*Институт химии растворов РАН,

ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия, vip@isc-ras.ru

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

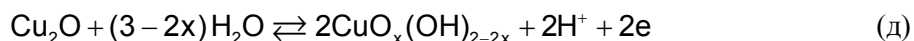
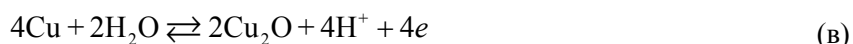
Введение

Исследование состояния межфазной границы в условиях протекания электрохимического процесса имеет принципиальное значение как для решения фундаментальных вопросов электрохимии, так и для дальнейшей их практической реализации. Настоящая работа служит продолжением цикла исследований электрохимического получения наноразмерных медьсодержащих порошков из водно-органических растворов электролитов [1–5]. При этом показано, что применение неводного компонента принципиально меняет физико-химические характеристики синтезированных медьсодержащих порошков [3, 4].

Протекание процесса электроосаждения меди в водных средах изучено достаточно хорошо [6–9]. При этом отмечено, что электрохимическая стадия протекает по двухстадийному механизму:



Лимитирующей стадией электроосаждения как в кислых, так и в нейтральных средах является реакция присоединения первого электрона (а). В ряде случаев отмечено формирование пассивирующего слоя при взаимодействии осажденной меди с молекулами воды [10, 11]:



Влияние состава электролита на протекание электродного процесса способно существенно изменить соотношение оксидов меди, образующихся в процессе формирования рыхлых катодных осадков [3].

Цель данной работы – исследование процесса электровосстановления меди в водно-этанольных растворах сульфата меди с применением вольтамперометрического метода и спектроскопии электрохимического импеданса.

Методика эксперимента

Для изучения кинетики электрохимического восстановления проводились поляризационные измерения. Поляризация рабочего электрода осуществлялась от потенциостата ПИ-50-1 (в комплекте с программатором ПР-8). Поляризационные кривые регистрировались на самопишущем двухкоординатном потенциометре ПДА-1.

Исследования проводились в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила торцевая часть медного цилиндра, впрессованного во фторопластовую втулку. Вспомогательным электродом выбран платиновый электрод, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод.

Для уменьшения омической ошибки при измерениях использовался капилляр Луггина, который подводился к электроду на расстояние, равное его внешнему диаметру (50 мкм). Контроль расстояния между капилляром и исследуемой поверхностью осуществлялся с помощью измерительного микроскопа МПБ–2 с точностью 0,01 мм.

Коэффициенты диффузии определялись путем поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при скоростях вращения 0, 200, 400, 900 и 1600 об/мин.

Измерения электрохимического импеданса выполнены при помощи анализатора Solartron 1260А. В процессе эксперимента амплитуда накладываемого переменного напряжения имела вели-

чину 10 мВ. Диапазон частот составил от 0,1 до $2 \cdot 10^7$ Гц. Электрохимическая ячейка подключалась к импедансметру по двухэлектродной четырехпроводной схеме, что позволило исключить импеданс токопроводящих проводов из полного импеданса системы. Полученные спектры импеданса исследуемых систем обрабатывались с помощью программы ZView 2, позволяющей моделировать импеданс электрохимической ячейки эквивалентными схемами, содержащими до 20 различных элементов. Параметры модели определяли с помощью поиска коэффициентов сложной функции симплекс-методом. Значения элементов эквивалентных схем, полученные в нескольких опытах, усреднялись.

Электрохимическая ячейка (рис. 1), использованная для импедансных измерений ДЭС, представляет термостатированный стеклянный сосуд с исследуемым раствором (1), в котором на расстоянии 5 мм друг напротив друга размещены рабочий (2) и вспомогательный (из платинированной платины (3)) электроды.

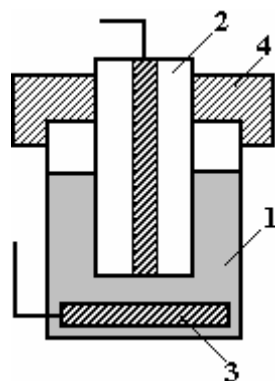


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки. 1 – раствор электролита; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательный электрод; 4 – виниловая крышка

Рабочим электродом служил медный стержень диаметром 3 мм, запрессованный во фторопластовую втулку с внешним диаметром 10 мм. Жесткое крепление рабочего электрода в ячейке обеспечено при помощи фторопластовой крышки (4). Применение вспомогательного электрода из платинированной платины в виде диска $\varnothing 25$ мм позволяет пренебречь его ёмкостью из-за большой поверхности (при этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала).

Стационарный потенциал рабочего электрода в исследуемых растворах определяли по отношению к хлорсеребряному электроду с помощью цифрового рН-метра (Precision Digital pH OP-208/1, Венгрия). Стабилизация значений потенциала происходила \sim через 10 минут после погружения рабочего электрода.

Для приготовления растворов брали соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда» и этанол марки «хч», которые подвергали дополнительной очистке согласно [12]. Растворы готовили на дистиллированной воде весовым методом. Взвешивание навески соли производили на лабораторных весах ВЛР-200 г–М с максимально допустимой погрешностью взвешивания $\pm 0,5$ мг. Взвешивание растворителей – на лабораторных электронных весах ВЛ-Э144 с максимально допустимой погрешностью взвешивания ± 30 мг.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены поляризационные кривые осаждения меди из водно-этанольных растворов 0,1 м сульфата меди. Поляризационные кривые имеют классический вид, характерный для многостадийных процессов, протекающих с диффузионным контролем. Это проявляется в наличии горизонтальных площадок, соответствующих предельным значениям токов.

С увеличением концентрации органического компонента наблюдается снижение предельных катодных токов. Следующий за этими участками подъем тока обусловлен выделением водорода. Для растворов с содержанием этилового спирта до 0,1 м. д. наблюдаются максимумы на поляризационных кривых, обусловленные наличием катодной пассивации. Снижение величины максимума и смещение его положения в отрицательную область с добавлением этилового спирта в раствор электролита (рис. 3) указывают на существенное влияние органического компонента на формирование пассивированного слоя на поверхности электрода.

Поляризационные кривые, снятые при разной частоте вращения дискового электрода (рис. 4), показывают, что перемешивание электролита значительно повышает катодные токи. Это позволяет предположить, что диффузионный перенос электроактивных ионов к поверхности электрода является лимитирующей стадией электродного процесса.

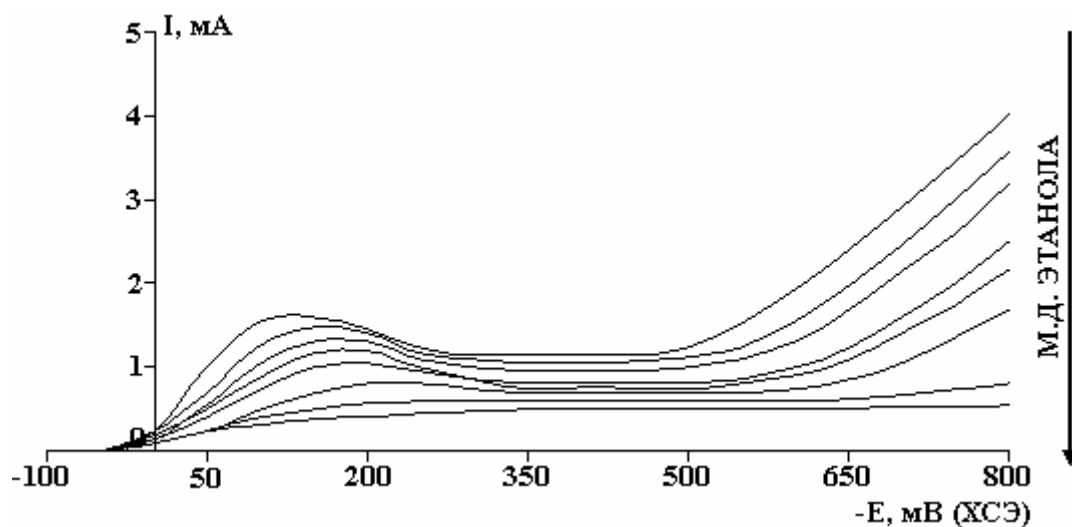


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые осаждения меди. Содержание C_2H_5OH : 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 м.д.

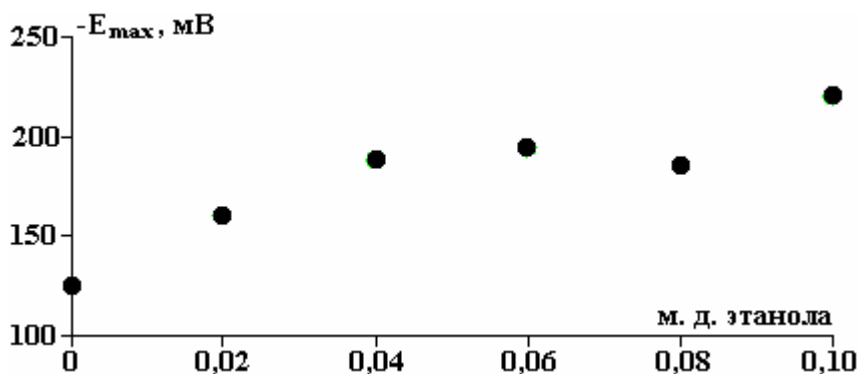


Рис. 3. Влияние концентрации этанола на положения максимума при поляризационных исследованиях

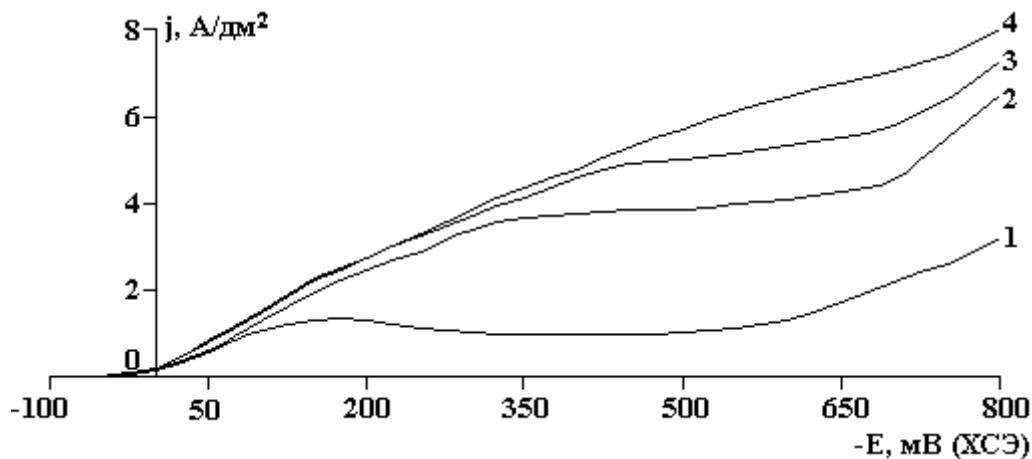


Рис. 4. Поляризационные кривые катодного осаждения меди. Скорость ВДЭ, об/мин: 1 – 0; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 900

Перемешивание раствора приводит к уменьшению толщины диффузного слоя и, как следствие, повышает интенсивность массопереноса реагентов в диффузионном слое. При достижении плотности предельного тока зависимость j от $\sqrt{\omega_{вр}}$ подчиняется уравнению Левича [13]:

$$j = \pm 0,62zFD_k^{2/3}\omega_{вр}^{1/2}\nu^{-1/6}C_k^0 = k\omega_{вр}^{1/2}, \quad (1)$$

где z – число электронов в электродной реакции, $F= 96487$ Кл/моль – число Фарадея, D_k – эффективный коэффициент диффузии электроактивного иона, $\omega_{вр}$ – угловая скорость вращения электрода; ν – кинематическая вязкость раствора, C_k^0 – концентрация электроактивных ионов в объеме электролита.

В нашем случае зависимости $j - \sqrt{\omega_{вр}}$ линейны и экстраполируются в начало координат для потенциалов $E= - 0,4 \div - 0,6$ В. Тангенс угла наклона прямой (угловой коэффициент k) уменьшается при увеличении концентрации спирта и достигает практически постоянной величины при 0,08 м.д. этилового спирта (рис. 5). Наблюдаемое изменение наклона зависимости плотности тока j от $\sqrt{\omega_{вр}}$, на наш взгляд, следует связать с изменением эффективного коэффициента диффузии в приэлектродном пространстве при переходе от водного раствора электролита к водно-органическим средам, поскольку согласно соотношению (1) зависимость плотности тока от вязкости среды достаточно слабая.

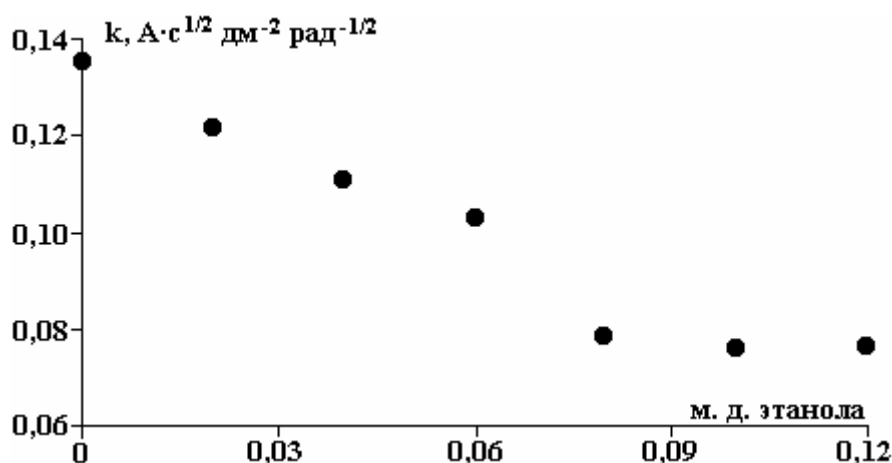


Рис. 5. Влияние концентрации этилового спирта на угловой коэффициент линейной зависимости $j - \sqrt{\omega_{вр}}$

Близкая к постоянному значению величина k при достижении концентрации этилового спирта $\sim 0,08$ м.д. спирта может быть объяснена, если предположить, что, начиная с этой концентрации, диффузионный слой в приэлектродном пространстве практически полностью состоит из молекул спирта. Это предположение согласуется, в частности, с данными Якушевского [14].

Иной подход к изучению свойств межфазной границы и особенностей протекания электродного процесса в водно-органических средах возможен на основании использования метода электродного импеданса. Годографы импеданса для системы медный электрод – водно-этанольный раствор сульфата меди при различных потенциалах представлены на рис. 6. Видно, что при высоких частотах ($1 \cdot 10^7 - 6 \cdot 10^4$ Гц), соответствующих релаксационным процессам в объеме раствора и протеканию электрохимической стадии переноса заряда на поверхности электрода, годограф имеет вид полуокружности со смещенным центром, радиус которой возрастает с увеличением потенциала. При более низких частотах наблюдается участок годографа, отвечающий диффузионным и адсорбционным процессам на границе раздела фаз. Причем при потенциалах $-0,6 \div -0,8$ В форма диффузионной ветви потенциала наиболее близка к зависимости Варбурга, что согласуется с выходом на предельные токи на поляризационных кривых в этой же области потенциалов.

В случае поляризации электрода потенциалом около $-0,6$ В низкочастотная область импеданса с достаточной точностью аппроксимируется схемой, содержащей последовательно соединенные активное сопротивление (Z_R) и обобщенный элемент Варбурга (W_s) (рис. 7).

Величина Z_R эквивалентна длине отрезка, отсекаемого высокочастотным краем годографа на оси абсцисс (рис. 6). Полученная в условиях электровосстановления меди зависимость Z_R от мольной доли этанола (рис. 8) монотонно возрастает с увеличением концентрации спирта. При этом полученная зависимость хорошо согласуется с классическими представлениями об изменении электропроводности при изменении вязкости среды [15], согласно которым выполняется соотношение

$$\lambda \eta^\alpha = \text{const}, \quad (2)$$

где λ – удельная электропроводность; η – вязкость; α – постоянная величина, меньшая или равная 1. Величина вязкости водно-этанольных смесей линейно возрастает с увеличением мольной доли спирта [16] в исследуемом интервале концентраций, поэтому зависимость логарифма сопротивления раствора Z_R от мольной доли спирта должна быть близка к линейной, что в нашем случае выполняется с высокой степенью достоверности (рис. 8).

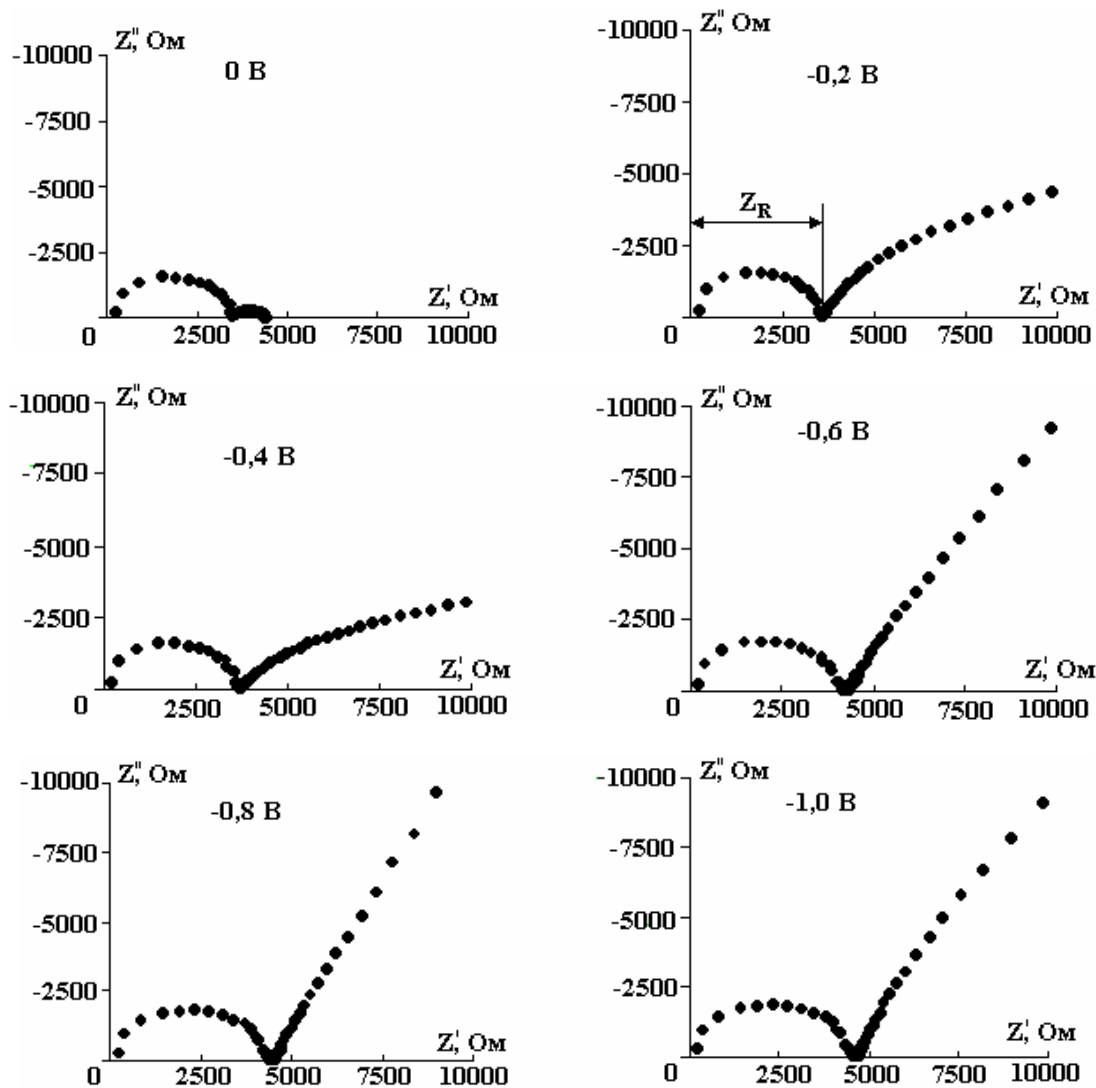


Рис. 6. Частотный спектр импеданса водно-этанольных растворов сульфата меди. Мольная доля спирта равна 0,04



Рис. 7. Эквивалентная схема для анализа характеристик диффузионной ветви импеданса

Величина обобщенного импеданса Варбурга [17] описывается соотношением

$$W_s = \frac{R_d \cdot \tanh\left((iB\omega)^P\right)}{(iB\omega)^P}, \quad (3)$$

где $R_d = \frac{RT}{\sqrt{2z^2 F^2 D_k c_k^0 S}}$ – сопротивление диффузионного массопереноса, $B = \frac{L^2}{D_k}$ – характеристическое время диффузионного переноса, P – безразмерный показатель степени, который может принимать значения от 0 до 1. Здесь R – универсальная газовая постоянная, S – эффективная площадь электрода,

T – температура, L – эффективная толщина диффузионного слоя. Остальные обозначения соответствуют знакам, принятым в формуле (1).

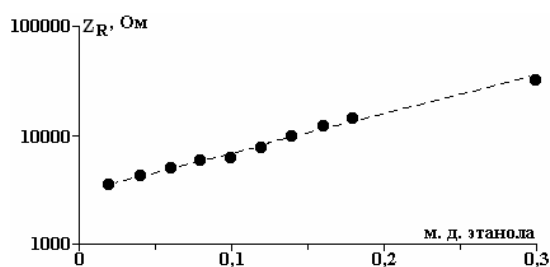
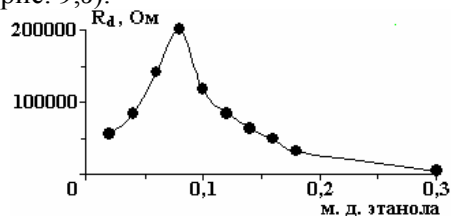


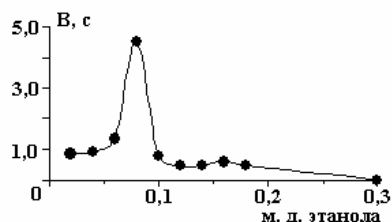
Рис. 8. Влияние мольной доли этанола на активное сопротивление Z_R электрохимической ячейки. $y = 3031, 8e^{8,1766x}$; $R^2 = 0,9925$

В случае переноса электроактивных частиц между двумя параллельными однородными границами величина P будет близка к 0,5, в случае $p \neq 0,5$ следует предположить более сложный процесс диффузионного переноса, например диффузию к нерегулярной поверхности [18].

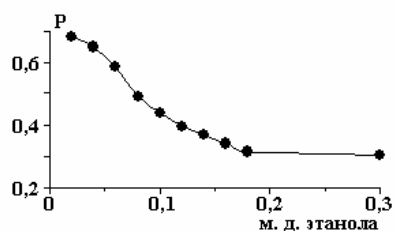
Как следует из данных, представленных на рис. 9,а, сопротивление диффузионного массопереноса R_d возрастает в области 0–0,08 м.д. спирта, затем уменьшается. Характеристическое время диффузионного переноса (рис. 9,б) также имеет резкий максимум при концентрации спирта 0,08 м.д. Показатель степени P оказался наиболее близок к величине 0,5 в растворах с концентрацией этанола вблизи 0,08 м.д. При этой же концентрации наклон зависимости этого параметра от мольной доли спирта оказался максимальным (рис. 9,в).



а



б



в

Рис. 9. Зависимости параметров диффузионного импеданса от м.д. этанола

В рассматриваемом случае следует полагать, что зависимость величины R_d от мольной доли спирта характеризуется прежде всего изменением коэффициента диффузии ионов меди в приэлектродном пространстве. Причем величина коэффициента диффузии ионов меди при концентрации этилового спирта около 0,08 м.д. принимает минимальное значение. Наиболее вероятно, что изменение коэффициента диффузии в приэлектродном пространстве связано со структурной перестройкой приэлектродного слоя при данной концентрации спирта. Резкое увеличение времени диффузии можно связать также с увеличением эффективной толщины диффузионного слоя в этой области концентраций этанола, что также может быть следствием структурной реорганизации приэлектродного пространства.

Отметим, что представленные на рис. 5 данные поляризационных измерений подтверждают резкое изменение приэлектродного пространства при тех же концентрациях спирта. На это указывает

резкое уменьшение тангенса угла наклона линейной зависимости $j-\sqrt{\omega}$ при концентрациях этанола 0,06–0,08 м.д., которое объясняется уменьшением эффективного коэффициента диффузии.

Вывод

На основании поляризационных и импедансных измерений показано, что при концентрации спирта около 0,08 м.д. происходит структурная перестройка приэлектродного пространства, приводящая к затруднению транспорта ионов меди к поверхности электрода в процессе электровосстановления меди из водно-этанольных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В. Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.
2. Чуловская С.А., Лилин С.А., Балмасов А.В., Парфенюк В.И. Электрохимическое получение ультрадисперсных медьсодержащих частиц из водно-органических растворов электролитов // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.
3. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние состава электролитного раствора на процесс электрохимического синтеза наноразмерных медьсодержащих порошков // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 58–63.
4. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние изопропилового спирта на процесс катодного осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из растворов электролитов // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 6. С. 952–955.
5. Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Морфологические и размерные характеристики ультрадисперсных порошков, полученных электрохимическим методом из растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2009. № 5. С. 24–29.
6. Мурашова И.Б., Останина Т.Н., Янкевич И.Н. Изменение условий электрокристаллизации дендритов около фронта роста рыхлого осадка при гальваностатическом электролизе // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 7. С. 967–973.
7. Мурашова И.Б., Потапов О.А., Помосов А.В. Электроосаждение дисперсной меди однородной структуры // Порошковая металлургия. 1988. № 8. С. 5–11.
8. Krzewska S. Impedance investigation of the mechanism of copper electrodeposition from acidic perchlorate electrolyte // Electrochimica Acta. 1997. Vol. 42. № 23–24. P. 3531–3540.
9. Slaiman Q.J.M., Lorenz W.J. Investigations of the kinetics of Cu/Cu²⁺ electrode using the galvanostatic double pulse method // Electrochem. Acta. 1974. Vol. 19. P. 791–798.
10. Souto R.M., Gonzales S., Salvarezza R.C., Arvia A.J. Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution // Electrochem. Acta. 1994. Vol. 39. P. 2619–2628.
11. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor // J. Appl. Electrochem. 2000. Vol. 30. P. 617–624.
12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
14. Jakuszewski B., Partyka S., Przasnyski M. Potencjały ładunku zerowego rtęci w mieszaninach etanolowo-wodnych // Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum. 1972. Vol. 46. P. 921–927.
15. Робинсон Р, Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Иностран. лит., 1963. 647 с.
16. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново, 1988.
17. Zplot for Windows. Electrochemical Impedance Software. Operating Manual version 2.4. Scribner Associates, Inc., 2001.
18. Pajkossy T., Nyikos L. Diffusion to Fractal Surfaces - II. Verification of Theory // Electrochim. Acta. 1989. Vol. 34. № 2. P. 171–179.

Поступила 25.05.10

Summary

The process of electroreduction of copper from the water-ethanol solutions of copper sulphate on the copper electrode was studied with the use of polarization and impedance techniques. It is shown that at potentials of the working electrode in the range $-0.6 \div -0.8$ V the rate-limiting step of the process is the diffusion of copper ions to the electrode surface. The diffusion coefficient of copper ions at ethanol concentration of about 0.08 ppm takes the minimum value due to restructuring of the pre-electrode layer at a given concentration of alcohol.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СВАРКЕ ДВУХ ПЛАСТИН ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ УДАРОМ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-а, г. Николаев, 54018, Украина, dpte@iipr.com.ua*

Введение

В работах [1, 2] приведены некоторые результаты теоретического исследования гидродинамических процессов в трубе неограниченной длины при взрыве в ней проводника, помещённого в заполненный водой полиэтиленовый патрон цилиндрической формы. Необходимость в таком исследовании возникает при разработке технологии развальцовки труб в решётках теплообменных аппаратов [3]. Такой же патрон используется при сварке двух пластин высокоскоростным ударом (ВСУ) [4]. В этом случае заполненный водой полиэтиленовый патрон помещают в толстостенную втулку цилиндрической формы с отверстиями на торцах, высота которой равна его длине. Одно из оснований патрона закрыто полиэтиленом, к другому прикрепляется одна из свариваемых пластин - метаемая. В патроне находится спиралевидный проводник. В результате его электрического взрыва образуется заполненная плазмой полость (канал разряда), расширение которой приводит к резкому росту давления жидкости в патроне. Под воздействием гидродинамической нагрузки метаемая пластина перемещается до своего соударения со второй, неподвижной пластиной.

На качество сварного соединения влияют многочисленные факторы, в том числе величина гидродинамической нагрузки, скорость движения метаемой пластины в момент её соударения с неподвижной, угол между пластинами [5]. Поэтому определение степени влияния того или иного фактора на процесс сварки актуально при разработке соответствующей разрядно-импульсной технологии [3]. Экспериментальное изучение этого вопроса вызывает большие трудности, а измерение некоторых параметров процесса даже невозможно. В связи с этим целесообразно путём построения математической модели процесса сварки ВСУ и её реализации изучить процесс теоретически.

Цель настоящей работы – теоретическое изучение гидродинамических процессов при сварке двух пластин ВСУ.

Постановка и способ решения задачи

При построении математической модели были приняты следующие допущения:

- стенка держащей патрон втулки абсолютно жёсткая;
- проводник находится на оси симметрии патрона и имеет форму прямого кругового цилиндра конечной длины;
- проводник взрывается мгновенно;
- метаемая пластина имеет форму диска, не деформируется и перемещается по закону движения твёрдого тела;
- патрон заполняет идеальная сжимаемая жидкость, а канал разряда – идеальная низкотемпературная плазма.

В соответствии с принятыми допущениями математическая модель, описывающая гидродинамические процессы при сварке двух пластин ВСУ, включает в себя:

- систему двумерных нелинейных уравнений газовой динамики, записанную в цилиндрической системе координат [1];
- уравнение состояния в двухчленной форме [1];
- уравнение баланса энергии в канале разряда [1] на контактном разрыве плазма – вода (внутренняя граница расчётной области);
- условие непротекания на неподвижной жёсткой поверхности [1];
- равенство скорости движения границы жидкость–пластина скорости перемещения пластины;
- условие на свободной поверхности [1] на том основании патрона, где жидкость в начальный момент времени ограничена полиэтиленом, и на границе вода–газ вытекающей жидкости на противоположном торце.

Задача решается конечноразностным методом Годунова [1]. Используется подвижная сетка. При решении задачи учитывалась область, занимаемая вытекающей водой вблизи пластины.

Результаты решения задачи

Схема расчётной области дана на рис. 1. Внутренний радиус втулки и патрона и радиус метаемой пластины равны R , масса метаемой пластины $m = 8$ г, первоначальное расстояние ее до неподвижной пластины $x = 10$ мм. Закон ввода электрической мощности в канал разряда [1] приведен на рис. 2.

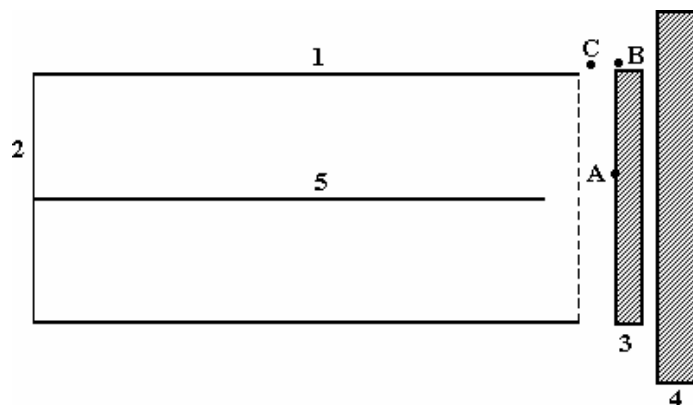


Рис. 1. Схема области исследования: 1 – внутренняя поверхность втулки; 2 – полиэтиленовое дно; 3 – метаемая пластина; 4 – неподвижная пластина; 5 – взрывающийся проводник; А, В, С – точки на поверхности пластины и в жидкости

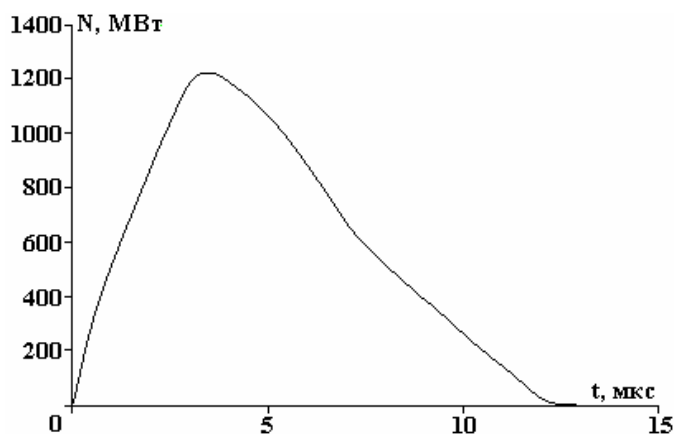


Рис. 2. Вводимая в канал разряда электрическая мощность

Давление в образовавшейся после электрического взрыва проводника плазменной полости существенно превосходит давление в окружающей жидкости. Вследствие этого канал разряда интенсивно расширяется, генерируя ударную волну. Давление жидкости в патроне резко возрастает, что приводит к взрыву патрона и истечению воды из занимаемой ею первоначально области. Отражённая от цилиндрической поверхности волна достигает стенки канала разряда, что приводит к уменьшению объёма канала и повышению давления в нём (рис. 3, кривая 1). Величина второго максимума давления в канале меньше первого, что связано с окончанием ввода энергии в канал разряда и увеличением занимаемого жидкостью объёма [1]. Давление жидкости после достижения максимального значения быстро падает во всей области, в том числе и на метаемую пластину (рис. 3, кривые 2–4). Следует также отметить, что фронт ударной волны достигает различных участков пластины практически одновременно, а гидродинамическая нагрузка распределена практически однородно (рис. 3).

Вследствие разрушения патрона и начала перемещения пластины происходит истечение жидкости из втулки. Скорость жидкости достигает 380 м/с. Направленность и значения компонент вектора скорости жидкости (рис. 4) свидетельствуют о том, что с некоторого момента времени поток воды обтекает движущуюся пластину (рис. 4, кривые 2 и 2'). Этот факт также затрудняет экспериментальное изучение процесса сварки ВСУ.

После достижения максимума плотность жидкости быстро падает до значений, которые меньше плотности покоящейся жидкости $\rho = 1000$ кг/м³ (рис. 5). Это происходит вследствие увеличения занимаемого ею объёма. То есть жидкость разрушается – образуются «отколы» [6]. Как в [6] и

полагали, разрушаемая жидкость является сплошной средой, плотность которой меньше плотности невозмущенной жидкости, а давление равно нулю.

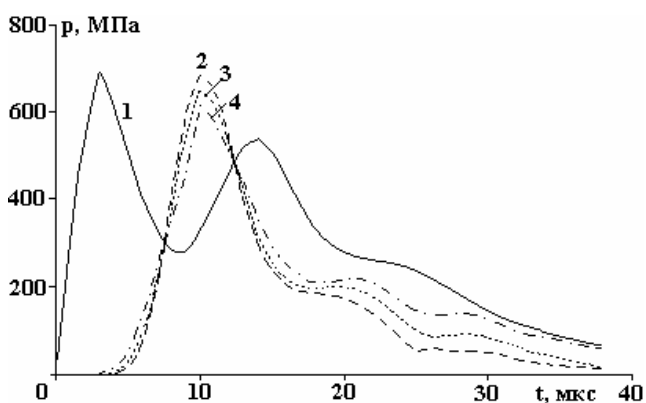


Рис. 3. Давление в канале разряда и на метаемую пластину: 1 – давление в канале; 2 – в точке $r = 0,5 \cdot R$ на пластине; 3 – в точке $r = 0,75 \cdot R$; 4 – в точке $r = 0,95 \cdot R$

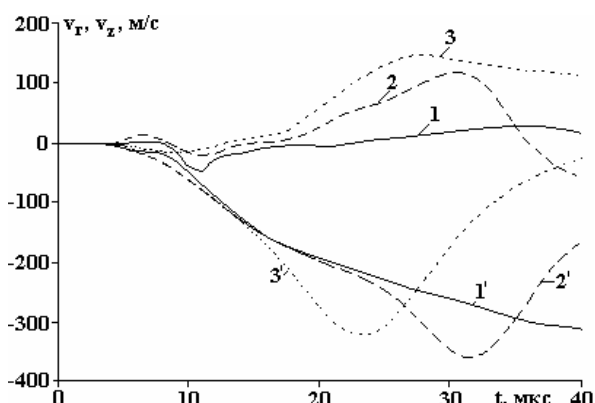


Рис. 4. Радиальная (v_r) и осевая (v_z) компоненты вектора скорости жидкости: 1, 1' – v_r, v_z в точке A (рис. 1) соответственно; 2, 2' – v_r, v_z в точке B; 3, 3' – v_r, v_z в точке C

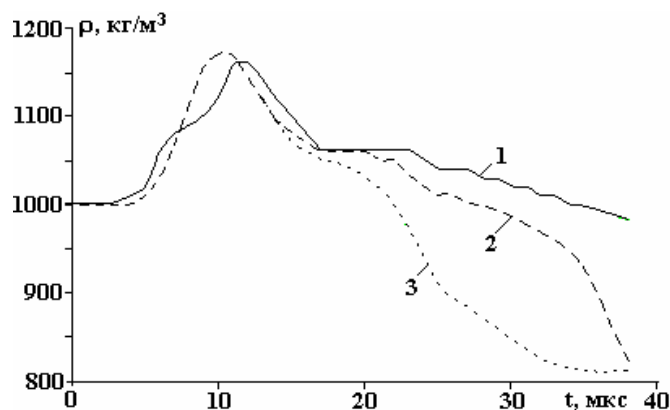


Рис. 5. Плотность жидкости: 1 – в точке A (рис. 1); 2 – в точке B; 3 – в точке C

На рис. 6 представлены зависимость скорости метаемой пластины от перемещения – $\dot{x}(x)$ (кривая 1) и зависимость её скорости в момент соударения с неподвижной от массы пластины – $\dot{x}(m)$ (кривая 2). После резкого падения гидродинамической нагрузки на пластину (рис. 3) её ускорение уменьшается, но скорость движения растёт. Это следует объяснить, по-видимому, идеализацией жидкой среды и материала перемещающейся пластины. Анализ кривой 2 на рис. 6 показал, что скорость движения пластины убывает с увеличением её массы по гиперболическому закону.

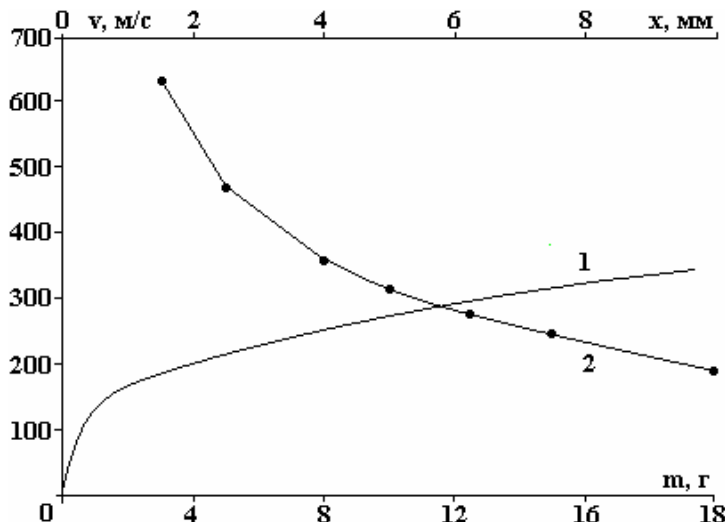


Рис. 6. Скорость перемещения метаемой пластины: 1 – зависимость от перемещения x ; 2 – зависимость от массы пластины m при $x=10$ мм

Заключение

Таким образом, гидродинамическая нагрузка в рассматриваемом случае сварки двух пластин высокоскоростным ударом распределяется практически однородно по всей поверхности метаемой пластины.

Скорость перемещения метаемой пластины уменьшается с увеличением её массы по гиперболическому закону.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барбашова Г.А.* Исследование гидродинамических процессов при электрическом разряде в малом объёме жидкости // *Электронная обработка материалов*. 2008. № 1. С. 35–39.
2. *Барбашова Г.А.* Исследование гидродинамического давления в ограниченной области трубы при взрыве микропроводника // *Электронная обработка материалов*. 2009. № 1. С. 44–47.
3. *Мазуровский Б.Я.* Электрогидроимпульсная запрессовка труб в трубных решетках теплообменных аппаратов. Киев, 1980. 172 с.
4. *Юрченко Е.С., Половинко В.Д., Шленский П.С.* Сварка разнородных материалов высокоскоростным ударом с применением электровзрыва проводника // Тезисы докладов VII Международной школы-семинара «Импульсные процессы в механике сплошных сред». Николаев, 2007. С. 69–70.
5. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* Проблемы гидродинамики и их математические модели. М., 1977. 408 с.
6. *Атанов Г.А.* Гидроимпульсные установки для разрушения горных пород. Киев, 1987. 155 с.

Поступила 10.06.10

Summary

Hydrodynamic Processes by High-Speed Impact Welding of two plates are studied numerically. The hydrodynamic load on the thrown plate is determined.

INFLUENCE OF THE ELECTROMAGNETIC FIELD ON THE NONLINEAR ELECTRON LOCALIZATION DYNAMICS IN THE NANOCUSTER WITH TWO REDOX CENTERS

**Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,
5, Academy str., Kishinev, MD-2028, Republic of Moldova, oialt@mail.ru*

***Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova,
3, Academy str., Kishinev, MD-2028, Republic of Moldova*

Introduction

Phenomenon of electron localization-delocalization in the molecular cluster systems for the device applications in the molecular electronics and optoelectronics has the key aspects such as the control ways of the localization degree and its duration [1]. Many perspective multifunctional nanomaterials contain the metal-organic nanoclusters, which elementary representative is the nanocluster with two redox centers or dimer nanocluster [2–4]. The degree of the localization of the electron strongly depends basically on the ratio of constant of the electron-vibrational interaction to the tunneling constant between the electron states on the centers and in a less degree other parameters of the system. In the absence of an external field owing to the electron-vibration interaction the electron in such molecular system is either fully localized on one of centers or partially delocalized. The conformation reorganization yielded by the additional electron on given centre through the electron-vibrational interaction creates the potential well for this electron and so eventually leads to less its transition probability on other centre. The metal-organic complexes with redox centers in which metal ions are build in the polymeric matrix, characterized by the π -electron conjugation and the high degree of the delocalization of the electron gained from the ion of the metal have the good transport properties and find the various application in the molecular electronics and optoelectronics [2, 3]. The external field essentially influences on the properties of the cluster systems, changing in particular their transport properties and changing the degree of the localization of the electron [5, 6]. The dynamics of the nonstationary electron state in the nanocluster with two redox centers is studied in [7].

The aim of the given investigation is the theoretical study of the influence of the electromagnetic field on the electron transport in the nanocluster with two redox centers. The analysis is based on the calculation of the difference of the probabilities of electron detection on the first and second centers of the nanodimer, respectively.

Theoretical model

Let's view the nanocluster consisting of two redox centers with one additional electron. The system is prepared so that the electron in the initial moment of time is localized on the first centre of the nanodimer. We propose that electron, being on each of nanodimer centers, interacts only with full-symmetrical vibrations of the nearest environment $Q_i (i = 1, 2)$ and can be tunneling from one centre to another centre (for detail, see also [6]).

Let's enter normal coordinates:

$$Q = (Q_1 + Q_2) / \sqrt{2}, \quad q = (Q_1 - Q_2) / \sqrt{2} \quad (1)$$

The first of two normal coordinates is excluded from viewing because this full-symmetrical coordinate is multiplied by unit electron matrix. From the made assumptions, the kinetic properties of the dimer nanocluster can be described by means of the model Hamiltonian of the two-level electron system, which includes the external electromagnetic field [6].

The presented approach is semi-classical as the vibrational mode is quantized, and the electromagnetic field is considered classically. Thus, the Hamiltonian of the considered system is:

$$H(t) = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2) + v\sigma_x + gq\sigma_z + (d_0 E_0) \cos(\Omega t) \sigma_z \quad (2)$$

Here p, q – the momentum and coordinate of the vibrational mode q with frequency ω ; $\sigma_x, \sigma_z, \sigma_y$ – Pauli's matrixes; v, g – the tunneling constant and constant of the electron-vibrational in

teraction; E_0 , Ω – the amplitude and frequency of the monochromatic electric field, d_0 – the electron dipole moment of the dimer. All parameters are taken in $\hbar\omega$ units.

For the description of model in the quasi-classical approximation Hamilton's canonical equations were applied. The time evolution of studied system describes with using Davydov's time-dependent wave function:

$$\psi(t) = \exp(-i(\beta(t)p - \pi(t)q)) \sum_{j=1}^2 \alpha_j(t) a_j^+ |0\rangle \quad (3)$$

The expression (3) contains the variation functions $\alpha_j(t)$ and $\beta(t)$, $\pi(t)$, which are the time-dependent amplitude of the probability of the electron detection on the j -centre of the nanodimer and the average values of the coordinate and momentum of the vibrational mode, correspondently. The time dependent electron-vibrational wave function (3) is presented in the factorized form, and the electronic part of the wave function is chosen in the form of superposition of electron states of system. The vibrational subsystem is presented in the form of the vibrational wave package.

Solving the variation problem, it is obtain the system of the differential equations concerning the functions $\alpha_j(t)$ and $\beta(t)$, $\pi(t)$. Thus, the system of the linkage nonlinear differential equations for the values $\alpha_j(t)$ and $\beta(t)$, $\pi(t)$ is:

$$\begin{aligned} i \frac{d\alpha_1}{dt} &= \nu\alpha_2 + g\beta\alpha_1 - d_0 E_0 \alpha_1 \cos(\Omega t) \\ i \frac{d\alpha_2}{dt} &= \nu\alpha_1 - g\beta\alpha_2 + d_0 E_0 \alpha_2 \cos(\Omega t) \\ \frac{d\pi}{dt} &= \omega\beta + g \left[|\alpha_1|^2 - |\alpha_2|^2 \right] \\ \frac{d\beta}{dt} &= -\pi \end{aligned} \quad (4)$$

The system (4), which describes nonlinear dynamics both the electron and vibrational subsystems, is solved numerically. For the vibrational subsystem the numerical solution is presented by the phase portrait to planes "coordinate-momentum". On the phase portrait of the vibrational mode it is possible to observe dynamics of the vibrational wave package in depending from the examined parameters – ν , g , Ω , ω and $(d_0 E_0)$. The evolution in the electron subsystem is presented by the time dependence of the difference of the average values of the electron populations on the dimer centers. In the given research it is shown what specific features of the behavior are realized in the electron and vibrational subsystems for the chosen values of the electron-vibrational interaction constant and the tunneling constant in depending from the intensity of the electromagnetic field.

Results and discussions

The main results of given consideration, which follows from the numerical solution of (4) are presented on the fig. 1–5. On the each of figures 1-5 are displayed the time evolution for the electron and vibrational subsystems, respectively.

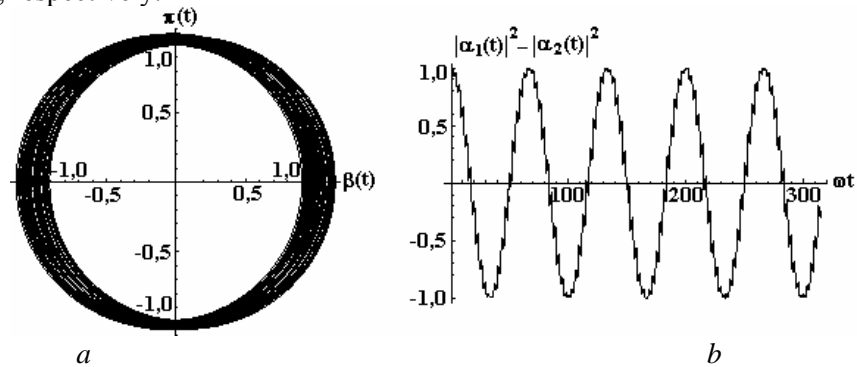


Fig. 1. The phase portrait for cluster mode – a); The time dependence of the difference of the average values of the electron populations on the nanodimer centers – b). System parameters are $\nu = 0.2$; $g = 0.1$; $(d_0 E_0) = 4.9$; $\Omega = \omega = 1$; $\pi(0) = 1$

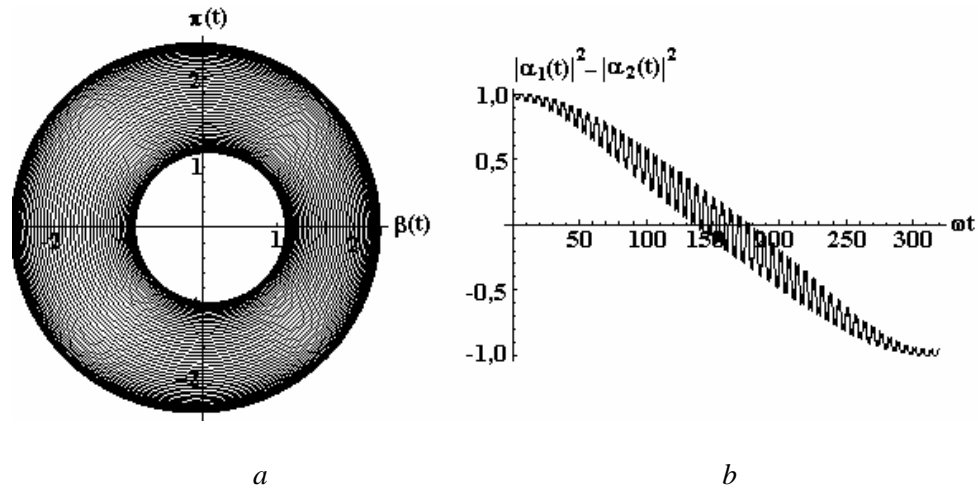


Fig. 2. The phase portrait for cluster mode – a); The time dependence of the difference of the average values of the electron populations on the nanodimer centers – b). System parameters are $v=0.2$; $g=0.1$; $(d_0E_0)=5.815$; $\Omega=\omega=1$; $\pi(0)=1$

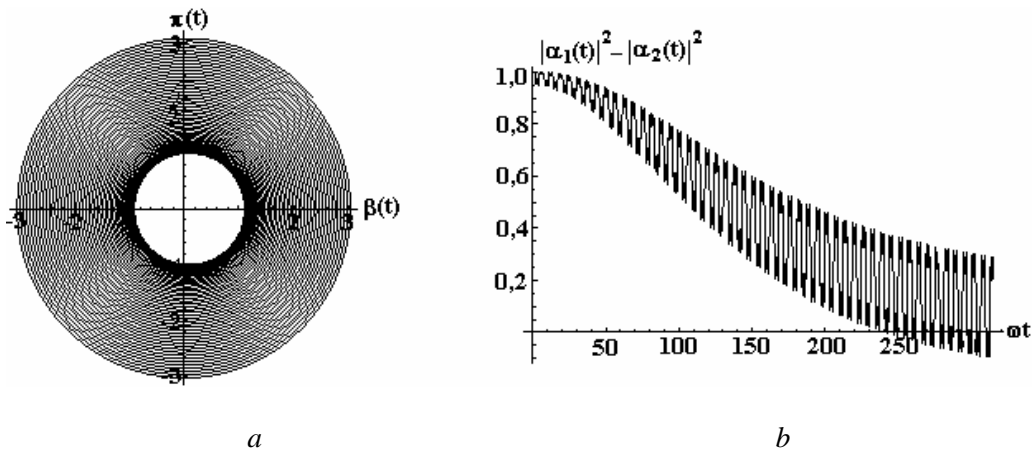


Fig. 3. The phase portrait for cluster mode – a); The time dependence of the difference of the average values of the electron populations on the nanodimer centers – b). System parameters are $v=0.2$; $g=0.1$; $(d_0E_0)=5.83$; $\Omega=\omega=1$; $\pi(0)=1$

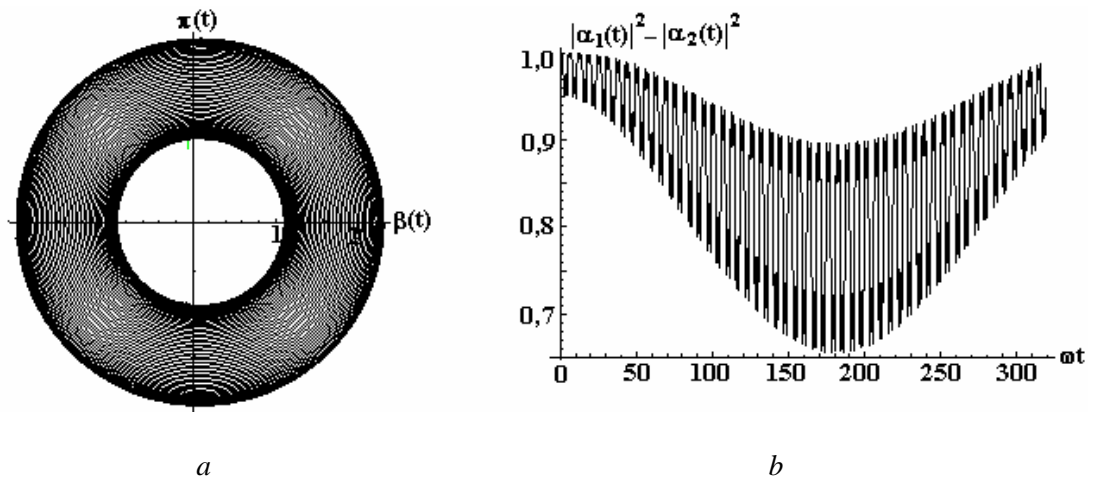


Fig. 4. The phase portrait for cluster mode – a); The time dependence of the difference of the average values of the electron populations on the nanodimer centers – b). System parameters are $v=0.2$; $g=0.1$; $(d_0E_0)=5.85$; $\Omega=\omega=1$; $\pi(0)=1$

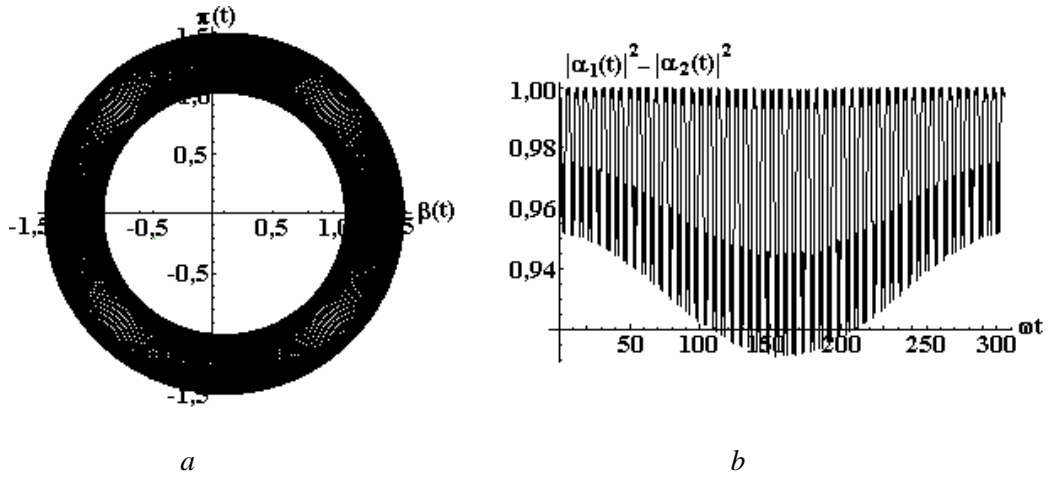


Fig. 5. The phase portrait for cluster mode – a); The time dependence of the difference of the average values of the electron populations on the nanodimer centers – b). System parameters are $\nu = 0.2$; $g = 0.1$; $(d_0 E_0) = 5.87$; $\Omega = \omega = 1$; $\pi(0) = 1$

The further increase of the value $(d_0 E_0)$ up to the value 6.75 leads to the return of dynamics in the time behavior of the difference of the average values of the electron populations on the centers of the dimer nanocluster. For the value $(d_0 E_0) = 6.75$ the dynamics of electron subsystem almost completely coincides with the case given on the fig.1. Further change of the value of $(d_0 E_0)$ outside of the studied interval from 4.9 to 6.75 leads to the complete resumption of evolution in the considered system.

As known, in the quasi-classical approximation the dynamics of vibrational wave package is characterized by the motion of its gravity center on the classical trajectory. Note that in the studied case the vibrational subsystem and the electromagnetic field are interconnected through electronic subsystem, which interacts with each of them separately. Thus, the electromagnetic field and vibrational subsystem linked indirectly and between them the energy exchange occurs. Note also that the time dependence of the difference of the average values of the electron populations of centers in the nanodimer has beats. These beats take place in all the subsequent cases below (fig. 1–5). Such features of the nonlinear electron dynamics may be connected with the changing of the package form.

The case of the time evolution of the considered system for the value of the interaction energy with electromagnetic field $(d_0 E_0) = 4.9$ and for time interval corresponding to the value 100π (in dimensionless unities ωt) is presented on the fig. 1. In this case the electron, which initially localized on the first center of the nanodimer, 10 times passes from centre to center, i.e. there are 10 switchings. Herewith, at the each switching in the electron subsystem the phase trajectory center of the wave package has uniform shift along the axe of coordinates. Such behavior of the electron subsystem can be interpreted, as a regime of the periodically renewable full localization of the electron for time corresponding to the value of order 10π , and switching on other center with the subsequent localization on it.

The case $(d_0 E_0) = 5.815$, when for time corresponding to the value 100π only one switching of the electron from the center to the center was made, is presented on fig. 2. In this case switching of the electron localization on other center is carried out during of order 100π in unities ωt . While the wave package moves so that its phase trajectory lies between two non-concentric circles in the phase plane "coordinate-momentum", i.e. the phase trajectory center of the wave package still continues to shift.

On the fig. 3 was presented the case $(d_0 E_0) = 5.83$, when for the observed time interval can assume that the electron completely delocalized between the centers of the dimer. The studied system relatively slowly goes to the delocalization state, whose duration is very sensitive to the field intensity.

The results presented on the fig.4 and fig.5 for $(d_0 E_0) = 5.85$ and 5.87 correspond to cases of the partial localization and almost full localization of the electron on the first center, accordingly. In these cases the phase trajectory of the wave packet lies between two already concentric circles on the phase plane "coordinate-impulse".

Conclusions

Thus, the gradual change of the interaction energy of the electron subsystem with the electromagnetic field leads to the realization of the several regimes in the time evolution of the electron in the dimer nanocluster.

Firstly, it is the regime with switching of full localization of the electron from one center to another. The time of the electron switching is strong depending from the interaction energy of the electron subsystem with the electromagnetic field ($d_0 E_0$) (compare fig. 1 and fig. 2).

Secondly, it is the regime of the full delocalization of the electron in the dimer nanocluster (see fig. 3). The main feature of this regime is that the duration of the time period of the existence of delocalization is very sensitive to the value ($d_0 E_0$). The performed calculations show, that the gradual increase of the field at first increases the duration of the delocalization, and then to its decrease. And finally, in dependence of the value ($d_0 E_0$), the electron either switches to another center or remain or remains at the same center.

Thirdly, it is the regime of the partial or practically full localization of the electron on the first dimer center – the case of the locked electron (see fig. 4 and fig. 5).

Thus, the electromagnetic field plays the role of the external driving parameter. Herewith, the electron-vibrational dynamics in the studied system is so that at the fixed value ($d_0 E_0$) one of the specified regimes of the localization of the electron is realized.

REFERENCES

1. Molecular Electronic Devices / eds. Carter F.L. et al., Amsterdam, Elsevier, 1988.
2. *Stephan Roche, Jie Jiang, Luis E F Foa Torres and Riichiro Saito*. Charge transport in carbon nanotubes: quantum effects of electron–phonon coupling // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2007. V.19 183203 doi: [10.1088/0953-8984/19/18/183203](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/18/183203).
3. *Choukroun R. and Lorber C.* Adventures in Vanadocene Chemistry // *Eur.J.Inorg.Chem.*, 2005. V.23. P. 4683–4692.
4. *Kenkre V., Wu H.* Time Evolution of the nonlinear quantum dimer // *Phys.Rev. B*, 1989. V.39. № 10. P.6907–6913.
5. *Sergei V Kalinin, Anna N Morozovska, Long Qing Chen and Brian J Rodriguez*. Local polarization dynamics in ferroelectric materials // *Rep. Prog. Phys.*, 2010.V.73 056502doi: [10.1088/0034-4885/73/5/056502](https://doi.org/10.1088/0034-4885/73/5/056502).
6. *Yaltychenko O.V.* Dynamic Localization effect of the electron in the dimer // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies.*, 2009. V.4. P. 18–25.
7. *Yaltychenko O.V., Kanarovskii E.Yu.* Dynamics of the non-stationary state in the dimer nanocluster// *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2009. V.45. № 4. P. 300–305.

Received 16.06.10

Summary

The localized properties of electron in the nanocluster with two redox centers were studied using of the semi-classical approach. In this consideration nanocluster interacts with an external electromagnetic field. It is shown, that the external electromagnetic field can operate by the localized properties of the system. In resonance case the regimes of the electron localization and delocalization and also conditions of the switching between them are revealed. The used approach allows to describe the localized properties of the electron in the dimer nanocluster for the different parameters of the system, and also specifies ways of parametrical management by these properties.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Е.Г. Спринчан

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, vrabie657@yahoo.com*

Одной из важнейших проблем, стоящих перед молочной промышленностью, которая особенно обострилась в последние 10–15 лет в связи с увеличением объемов производства молочных продуктов, является полная и безотходная переработка молока. В молочную сыворотку (МС), остающуюся после первичной переработки молока, переходят ценные его составляющие: углеводы, белки, витамины, минеральные вещества. Вес сухого вещества (СВ) МС – около 7–8%, что составляет до 50% от СВ молока. Лактоза, самый весомый в количественном отношении компонент сыворотки (70–80% СВ МС), встречающийся в природе только в молоке, после первичной обработки последнего почти полностью переходит в сыворотку и с вероятностью 50% попадает в сточные воды [1]. Преобразование лактозы в лактулозу, важнейший пребиотик, остаётся одной из актуальных проблем использования МС, характеризующейся высоким содержанием солей, состав которых не отличается от присутствующих в цельном молоке. Биологическая ценность МС обусловлена прежде всего практически полным переходом в нее сывороточных белков, содержащих все незаменимые аминокислоты, обладающие иммунными функциями и высокой перевариваемостью. Эти белки не выпадают в осадок при свертывании молока под действием сычужного фермента и/или кислоты и потому попадают в сыворотку.

Белковый состав молочной сыворотки представлен основными белковыми фракциями: β -лактоглобулины; α -лактальбумины; иммуноглобулины и бычий сывороточный альбумин (BSA) [2]. β -лактоглобулины – главная в количественном отношении белковая фракция молочной сыворотки (50–55%), встречается она только в молоке жвачных. Эти белки хороший источник незаменимых аминокислот с разветвленной цепью. β -лактоглобулины в гидролизованном состоянии не проявляют аллергенности и используются в разных формулах детского питания. α -лактальбумины составляют около 20–25% от белков МС и являются основным белком материнского молока. Благодаря сбалансированному аминокислотному составу они поставляют в организм ребёнка незаменимые аминокислоты, особенно триптофан и цистин, обладают способностью связывать кальций, а также цинк [3] и ускоряют их всасывание в процессе пищеварения. Известно, что α -лактальбумин входит в состав синтетазы лактозы. 5–10% белков МС представляет бычий сывороточный альбумин (BSA), который отличается довольно большим размером молекул (см.табл.), сбалансированным аминокислотным составом и может связываться с жирами. Опыты с радиоактивным углеродом показали, что BSA поступает в молоко из крови. Иммуноглобулины молочной сыворотки (10–15%) также попадают в молоко из крови. Они обладают активностью антител против соответствующих антигенов и, являясь главной белковой фракцией молозива, способствуют укреплению иммунитета новорожденных.

В состав сывороточных белков входит также лактоферрин, так называемый «минорным» белкам, содержащимся в незначительном количестве, которые не имеют особого питательного значения, но выполняют другие важнейшие функции. Лактоферрин, в частности, хороший антиоксидант, обладает бактерицидными свойствами, предполагается его участие в защите молочной железы от проникновения инфекций. Этот белок в большом количестве встречается в материнском молоке (17%), однако в любом молозиве его содержание значительно выше (в четыре раза). Благодаря ему повышаются иммунитет и сопротивляемость организма в первые дни жизни.

Лактоферрин, благодаря свойству связывать железо, подавляет рост патогенных бактерий и грибов, но способствует росту бифидобактерий, тем самым обеспечивая нормальное функционирование микрофлоры кишечника новорожденных. К «минорным» белкам сыворотки относится также ингибирующая рост железопотребляющих бактерий лактопероксидаза. Около 24% сывороточных белков составляют протеозо-пептоны. Эта фракция неоднородна по составу, состоит из четырех компонентов, один из которых представляет собой сывороточный белок с молекулярной массой около 41 000 и высоким (до 17%) содержанием углеводов (гликомакропротеид). Остальные компоненты являются фосфопептидами, образующимися (вместе с γ -казеинами) при гидролизе β -казеина под действием протеиназ молока.

Белки молочной сыворотки обладают наивысшей скоростью расщепления в процессе пищеварения среди цельных белков. Концентрация аминокислот и пептидов в крови резко возрастает уже в течение первого часа после приема продуктов питания на основе сывороточных белков. Аминокислотный состав белков МС наиболее близок к таковому мышечной ткани человека, а по содержанию незаменимых аминокислот (лизина, триптофана, метионина, треонина) и с разветвленной цепью (валина, лейцина и изолейцина) они превосходят многие белки животного и растительного происхождения. Усвояемость белков молочной сыворотки исключительно высока [4]. В настоящее время деминерализованная сыворотка достаточно широко применяются в пищевых и кормовых целях [5–7]. Известны различные способы переработки МС с целью получения белковых концентратов, применяемых в качестве различных добавок, в том числе и биологически активных [8–11].

Особое внимание уделяется выделению отдельных фракций сывороточных белков для приготовления разных формул детского питания [12, 13]. Анализ направлений переработки МС позволяет заключить, что наиболее эффективны технологии, основанные на комбинировании разных способов выделения её компонентов. Перспективной является разработка электрофизического метода, обеспечивающего получение белково-минерального концентрата и лактулозы, изомеризированной из лактозы [14, 15].

Цель данного исследования заключалась в оптимизации процесса выделения белка путём сочетания электрофизической обработки МС и использования химического реагента, допустимого в пищевой промышленности.

Обработка молочной сыворотки проводилась в двухкамерном электролизере. Разделительным элементом служили мембраны разного типа: брезентовая, ультрафильтрационная и ионоселективная МК-40. Белковый концентрат выделяется в виде пены в результате процессов, происходящих в катодной камере. При этом использовались анодные жидкости разных составов. Постоянными во время обработки МС поддерживались плотность тока и скорость поступления жидкостей в камеры, где регистрировались напряжение и температура растворов. В частично депротеинизированной и деминерализованной сыворотке (ОС), оставшейся после отделения в поле массовых сил белково-минерального концентрата (БМК), определяли активную кислотность, содержание белка и минеральных солей [16].

При выделении белка этим методом одним из движущих факторов является электрохимическая активация, в результате которой формируется смесь различных валентно-ненасыщенных частиц (радикалов). Согласно известной теории В.М. Бахира [17], электрохимическая активация (ЭХА) – это совокупность осуществляемых в условиях минимального выделения тепла электрохимического и электрофизического воздействий на воду, а также на содержащиеся в ней растворенные вещества. Процесс происходит в области пространственного заряда у поверхности электрода (анода или катода) электрохимической системы при неравновесном переносе электронами заряда через границу электрод-электролит. Образовавшиеся таким образом частицы (радикалы) обладают повышенной реакционной способностью. Кроме того, электрический ток ведет себя как сильнейший окислитель или восстановитель [18].

Содержащиеся в сыворотке белки в нативном состоянии имеют главным образом глобулярную структуру. Глобула белка формируется так, что большинство полярных гидрофильных аминокислотных остатков оказываются снаружи и контактируют с растворителем, а большинство неполярных (гидрофобных) находятся внутри и изолированы от взаимодействия с водой. Расположенные на поверхности ионогенные R-группы (радикалы) аминокислотных остатков проявляют кислотно-основные свойства, обуславливая амфотерность и заряд белковой молекулы. В зависимости от реакции среды и соотношения кислых и основных аминокислот белки в растворе несут отрицательный или положительный заряд. В растворе молекула белка окружена гидратной (сольватной) оболочкой – ориентированными вокруг полярных групп диполями воды. Белки в растворе сохраняются в нативном состоянии за счет факторов устойчивости, к которым относятся заряд

молекулы и гидратная оболочка вокруг нее, предохраняющая белковые молекулы от склеивания. Удаление этих факторов приводит к коагуляции белков и выпадению их в осадок.

Разрушение гидратной оболочки белков МС в результате ЭХА разложения молекул воды в прикатодной зоне приводит к их коагуляции и обеспечивает выделение белков в концентрат с первых минут обработки. Помимо того, разрыв под действием электрического тока нековалентных связей, поддерживающих глобулярную структуру белка, и активизация ионогенных R-групп остатков аминокислот могут приводить к формированию новых связей и, следовательно, агрегированию белковых молекул.

Существенную роль в выделении сывороточных белков, очевидно, играют R-группы остатков цистеина, представляющие собой реакционно-способные сульфгидрильные (тиоловые) группы. В белках в результате окисления сульфгидрильных групп двух остатков цистеина и образования (ковалентной) дисульфидной связи (-S-S-) появляется цистин – димер цистеина, поддерживающий, наряду с водородными, ионными и гидрофильными связями, пространственную структуру белковой молекулы. Аналогично образуются межмолекулярные мостики между радикалами цистеина, диссоциированными либо вследствие ЭХА, либо при увеличении pH до 8,3. Участие остатков цистеина в комплексообразовании сывороточных белков при данном процессе обработки подтверждают результаты блокирования сульфгидрильных групп йодацетатом натрия. Введение последнего в исходную сыворотку снижает выход белка в связи с исключением агрегирования белков по этому механизму [18].

Степень ионизации R-групп аминокислотных остатков зависит от pH среды. В кислой среде увеличение концентрации протонов приводит к подавлению диссоциации карбоксильных радикалов и уменьшению отрицательного заряда белков, в щелочной – к связыванию избытка гидроксила с протонами, образующимися при диссоциации NH_3^+ -групп, с образованием воды, приводит к уменьшению положительного заряда белков. Значение pH, при котором количество положительно и отрицательно заряженных групп одинаково, то есть белок приобретает суммарный нулевой заряд, называют "изоэлектрическая точка" pI. При наличии нулевого заряда белка гидратная оболочка разрушается, так как взаимодействия диполей воды с электронейтральной белковой молекулой, естественно, быть не может. Отдельные молекулы соединяются, образуя крупные агрегаты, которые не способны удерживаться в растворе и выпадают в осадок.

Активная кислотность ОС возрастает за время проведения процесса от pH 4,55 до 11,60. pI белков МС находятся в этом диапазоне pH (см. таблицу) [19, 20]. Однако проследить зависимость степени их изоэлектрического осаждения от pH ОС весьма сложно (рис. 1, 2). ОС собирается за определенный промежуток времени, что уже усредняет её показатели. Изменение активной кислотности в объеме камеры электролизера происходит не одинаково и обусловлено её шириной, а также поступлением исходных растворов при проточных режимах обработки, что растягивает во времени процесс достижения pI белками одной фракции. Кроме того, выделение белков данным методом обработки обусловлено одновременным действием нескольких механизмов их комплексообразования и коагуляции.

Содержание основных белковых фракций молочной сыворотки

Белок	Содержание в МС, г/л	Молекулярная масса, кДа	Изоэлектрическая точка
α -Лактальбумин	0,7	14,1	4,8
β -Лактоглобулин	3,0	18,2	4,9–5,4
Бычий сывороточный альбумин	0,3	66	4,8
Лактоферрин	0,1	78–80	8,0–8,8
Лактопероксидаза	0,04	78–80	8,6–9,6
Иммуноглобулины	0,5	150–900	5,8–7,3

О преимущественной значимости кальция для выделения белков предлагаемым методом свидетельствуют, с одной стороны, снижение его количества в ОС за время процесса (рис. 3), с другой – преобладание в минеральном составе БМК. Фосфор является вторым по содержанию в концентрате зольным элементом, поскольку практически полное истощение ОС по фосфат-ионам (рис. 3) обусловлено лишь их частичным переходом в концентрат. Значительная часть этих ионов мигрирует в анодную камеру. По данным рентгеноспектрального анализа, отношение Са:Р в БМК равно 2,23 (рис. 4), в то время как их соотношение в МС, согласно литературным источникам [1], составляет около 1,09.

Для осаждения белков широко применяется реакция высаливания, основанная на явлении понижения растворимости белков с увеличением концентрации нейтральных солей. Физико-химические основы высаливания до конца не выяснены, известно, что основным в этом механизме является нарушение связи между полимером и растворителем. При введении соли часть молекул растворителя, которые были в сольватной связи с полимером, сольватируют молекулы введенной соли. При высаливании белка происходят дегидратация молекул и устранение заряда. На процесс влияют его относительная молекулярная масса, заряд и гидрофильность белка. Между величиной водной оболочки белковых молекул и концентрацией солей существует прямая зависимость: чем меньше гидратная оболочка, тем меньше требуется солей. Так, крупные и тяжелые молекулы, имеющие небольшую водную оболочку, выпадают в осадок при неполном насыщении раствора солями, а более мелкие, окруженные большой водной оболочкой, – при полном насыщении. Для высаливания белков используют нейтральные соли щелочных и щелочно-земельных металлов. При обработке сыворотки в результате электролиза содержащихся в ней солей и электродиализа концентрация ионов в приэлектродных зонах может многократно (на порядки) превышать последнюю в исходном растворе, создавая условия, обеспечивающие эффект высаливания белков.

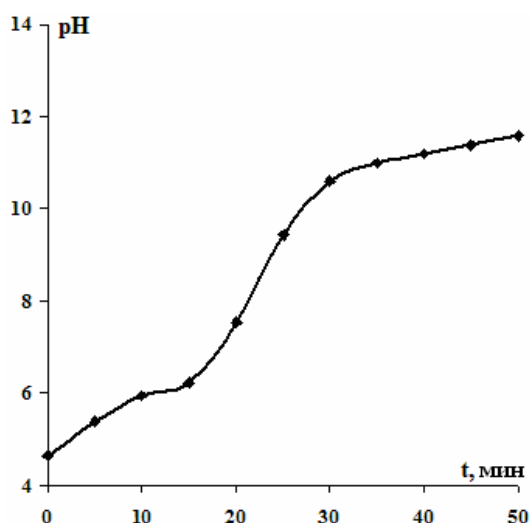


Рис. 1. Изменение pH ОС (брезентовая мембрана)

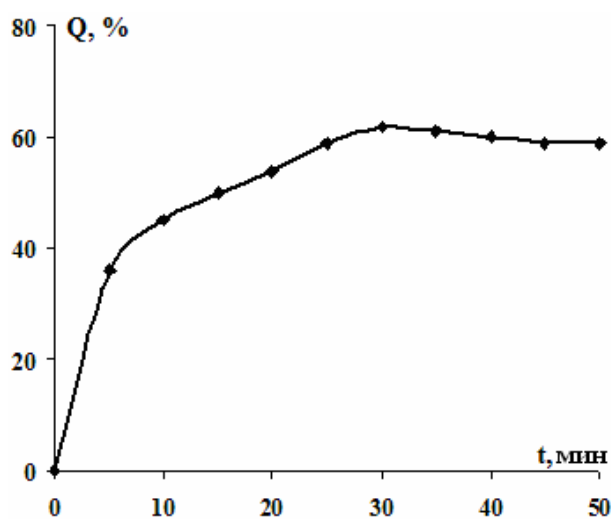


Рис. 2. Степень выделения белка в БМК (брезентовая мембрана), Q – переход белка в БМК (в % от его содержания в исходной МС)

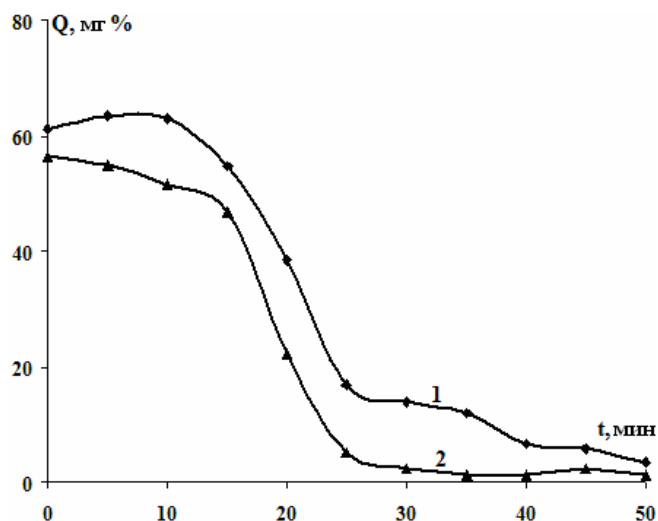


Рис. 3. Изменение содержания кальция (1) и фосфора (2) в ОС (колориметрическое определение на анализаторе Векстоп)

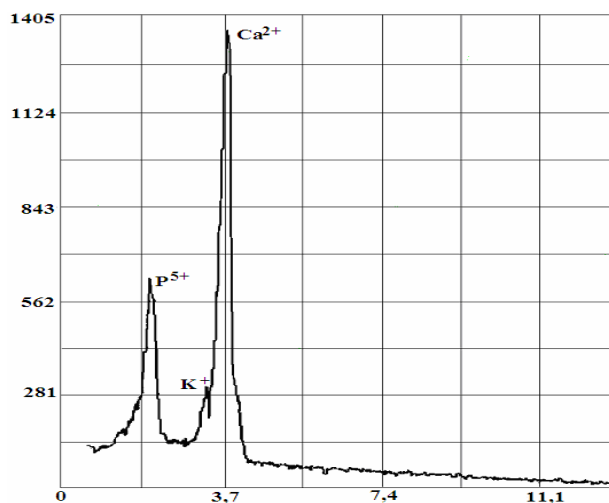


Рис. 4. Спектрограмма суммарного БМК, полученная электронно-зондовым рентгеноспектральным анализом

В молоке (pH 6,47–6,67) соли кальция представлены в основном фосфатами, обладающими малой растворимостью и незначительной степенью диссоциации. Лишь небольшая их часть

содержится в виде истинного, а большая – в виде коллоидного раствора. Коллоидный фосфат кальция, соединенный с казеинатом кальция, содержится в молоке в виде так называемого казеинаткальций-фосфатного комплекса (ККФК). Состав коллоидного фосфата кальция, присутствующего в ККФК, и характер его связи с казеином до сих пор неизвестны. Казеинат кальция образуется при взаимодействии ионов кальция с карбоксильными и серинфосфатными группами казеина. При этом кальций может реагировать с двумя близко расположенными $-COOH$ и $-OH$ -группами, образуя межмолекулярные кальциевые мостики: $-R-Ca-R-$. Полагают, что в формировании структурообразующих мостиков (между двумя фосфосериновыми радикалами) могут участвовать также ионы гидрофосфата: $-R-Ca-HPO_4-Ca-R-$ или $-R-Ca-HPO_4-Ca-HPO_4-Ca-R-$ [20,21].

Образуемая в результате деятельности молочнокислой микрофлоры молочная кислота переводит кальциевые соли молока из коллоидного состояния в ионно-молекулярное. Под действием кислоты нарушается структура ККФК – от него отщепляются как неорганический, так и органический фосфат кальция (фосфосерина). Молочная кислота подавляет диссоциацию свободных карбоксильных групп и кислотных групп фосфорной кислоты казеина: группы COO переходят в $COOH$, а PO_3^{-2} - в PO_3H_2 . В сыворотке (при pH 4,6–4,7) гидрофосфаты кальция (моно- и преимущественно дигидрофосфаты) растворимы, то есть электролитически диссоциированы. Между ними устанавливается равновесие, сдвиг которого зависит от pH (сыворотки) среды: с возрастанием pH дигидрофосфаты, реагируя с гидроксидом, переходят в моногидрофосфаты.

В условиях электрофизической обработки МС при pH среды более 6 между ионизированными ацетатными группами и остатками фосфосерина как фосфопептидов (протеозопептонов), так и сывороточных белков, особенно конформационно изменённых, предполагается образование связей, аналогичных мостикам между молекулами казеина, входящего в состав ККФК [18]. Слабо диссоциированные в исходной сыворотке ортофосфаты кальция с увеличением активной кислотности полностью переходят в молекулярно-дисперсное состояние и могут вместе с белком попадать в БМК.

Для интенсификации процесса выделения белков по этим механизмам были проведены опыты, отличающиеся прежде всего повышенной концентрацией ионов кальция в обрабатываемой сыворотке. В качестве дополнительно вносимого электролита использовали хорошо растворимую соль – хлорид кальция. Во избежание образования в КК хлорсодержащих органических соединений, а также увеличения электропроводности системы хлористый кальций вводили в анодную жидкость (АЖ). Соль (электролит) растворяли либо в МС, либо в (дистиллированной) воде. Использовались три вида мембран: брезентовая, ионоселективная МК-40 и ультрафильтрационная. Плотность тока (20 mA/cm^2) и скорость поступления жидкостей в камеры электролизёра (5 мл/мин) в представленных вариантах опытов одинаковы.

Использование 5% хлористого кальция МС в качестве АЖ и брезента как разделительного элемента увеличивает выделение белков в БМК почти на 10% по сравнению с использованием только МС (рис. 5, варианты 1, 2). Заниженный по сравнению с вариантом 1 выход белка в варианте 2 на первом этапе обработки объясняется более низкой начальной кислотностью обрабатываемой сыворотки. При этом снижаются напряжение (рис. 6, варианты 1, 2), затраты энергии (рис. 7, кривые 1, 2) и соответственно возрастает рентабельность процесса. Однако после 25 циклов работы наблюдается постепенное засорение брезентовой диафрагмы [22]. Производительность установки по выходу белка в БМК уменьшается в два раза, что сопровождается резким увеличением напряжения и приводит к повышению температуры обрабатываемой сыворотки. Очевидно, в области разделительного элемента происходят некоторые из предполагаемых процессов осаждения белков, мигрирующих, благодаря разности зарядности молекул, через брезентовую диафрагму в обоих направлениях. Образующийся в примембранной области концентрат задерживается на её поверхности как со стороны катодной, так и анодной камеры.

При использовании ультрафильтрационной мембраны, обладающей свойствами, обусловленными её назначением, наблюдается низкий выход белка. Возросшие по сравнению с предыдущими вариантами опыта потребляемое напряжение (рис. 6, вариант 3) и соответственно затраты энергии (рис. 7, вариант 3) свидетельствуют об увеличении сопротивления вследствие закупорки пор мембраны белковыми веществами, стремящимися к миграции. Это препятствует перемещению ионов и молекул, обладающих зарядом, из одной камеры в другую, в том числе катионов кальция, важных для агрегирования сывороточных белков.

Выбор в качестве разделительного элемента ионоселективной мембраны (МК-40) соответствует всем требованиям представленного способа. Мембрана не засоряется, что способствует снижению напряжения и затрат энергии (рис. 6, 7, кривая 4). Наблюдается интенсивное вспенивание почти во всём объеме рабочей камеры. Использование в качестве АЖ 2% хлористого кальция в дистилли-

рованной воде почти на 13% увеличивает выход белка по сравнению с вариантом 3 (рис. 5, варианты 3, 4), что позволило достичь 70% выделения сывороточных белков. Хотя содержание хлорида кальция гораздо ниже (почти в 3 раза), чем в АЖ, представляющей собой 5% раствор этой соли в МС, наблюдается почти одинаковое выделение белка в концентрат (рис. 5, варианты 2, 4).

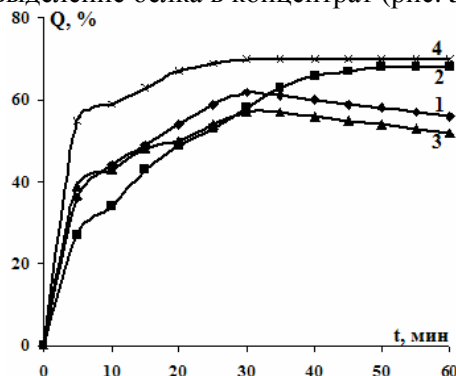


Рис. 5. Зависимость степени выделения белка в БМК от состава АЖ и типа мембраны. Варианты состава АЖ: 1 – МС (брезентовая мембрана); 2 – 5% р-р CaCl₂ в МС (брезентовая мембрана); 3 – МС (ультрафильтрационная мембрана); 4 – 2% р-р CaCl₂ в воде (ионоселективная мембрана МК-40), Q – переход белка в БМК (в % от его содержания в исходной МС)

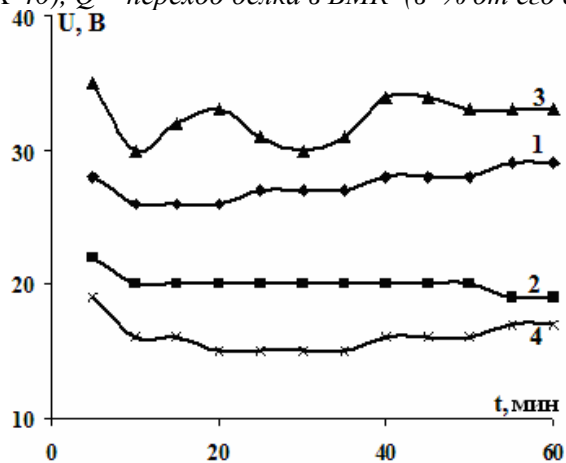


Рис. 6. Изменение напряжения в зависимости от состава АЖ и типа мембраны. Варианты состава АЖ: 1 – МС (брезентовая мембрана); 2 – 5% р-р CaCl₂ в МС (брезентовая мембрана); 3 – МС (ультрафильтрационная мембрана); 4 – 2% р-р CaCl₂ в воде (ионоселективная мембрана МК-40)

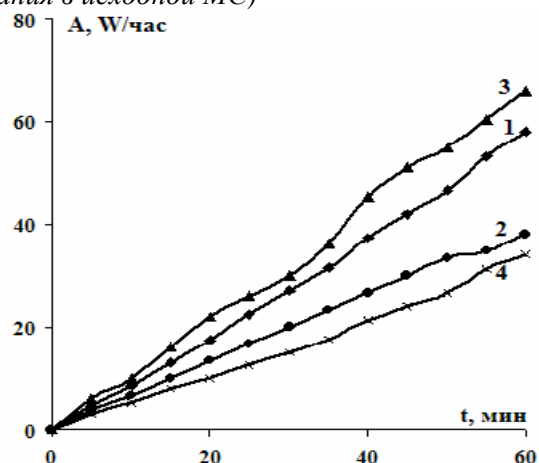


Рис. 7. Изменение потребляемой мощности в зависимости от состава АЖ и типа мембраны. Варианты состава АЖ: 1 – МС (брезентовая мембрана); 2 – 5% р-р CaCl₂ в МС (брезентовая мембрана); 3 – МС (ультрафильтрационная мембрана); 4 – 2% р-р CaCl₂ в воде (ионоселективная мембрана МК-40)

Таким образом, использование ионоселективной мембраны позволяет увеличить степень перехода белка в БМК, снизив при этом энергозатраты, и регулировать его засоление, а также сберечь (сэкономить) сыворотку только для обработки в катодной камере.

Проведенные исследования являются очередным этапом в цепочке оптимизации предлагаемого метода, благодаря которым путем комбинирования разных параметров и условий обработки молочной сыворотки удастся достичь максимального выделения белка при снижении энергозатрат, получать концентраты с заданными составом и свойствами. Электрофизические методы – это перспективное направление безотходной переработки вторичного молочного сырья, они позволяют выделить ценные фракции без прямого применения химических реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Храмов А. Г. Молочная сыворотка. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
2. Храмов А. Г., Евдокимов И. А., Рябцева С. А., Виноградская С. Е., Дунченко Н. И., Мячин А. Ф., Полищук Д. О. Научно-технические основы экспертизы вторичного молочного сырья и получаемых из него продуктов // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Продовольствие». 2003. № 6. С. 36–39.

3. *Permyakov S. E., Uversky V. N., Vepintsev D. B., Cherskaya A. M., Brooks C. L., Permyakov E. A., Berliner L. J.* Mutating aspartate in the calcium-binding site of α -lactalbumin: effects on the protein stability and cation binding // *Protein Engineering*. 2001. V. 14. № 10. P. 785–789.
4. *Лодыгин А. Н., Киселев С. А.* Актуальность использования белков молочной сыворотки при производстве концентратов с промежуточной влажностью // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Продовольствие». 2005. № 1. www.ncstu.ru
5. *Автян К. В., Лодыгин А. Н., Лодыгина С. В.* Перспективы использования деминерализованной молочной сыворотки в кондитерских изделиях // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Продовольствие». 2010. № 6. www.ncstu.ru
6. *Молочников В. В., Нестеренко П. Г., Богданова Н. А., Ковалева О. Г., Водолазов Л. И., Астахов Е. С.* Влияние массы ионита и продолжительности процесса на степень деминерализации молочной сыворотки // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии переработки сельскохозяйственного сырья». Минск, 1996 г.
7. *Чеботарев Е. А.* Совершенствование технологических схем сепарирования молочной сыворотки и её концентратов. Вестник СКО АТН РФ "Технология живых систем". 2001. № 1. С. 84–88.
8. *Евдокимов И. А., Володин Д. Н., Дыкало Н. Я.* Электродиализ – перспективный метод переработки молочной сыворотки // Переработка молока. 2001. № 2. С. 5–7.
9. АС РФ №5061562/13 от 1995.03.27. *Храмцов А. Г., Василисин С. В., Евдокимов И. А., Виноградов Б. Д., Рослякова И. В.* Способ выделения белковых веществ из молочной сыворотки.
10. *Шуваев В. А.* Новые физико-химические процессы получения молочно-белковых концентратов // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Продовольствие». 1999. № 2. С. 55–58.
11. *Чеботарев Е. А., Василисин С. В., Санжаровский С. А.* Экспертная оценка методов коагуляции белков молочной сыворотки // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Продовольствие». 2001. № 4. С. 69–70.
12. *Makinen-Kiljunen S., Sorva R.* Bovine b-lactoglobulin levels in hydrolysed protein formulas for infant feeding // *Clin. Exp. Allergy*. 1993. V. 23. P. 287–291.
13. *Храмцов А. Г., Евдокимов И. А., Рябцева С. А., Половянова А. В., Козлова Е. А., Эрешова В. Д.* Новые направления в разработке продуктов функционального питания // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Продовольствие». 2005. № 8. С. 14–20.
14. а. nr. 3793 от 2008.03.02. *Bologa M., Sprincean E., Maximuc E.* Procedeu de prelucrare a produselor lactate secundare.
15. а. nr. 3924 от 01.03.2010. *Bologa M., Sprincean E., Bologa A., Stepurina T., Policarpov A.* Procedeu de procesare a zerului.
16. *Спринчан Е. Г.* Оптимизация технологических режимов получения белково-минерального концентрата из вторичного молочного сырья // Электронная обработка материалов. 2009. № 1. С. 73–80.
17. *Бахир В. М.* Электрохимическая активация. М.: ВНИИИ мед. техники, 1992. 2 ч. 657 с.
18. *Болога М. К., Пыргару Ю. М.* Процессы электроконтактной коагуляции сывороточных белков // Электронная обработка материалов. 1993. № 6. С. 46–50.
19. *Рытченкова О. В., Красноштанова А. А.* Разработка приемов выделения белков из молочной сыворотки. 6-я Международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов". 8-9 апреля 2009 г., Москва, Россия.
20. *Богатова О. В., Догарева Р. Г.* Химия и физика молока. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004, 137с.
21. *Горбатова К. К.* Химия и физика белков молока. М.: Колос, 1993, 192 с.
22. *Спринчан Е. Г., Болога М. К.* Солевой состав белково-сывороточного концентрата, полученного электроконтактным способом // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 50–55.

Поступила 26.03.10

Summary

Analysis of the properties of protein fractions of milk whey is presented. The necessity of their receiving is outlined, possible mechanisms of complexing and coagulation at electrophysical processing of secondary raw milk products are explained. Possible ways of optimization of protein fractions conversion into protein-mineral concentrate as well as fractional analysis of mineral receiving are described and their role in concentrate complexing is estimated. Electrophysical parameters at conditions of optimization, different compositions of anode liquid and types of separating elements are analyzed. Directions for future investigations aiming at the obtaining of high quality products at development of non-waste electrotechnologies of milk whey processing are identified.

ВЛИЯНИЕ МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ РАСТЕНИЙ. 2. ИЗМЕНЕНИЕ МЕТАБОЛИЗМА СЕМЯН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФАКТОРА НА ЗАМОЧЕННЫЕ СЕМЕНА

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

Настоящая работа – логическое продолжение предыдущей [1]. Была поставлена задача – выяснить, как реагируют на ММИ набухшие семена. В таких объектах первичным рецептором ММИ выступает прежде всего вода. От неё могут идти стартовые изменения в метаболизме семян, подвёрнутых воздействию ММИ. Провели сравнительный эксперимент с использованием в качестве объекта исследования как сухих, так и набухших (замоченных) семян. Параметрами оценки эффективности ММИ на семенах, кроме энергии прорастания и всхожести, служили содержание о-ИУК и легко растворимых белков (СЛРБ) в проростках, а также число хромосомных нарушений (ЧХН) в клетках первичных корешков (методика определения этих параметров указана в источниках [1]).

При облучении сухих семян томата (с. Муромский) обнаружена стимуляция всхожести семян на всех экспозициях, причем наибольший эффект наблюдается при экспозиции 10 мин по всем срокам учета всхожести семян (5–7 дней). Увеличение всхожести достигает 24% (см. рисунок). При облучении тех же семян, замоченных в дистиллированной воде в течение трех часов, характер кривой «доза-эффект» существенно изменяется: проявляются два стимуляционных пика – на экспозициях 6 и 10 мин. Экспозиция 8 мин показывает эффект на уровне контроля. По абсолютным значениям стимуляция облучения объекта, находящегося в разном исходном физиологическом состоянии, практически одинакова (см. рисунок).

По другому объекту – семенам лука, сухим и замоченным в течение 24 ч в дистиллированной воде, получены следующие результаты. Облучение сухих семян выявило две стимуляционные экспозиции – 2 и 8 мин, а замоченных – три стимуляционные экспозиции – 2, 6 и 10 мин. Таким образом, первая кривая – двухмодальная, вторая – трехмодальная. Стимуляция при действии ММИ на замоченные семена выше, чем при действии на сухие семена, на 10–16% (см. рисунок).

Анализ двух представленных опытов показывает лучшую выраженность нелинейности кривой «доза – эффект» у замоченных семян. При этом стимуляционные экспозиции у сухих и замоченных семян не совпадают, что может свидетельствовать о различной природе рецепторов ММИ у этих объектов.

По-видимому, в случае замоченных семян основным рецептором ММИ является вода, содержащаяся как внутри объекта, так и на его поверхности, что согласуется с известной точкой зрения о доминантной роли воды в рецепции ММИ [2].

В случае сухих семян, кроме воды, которая находится преимущественно в связанном состоянии, ощутимый вклад в общий эффект, по-видимому, вносят и другие рецепторы ММИ – клеточные мембраны, ее фрагменты, а также отдельные молекулы органических веществ [2, 3], что и вызывает различие в характере дозовых кривых при облучении сухих и замоченных семян.

В следующем опыте проводилась проверка влияния ММИ на сухие и набухшие семена разных видов растений. В опыте с клещевиной использовали сухие и набухшие (в течение 24 ч) семена репродукции 2002 и 2003 годов, в опыте с дурманом – сухие семена репродукции 2006 года. Эти семена разных сроков хранения и имеют низкую всхожесть. На семена действовали ММИ с длиной волны 5,6 мм, плотностью потока мощности 7–10 мВт/см² и экспозициями 2, 8 и 30 мин.

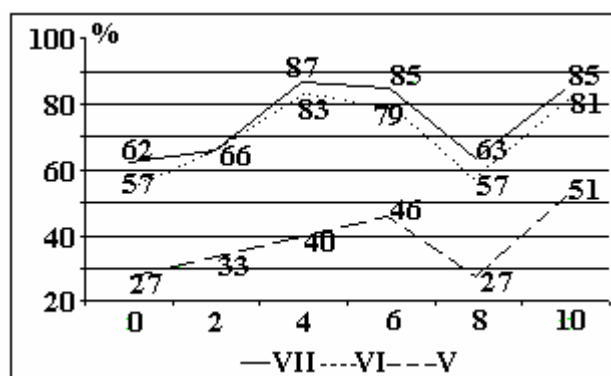
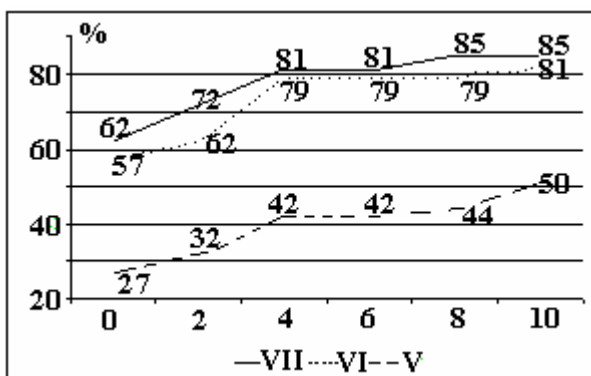
При облучении сухих семян клещевины стимуляция по энергии прорастания наблюдалась на всех экспозициях, лучшими были 2 и 30 мин (см. таблицу). Уровень стимуляции составил до 30%. По всхожести максимальный эффект – 11,6 % при экспозиции 30 мин. Наибольшая длина корешков

получена на экспозициях 2 и 8 мин. В случае облучения набухших семян стимуляция по энергии прорастания и всхожести также наблюдается на этих экспозициях. Превышение над контролем по энергии прорастания составило порядка 12%, по всхожести – 9%. В целом по всхожести сухих и набухших семян получены сходные результаты. Согласно нашим данным [4], можно предположить наличие общего механизма действия ММИ на семена растений, где первичным рецептором ММИ является вода (внутриклеточная и внеклеточная), как в [2, 3]. Наибольшая стимуляция наблюдается при облучении набухших семян по сравнению с сухими.

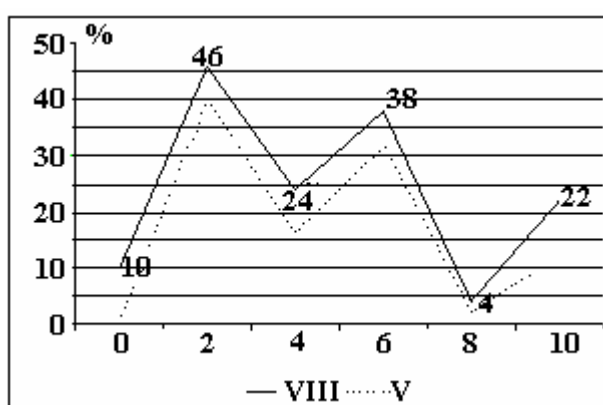
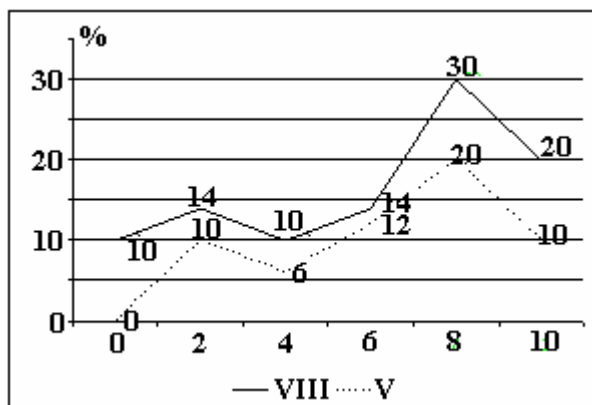
Сухие семена

Замоченные семена

Томат (сорт Муромский)



Лук (сорт Халцедон)



Динамика всхожести семян томата и лука при воздействии ММИ на сухие и замоченные семена, %. 4, 6, 8, 10 – экспозиции облучения, мин; V, VI, VII, VIII – дни проращивания семян

Содержание фермента о-ИУК в проростках из облучённых сухих семян при экспозиции 30 мин практически совпадает с контролем, аналогичная картина наблюдается по СЛРБ в корнях проростков. В данном случае сохранение высокой ростовой активности семян клещевины сопровождается высоким содержанием СЛРБ. Оптимальная экспозиция для сухих семян по энергии прорастания и всхожести – 8 мин, при 2 мин активность о-ИУК в 2 раза меньше. При облучении набухших семян экспозиция 8 мин, также стимулирующая. Спад активности о-ИУК сопровождается повышением ростовой активности по длине корешков. СЛРБ в набухших семенах по сравнению с сухими выше за счёт увеличения их гидрофильности.

Обработка сухих семян клещевины ММИ привела к снижению числа хромосомных нарушений (ЧХН) в клетках первичных корешков проростков, т.е. фактор способствовал более быстрой элиминации клеток с хромосомными нарушениями, при этом увеличивается количество нормально делящихся клеток.

Воздействие ММИ на семена дурмана привело к стимуляции энергии прорастания и всхожести при экспозициях 2 и 8 мин, эффект отсутствует при экспозиции 30 мин. Это совпадает с нашими прежними данными на семенах других видов растений.

О-ИУК снижалось при малых экспозициях и повышалось при большой, что, как и в случае с клещевинной, свидетельствует о повышении интенсивности прорастания семян. СЛРБ в корешках при экспозиции 2 и 8 мин повышается, а при экспозиции 30 мин снижается. ЧХА существенно понижается при экспозиции 8 мин и незначительно – при экспозиции 2 и 30 мин. Следовательно, подтверждается благоприятное действие ММИ на хромосомный аппарат проростков.

Изменение физиолого-биохимических и генетических параметров семян и проростков клещевины и дурмана при воздействии ММИ на семена

Объект	Состояние	Экспозиция	Энергия прорастания	Всхожесть	о-ИУК	СЛРБ	ЧХА
Клещевина	Сухие Семена	0	21,9 ± 8,13	84,8 ± 4,81	0,0306	526	6,6 ± 1,64
		2	59,9 ± 1,23*	83,8 ± 4,81	0,1163	390	5,2 ± 1,40
		8	27,2 ± 1,41	91,4 ± 2,11	0,0566	390	3,2 ± 0,81*
		30	31,4 ± 2,05*	96,2 ± 1,20	0,0305	567	2,4 ± 0,54*
	Набух. семена	0	85,6 ± 1,28	89,5 ± 1,20	0,1017	975	-
		2	93,5 ± 4,18	95,2 ± 3,30	0,1328	1050	-
		8	97,1 ± 1,20*	98,1 ± 1,00	0,0898	885	-
		30	87,6 ± 4,67	87,7 ± 4,67	0,3080	795	-
Дурман	Сухие семена	0	21,9 ± 1,72	29,9 ± 3,42	0,1756	100	7,4 ± 1,35
		2	32,0 ± 1,31*	44,2 ± 1,60*	0,0730	109	6,2 ± 1,56
		8	30,4 ± 1,00	40,0 ± 1,18*	0,0196	150	3,8 ± 0,63*
		30	25,6 ± 1,01	34,3 ± 2,96	0,4151	75	5,0 ± 1,26

*Примечание: экспозиция ММИ, в мин; энергия прорастания семян, в %; всхожесть семян, в %; о-ИУК – содержание ИУК-оксидазы в корешках, в усл.ед.; СЛРБ – сумма легкорастворимых белков в корешках, в мкг/г сырого веса; ЧХА – число хромосомных aberrаций в клетках первичных корешков, в %; * – различия по сравнению с контролем существенны.*

Таким образом, при обработке семян клещевины и дурмана ММИ обнаружены стимуляция энергии прорастания и всхожести семян, стимуляция белкового синтеза в корешках проростков, снижение активности о-ИУК-оксидазы и частоты хромосомных aberrаций в корешках проростков.

Предлагается метод предпосевной обработки старых семян лекарственных растений (на примере клещевины и дурмана) миллиметровым излучением с целью повышения их жизнеспособности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслброд С.Н., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И. Влияние миллиметрового излучения на жизнеспособность растений. 1. Изменение метаболизма семян при воздействии фактора на сухие семена (см. наст. вып. журнала). 2009.
2. 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.
3. Девятков Н.Д., Голант М.Б., Бецкий О.В. Миллиметровые волны и их роль в процессах жизнедеятельности. М., 1991. 186 с.
4. Маслброд С.Н., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И., Гайдэй 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.

Поступила 16.06.10

Summary

At the influence of millimetric radiation with wavelength of 5,6 mm; density of stream of capacity of 6–10 mwt / sm² and several minutes' expositions on dry and presoaked seeds of tomato, castor-oil plant and dope we observed stimulation of sprouting energy and seeds germinating power, change of protein synthesis and enzymatic activity of sprouts and also decrease of the number of chromosomal infringements in cells of rootlets. It has been drawn the conclusion that water is a primary receptor of millimetric radiation in seeds of plants.

Э.М. Годжаев, А.М. Магеррамов*, Ш.А. Зейналов, С.С. Османова, Э.А. Аллахъяров

КОРОНОЭЛЕКТРЕТЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TiGaSe_2$

*Азербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, AZ1000, г. Баку, Республика Азербайджан, geldar-04@mail.ru
*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, AZ1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение

Получение новых полимерных композиций с интересными электрофизическими, тензочувствительными, электретными, сенсорными и другими свойствами в основном зависит от природы наполнителя, от формы, размера, характера распределения и типа связности частиц, а также от степени взаимодействия между составляющими компонентами. Обычно новые наполнители приводят к расширению возможностей практического применения композитного материала. Особый интерес представляют электроактивные (электретные, пьезо-, пиро- и сегноэлектрические, фотоэлектрические, акустофотовольтаические и т.д.) полимерные композитные материалы типа полимер-полупроводниковые наполнители [1–3].

В зависимости от природы полимерной матрицы и типа наполнителя применяются разные способы получения электроактивного состояния, а для изучения особенностей стабилизации зарядов используются разные термоактивационные методы.

Экспериментальные исследования показывают, что электроактивные свойства системы полимер-наполнитель в основном определяются зарядовым состоянием фаз и особенностями структуры, типа связности и межфазового взаимодействия, распределения и поляризованности в композите [4–6]. Управление процессом накопления в релаксации заряда в полимерных композитах под действием коронного разряда на воздухе имеет большой научно-практический интерес для выяснения взаимосвязи параметров поляризации с особенностями структуры и межфазного взаимодействия.

Выбор полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в качестве связующего обусловлен хорошей изученностью электрофизических свойств данного материала и тем, что ориентированный ПЭ состоянии проявляет стабильность электретного эффекта с эффективной поверхностью плотности заряда, равной $10^{-5} - 10^{-4}$ Кл/м² [7]. А выбор в качестве наполнителя $TiGaSe_2$ связан, с одной стороны, с поиском возможностей создания гибких электроактивных элементов с произвольной конфигурацией, с другой – с изучением его взаимодействия с полимерами в качестве нуклеирующего агента. Следует отметить, что $TiGaSe_2$ обладает высокой фоточувствительностью ИК и видимой области спектра [8, 9]. Кроме того, малоизученными являются контактные явления, изменение электрофизических и электроактивных свойств гетерогенных систем полимер-полупроводник, особенности межфазных явлений, наличия эффектов перколяции и образования объемных зарядов при поляризационных процессах в этих системах.

Методика эксперимента

Из порошков ПЭ и полупроводника $TiGaSe_2$ (с размерами частиц ≤ 63 мкм) путем механического смешивания компонентов в лабораторном смесителе изготовлена гомогенная смесь, из которой методом горячего прессования были получены пленки толщиной 100–150 мкм. Поляризацию образцов в системе игла-плоскость проводили путем воздействия коронного разряда при напряжении 6 кВ

в течение 5 минут. Расстояние между поляризующими электродами (игла-плоскость) составляло 10 мм. Электретную разность потенциалов U_{ϵ} измеряли бесконтактным компенсационным методом, и по ее значениям рассчитаны σ [4].

Спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) снимались стандартным методом [5, 10]. Образцы композиций через электрометрический усилитель У5-11 помещались между двумя закороченными электродами в обогреваемую измерительную ячейку [5]. Запись ТСД в диапазоне температур 293–543 К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью 2,5 К/мин. Все образцы композитных электретов имели типы связности 0-3 [3–6].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ТСД для образцов композиций ПЭВП+ x об.% TiGaSe_2 при различных содержаниях наполнителя. Как видно (кривая 1), для композита ПЭВП+ 1 об.% TiGaSe_2 на кривой ТСД наблюдаются максимум при 295 К, инверсия тока при 310 К, минимум при 337 К, инверсия тока при 357 К, ярко выраженный максимум при 366 К, инверсия тока при 370 К и 396 К, минимум при 375 К. Для композита ПЭВП+ 3 об.% TiGaSe_2 на кривой ТСД наблюдаются (кривая 2) первый максимум при 293 К, инверсия тока при 303 К, минимум при 340 К, вторая инверсия тока при 350 К, ярко выраженный максимум при 359 К, инверсия тока при 373 К. В целом характер кривых ТСД для композиций с $x=1$ и 3 существенно не отличается. На кривой ТСД для композита ПЭВП+ 7 об.% TiGaSe_2 (кривая 3) при 318 К наблюдаются первый максимум, инверсия тока при 325 К, минимум при 340 К, инверсия тока при 368 К и ярко выраженный максимум при 384 К. Для композита ПЭВП+ 10 об.% TiGaSe_2 на кривой ТСД (кривая 4) при 316 К обнаружен слабый максимум, при 329 К – инверсия тока, минимум при 355 К, инверсия тока при 373 К и ярко выраженный максимум – при 387 К. Аналогичные исследования проводились для композиций ПЭВП + 20 об.% TiGaSe_2 и ПЭВП + 30 об.% TiGaSe_2 . Для композита ПЭВП + 20 об.% TiGaSe_2 (кривая 5) на кривой ТСД при 303 К выявлен минимум, при 316 К – максимум, инверсия тока – при 336 К, минимум – при 365 К, инверсия тока – при 379 К, относительно ярко выраженный максимум – при 385 К, минимум – при 395 К и дальнейший рост тока термостимулированной деполяризации. На кривой ТСД композита ПЭВП + 30 об.% TiGaSe_2 (кривая 6) выявлены слабый минимум при 317 К и ярко выраженный максимум при 386 К, минимум при 393 К и дальнейший рост ТСД.

Анализируя спектры ТСД, можно отметить, что введение наполнителя 1–10% в полиэтилен высокой плотности приводит к появлению более глубоких центров захвата носителей. При этом увеличивается число ловушек инжектированных зарядов при коронировании (рост интенсивности и площади соответствующего максимума) и глубины их залегания (температурное положение смещается в высокотемпературную область).

Природу появления инверсионного пика в области 310–370 К для композитов с $x=1\div 10$ можно объяснить следующим образом: при электретировании в процессе действия коронного разряда образуется объемный заряд, и в поле объемных зарядов (ОЗ), на границах частиц TiGaSe_2 и полимера, превагирует межфазная поляризация (МП) [11]. Направление этой поляризации противоположно полю объемных зарядов. В этом случае при деполяризации в спектрах ТСД наблюдаются инверсионные токи, обусловленные МП. Предложенное нами объяснение образования инверсионного пика в принципе согласуется с эффектом Максвелла-Вагнера, согласно которому накопление зарядов на неоднородных материалах (в нашем случае композитах) обусловлено разницей проводимости в аморфных и кристаллических фазах. При электризации такого материала носители будут или собираться вблизи данной межфазной границы, или, наоборот, уходить с нее в зависимости от того, какой из двух токов проводимости больше. Различие в локальных токах проводимости приводит также к диссипации зарядов при снятии токов ТСД, так как в этом случае токи текут уже в противоположном направлении. Следует отметить, что данный максимум в большей степени связан с релаксацией зарядов на поверхностях частиц TiGaSe_2 , так как с увеличением содержания наполнителя в композициях величина пика возрастает.

Эффекты инверсии знака ТСД наблюдались также для других электроактивных диэлектриков, электретов и полимерных композитов [12]. Однако трактовка этих явлений и по настоящее время остается дискуссионной. В зависимости от температурного положения инверсионного пика, состояния поверхности, природы полимерной матрицы и наполнителя, природы поляризации и других факторов

наблюдаемые токи с обратным знаком на кривых ТСД связываются также с переориентацией диполей, существующих в полимере.

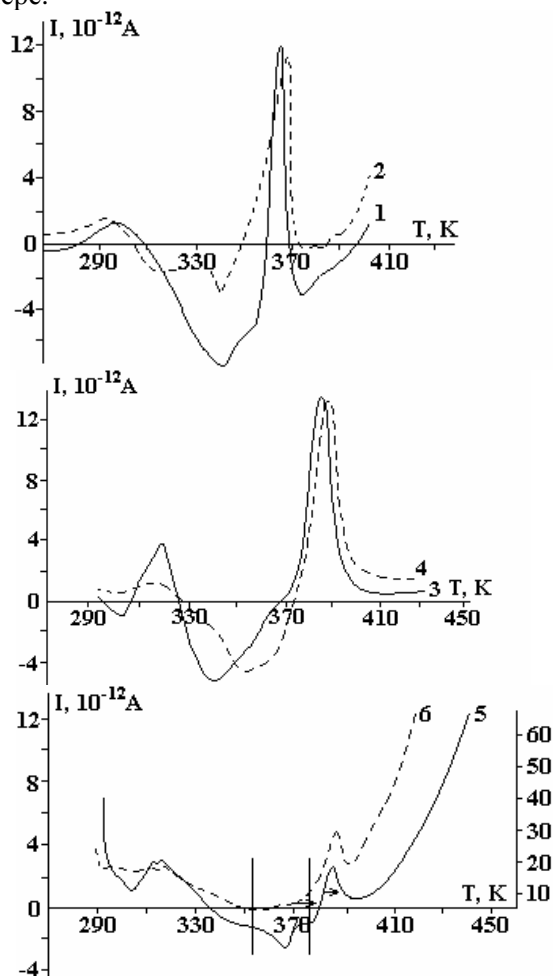


Рис. 1. Спектры термостимулированной деполяризации композиций ПЭВП + x об. % $TiGaSe_2$, где x : 1–1; 2–3; 3–7; 4–10; 5–20; 6–30

По нашему мнению, путем сравнения разных α^- , β^- , β^+ – и т.п. структурных переходов в полиморфинах [4–6, 10] максимумы, наблюдаемые при определенной температуре, имеют одинаковую природу, то есть связаны α –релаксацией в ПЭ. Наблюдаемая инверсия при определенных температурах происходит в результате уменьшения проводимости $TiGaSe_2$ при реполяризации объемных зарядов в МП в поле ОЗ. Можно полагать, что на температурное положение α –релаксационного процесса может повлиять объемное содержание $TiGaSe_2$ в композите.

Высокотемпературные максимумы на кривых ТСД могут быть связаны с возрастанием собственной проводимости наполнителя, так как величина пика изменяется с увеличением содержания наполнителя в композиции.

Для количественной оценки толщины межфазного слоя в гетерогенных полимерных композициях в ряде случаев пользуются представлением об образовании двойного слоя (такой точки зрения широко придерживаются в примесных полупроводниках, где различие проводимости приводит к образованию двойного слоя).

В полимерных смесях и композитах толщину межфазного слоя можно оценить по формуле

$$d_m^2 = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_0 kT}{n \cdot e^2},$$

где ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости каждой фазы, ε_0 – электрическая постоянная, n – концентрация носителей заряда (для полимерных диэлектриков $n = 10^{21} \text{ м}^{-3}$), e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Расчеты значений d_m по данной формуле показывают, что она составляет порядка $0,4 \div 1,2$ мкм.

Таким образом, результаты исследований особенностей токов ТСД электретных пленок на основе образцов композиций ПЭВП+ TiGaSe_2 , закристаллизованных в условиях закалки при 273 К, показывают, что на кривых ТСД наблюдаются ряды пиков деполяризации в областях температур, относящихся к высвобождению зарядов из ловушек связанных как отдельных компонентов (ПЭВП+ TiGaSe_2), так и образовавшихся межфазной поляризацией в поле объемных зарядов.

В работе была исследована и поверхностная плотность зарядов композиций ПЭВП+ x об.% TiGaSe_2 в зависимости от количества добавок. Измерения поверхностной плотности заряда были проведены по методике, описанной в работе [5].

Поверхностную плотность заряда электретов измеряли индукционным способом с компенсацией и определяли по формуле

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_k}{d},$$

где $\sigma_{\text{эфф}}$ – поверхностная плотность заряда (Кл/м²), ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость образца, d – толщина образца электрета (м), U_k – компенсационное напряжение (В).

Обработкой экспериментальных результатов $\sigma_{\text{эфф}} = f(t_{\text{xp}})$ определяли время жизни по формуле

$$\tau = \frac{t_{\text{xp1}} - t_{\text{xp2}}}{\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1},$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностные плотности заряда, соответствующие времени хранения t_{xp1} и t_{xp2} соответственно.

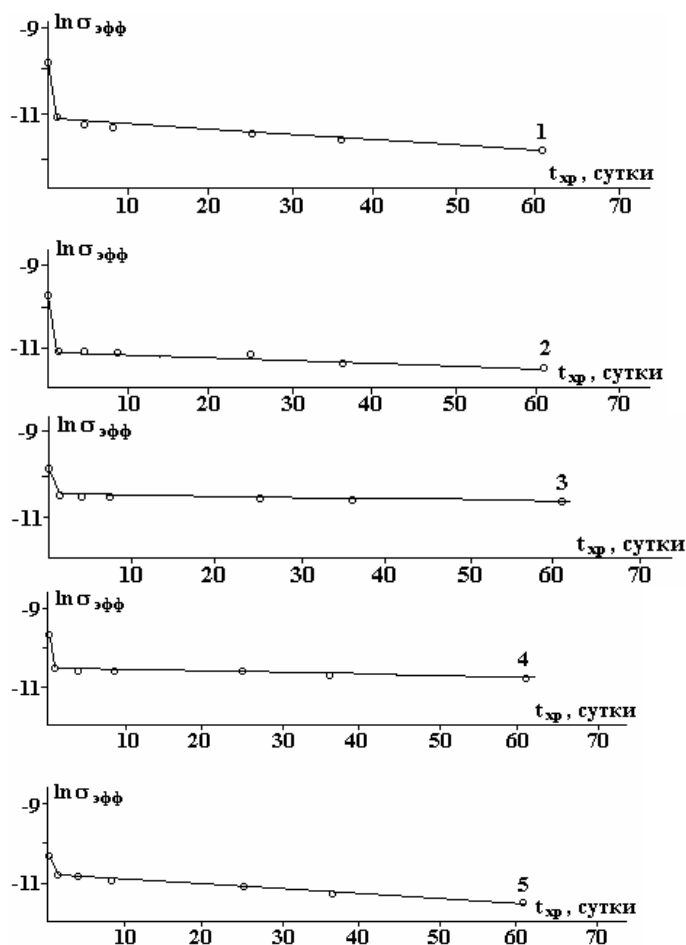


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности заряда от времени хранения для короноэлектретов из полимерной композиции ПЭВП + x об. % TiGaSe_2 , где x : 1–1; 2–3; 3–5; 4–7; 5–10

Полученные результаты исследования поверхностной плотности зарядов приведены на рис. 2. На рисунке показаны кривые спада заряда (зависимости величины поверхностного заряда от времени) для образцов ПЭВП+ TiGaSe₂ в объемном соотношении 99:1 (кривая 1), 97:3 (кривая 2), 95:5 (кривая 3), 93:7 (кривая 4) и 90:10 (кривая 5).

Полученные результаты исследования поверхностной плотности зарядов композиций ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ для составов с $x=1,3,5,7,10$ приведены на рис. 3. Анализ этих результатов показывает, что оптимальное значение поверхностной плотности электрета заряда наблюдается при содержании наполнителя от 5 ÷ 7%. При этом величина поверхностной плотности заряда $\sigma_{эфф}$ этих композиций в 1,5 ÷ 2 раза больше, чем у чистого, ориентированного на 50% закаленных пленок ПЭВП.

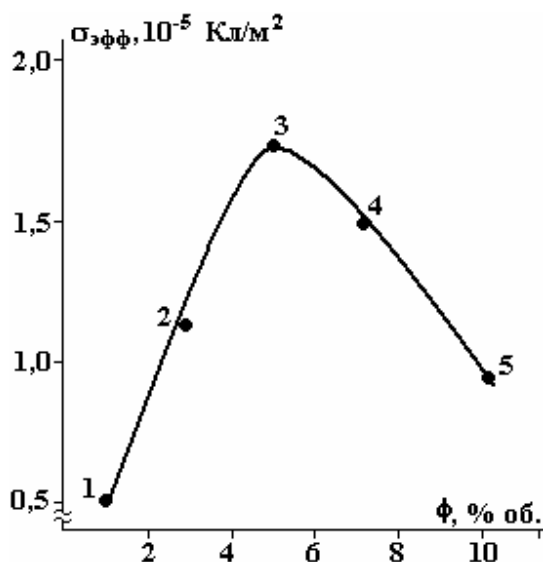


Рис. 3. Зависимость поверхностной плотности заряда коронозлектретов из полимерной композиции ПЭВП + x об. % TiGaSe₂ (где x : 1–1; 2–3; 3–5; 4–7; 5–10;) от объемного содержания наполнителя

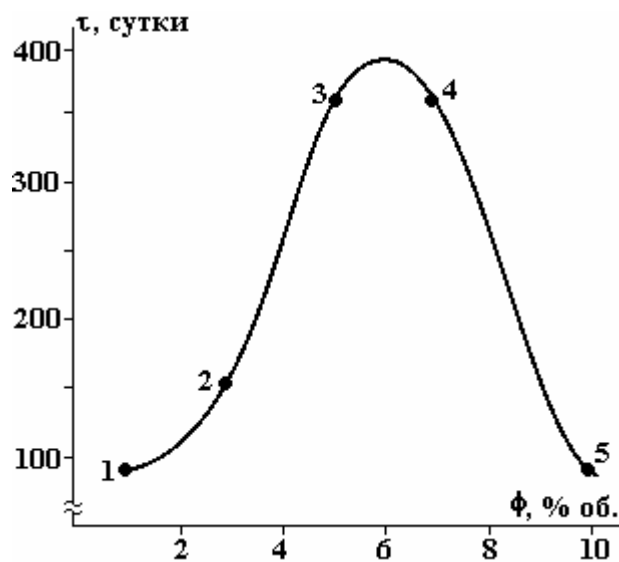


Рис. 4. Зависимость времени жизни коронозлектретов из полимерной композиции ПЭВП + x об. % TiGaSe₂ (где x : 1–1; 2–3; 3–5; 4–7; 5–10;) от объемного содержания наполнителя

Таким образом, время жизни исследованных коронозлектретов из композиции ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ в зависимости от содержания добавок TiGaSe₂ представлено на рис. 4. Следует, что время жизни τ для зарядов составов ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ намного больше, чем у чистого ПЭ, в частности для составов с $x=1,3,5,7,10$ время жизни составляет 7, 93, 152, 362, 360, 92 суток соответственно. Эти результаты показывают, что величина электретных зарядов $\sigma_{эфф}$ и время жизни $\tau_{эфф}$ электретных зарядов и их составов ПЭВП+ 5 ÷ 7 об.% TiGaSe₂ значительно превосходят при введении структурообразующих в ПЭВП наполнителя TiGaSe₂ при 5 ÷ 7 об.% [13] время жизни электрета из чистого ПЭВП.

Заключение

В работе исследованы явление термостимулированной деполяризации в композициях ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ для составов с $x=1,3,5,7,10,20,30$ в интервале температур 300–500 К и их электретные свойства. Выявлено, что композитные материалы на основе ПЭВП с наполнителем TiGaSe₂ являются перспективными электретными материалами со временем жизни, значительно превышающим время жизни ПЭВП.

ЛИТЕРАТУРА

- Galikhanov M.F., Ereemeev D.A., Deberdeev R.Y. Elektret in Compounds of Polystyrene with Aerosil. // Russian Journal of Appl. Chem. 2003. V. 76. № 10. P. 1651–1654.
- Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потанов В.К. и др. Наноконпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник Московского университета. 2001. Т. 42. № 5. С.325–331.

3. *Sessler G.M. Gros B.* and evolution of modern elektret research // Brazilian Journal of Physics. 1999. V. 29. № 2. P. 220–225.
4. Электреты / Под ред. Г. Сеслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
5. *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
6. *Маггеррамов А.М.* Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001, 327 с.
7. *Абуталыбов Г.И., Ларионова Л.С., Рагимова Н.А.* Экситоны в поглощении и фотопроводимость монокристалла $TlGaSe_2$ // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 375–377.
8. *Багирзаде Э.Ф., Алиев В.С.* Фотопроводимость, индуцированная электрическим полем в кристаллах $TlGaSe_2$ // ФТТ. 1986. Т. 20. № 11. С. 1517–1518.
9. *Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
10. *Ошмяк В.Г., Тимак С.Г., Шамаев М.Ю.* Моделирование вязкого разрушения полимерных смесей и композитов с учетом формирования межфазного слоя // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. №10. С.1689–1698.
11. *Magerramov A.M., Sherman M.Y., Lesnykh O.D., Kovchagin A.G., Turyshev B.I.* The of Polarization and Piezoelektrik Properties of a Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene copolymer // Polymer Science, Ser. A. Vol. 40. № 6. 1988. P. 590–595.
12. *Маггеррамов А.М., Нуриев М.А., Велиев И.А., Сафарова С.И.* Коронозлектреты на основе композитов полипропилена, диспергированных полупроводниковым наполнителем $Tl_xCe_{1-x}Se_2$ // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 84–88.
13. *Закревский В.А., Пахотин З.А., Фомин В.А.* Способ нанесения заряда на диэлектрик. А.С. СССР, №734901 от 25.05.1980.

Поступила 25.06.10

Summary

In the thesis reports the results of the study of thermally stimulated depolarization and electret properties of the compositions of HDPE + x% where $x = 1, 3, 5, 7, 10$, and found that the composites with $x = 5$ and 7 are valuable electret materials with a lifetime 360 day, 50 times higher than the lifetime of pure high density polyethylene.

Г. П. Гайдар

ОБЕСПЕЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ (ТИПА НАНОСТРУКТУР) ПО ОТНОШЕНИЮ К ЭФФЕКТИВНЫМ ВНЕШНИМ ВЛИЯНИЯМ

*Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, 03680, г. Киев, Украина, gaidar@kinr.kiev.ua*

Введение

К наиболее важным эксплуатационным характеристикам любого полупроводникового прибора можно отнести термическую и радиационную стойкость. Тем более когда речь идет о миниатюрных по объемам наноструктурах или нанообъектах (НО) типа квантовых точек (КТ) или сверхрешеток (СР). Ведь их использование нередко связано со значительными энергетическими перегрузками, которые в свою очередь могут приводить к локальным перегревам, актуальным для работы микрообъемов малогабаритного полупроводникового прибора или его функционально ответственных участков типа межфазных границ, *p-n*- или *p-i-n*-переходов.

Нанообъекты и, в частности, их области, которые характеризуются повышенным удельным сопротивлением ρ или наличием остаточных или конструктивно обусловленных неоднородностей в пространственном распределении ρ ($\vec{\rho}$), особенно чувствительны к влиянию радиационных полей [1], что необходимо принимать во внимание в тех случаях, когда соответствующий НО будет использоваться в радиационном поле, заметно превышающем фоновое.

Поскольку кремний и германий принадлежат к числу наиболее детально исследованных полупроводников, то четкую и однозначную трактовку особенностей НО можно получить, рассматривая именно эти кристаллы.

К основным особенностям НО, ответственным за их термическую и радиационную неустойчивость, можно отнести следующие.

1. Наличие границ между материалами разного химического состава (когда речь идет о СР или гетероструктурах) и предельная неоднородность КТ по химическому составу.

2. Огромные внутренние (и связанные с наличием границ) механические напряжения (~ ГПа), возникающие в СР как за счет некоторого несоответствия постоянной кристаллической решетки материалов, на основе которых создаются СР, так и за счет разных коэффициентов термического расширения этих материалов. В КТ наличие градиентов механических напряжений связано в первую очередь с неоднородностью распределения вещества в их объеме, а также с влиянием подкладки и окружающей среды, в которой они выращиваются.

3. Наличие в материалах НО остаточных (неконтролируемых) примесей технологического происхождения, а также пар Френкеля (вакансий и межузельных атомов), которые даже при криогенных температурах полностью не теряют еще своей подвижности.

4. Взаимодействие электрически малоактивных примесей (типа N, H, O в Si и Ge) между собой и с элементами пар Френкеля (как в процессе эксплуатации НО, так и при их долгосрочном хранении). Такое взаимодействие приводит к появлению электрически активных комплексов, которые обеспечивают изменение не только средней величины $\bar{\rho}$, но также и характера пространственного распределения ρ ($\vec{\rho}$) в полупроводниковых материалах [1].

Факторы, предопределяющие проявление радиационной и термической неустойчивости нанообъектов

Термическая и радиационная неустойчивость НО предопределяется рядом важных факторов, а именно:

– подвижностью компонент пар Френкеля и атомов фоновых (электрически малоактивных) примесей при обычных условиях и даже при более низких температурах (близких к криогенным);

– склонностью компонент пар Френкеля и фоновых электрически малоактивных примесей к взаимодействию между собой (и с дефектами структуры типа дислокаций) с образованием электрически и рекомбинационно активных центров, способных изменять концентрацию как основных, так и неосновных носителей заряда и их пространственное распределение в микрообъемах НО;

– относительно низким уровнем энергии активации названных выше процессов междефектного взаимодействия; кроме этого,

– режимом хранения НО и тем более эксплуатационными процессами, которые связаны с прохождением токов значительной плотности через электропроводные каналы НО (атомарных или молекулярных масштабов), что не отвечает условию $T \rightarrow 0$ К.

В начале 50-х гг. XX века, то есть на начальных этапах развития промышленного производства кристаллов Ge и Si, вопрос о возможности влияния таких газов, как азот, смесь аргона с водородом (в атмосфере которых выращивались кристаллы), на электрофизические, механические и другие свойства названных кристаллов вызвал у технологов резкий протест, который иногда даже граничил с негодованием.

За годы второй половины XX – начала XXI века мировое материаловедение накопило огромный фактический материал, который убедительно свидетельствует о том, что даже водород и азот в объеме Ge и Si создают при некоторых обстоятельствах (особенно при облучении кристаллов высокоэнергетическими электронами, протонами или γ -квантами) с атомами легирующих примесей и собственными дефектами (с компонентами пар Френкеля) электрически (или оптически) активные комплексы, температуры отжига которых нередко превышают $300 \div 600$ °С. Приведем выборочно лишь наиболее показательные примеры таких комплексов, уделяя внимание при этом и тем условиям, при которых они образуются.

В работе [2] впервые количественно описаны статические и динамические свойства моноатомного водорода, растворенного в кристаллическом кремнии в разных зарядовых состояниях: H^+ , H^0 и H^- , а также РН-комплексов (где Р – атомы фосфора), которые создают в запрещенной зоне энергетический уровень ниже дна зоны проводимости на 0,16 эВ, отвечающий донорным $E3'$ -центрам, возникающим при имплантации протонов в межузельные позиции исходных монокристаллов, а также акцепторный уровень ниже середины запрещенной зоны на 0,07 эВ. Эти предсказания теории согласуются, по утверждению авторов, с экспериментальными данными.

Авторы работы [3] исследовали методом ИК-спектроскопии теоретически предсказанные комплексы типа $\{I, H_n\}$, где I – межузельный атом кремния, а H_n – несколько ($1 \leq n \leq 4$) атомов водорода. Оказалось, что комплекс $\{I, H_2\}$, который наблюдался экспериментально, является наиболее стабильным.

Получив гидрогенизированный Si за счет термоотжига (ТО) при 1300 °С в атмосфере H_2 и/или D_2 с последующей закалкой, облучив (при 300 К) n -Si<P>, p -Si и высокочистый Si электронами с энергией ~ 3 МэВ и исследовав оптическое поглощение, автор работы [4] показал, что пики поглощения при 1870 и 2072 cm^{-1} связаны с проявлением комплексов межузельных атомов (I) с H и вакансий (V) с H соответственно. А пропорциональность интенсивности обоих пиков поглощения квадрату дозы электронного облучения (в области малых доз) указывает на состав этих комплексов в виде I_2H_2 и V_2H_2 . Пики при 1870 и 2072 cm^{-1} исчезают в результате изохронного ТО ниже 200 и 300 °С соответственно.

Показано также [5], что межузельный водород (H_2) с межузельным кислородом (O) образуют O- H_2 комплексы. Две близко расположенные линии O- H_2 -комплексов, наблюдающиеся при $T > 10$ К в спектре поглощения ИК-излучения, связаны с проявлением орто- и параводородных молекул в этих комплексах.

В работе [6] исследована эффективность введения термодоноров (ТД-1) путем ТО при 450 °С кислородсодержащего Si после предыдущей гидрогенизации в водородной плазме и γ -облучения (^{60}Co). Указанные процедуры приводят к высвобождению атомарного водорода из связанного состояния, что стимулирует введение ТД-1 при указанном ТО.

Изучался также отжиг дивакансий (V_2) в негидрогенизированном Si и гидрогенизированном Si:H. Во время отжига V_2 в негидрогенизированном Si образуются комплексы V_2O , а в гидрогенизированном возникают преимущественно комплексы V_2H_2 [7], причем комплекс V_2H_2 , как показано в работе [8], является глубокой ловушкой для электронов, т. е. выполняет функцию акцептора.

Взаимодействие атомарного водорода (H) с межузельными атомами палладия (Pd), согласно [9], приводит к образованию семи электрически активных и как минимум одного электрически пассивного комплекса PdH_4 , тогда как электрически активные комплексы имеют в своем составе разное количество атомов водорода.

Исследование влияния дополнительно имплантированных электрически неактивных примесей С, N и F на образование донорных центров (ДЦ) в Si, в который предварительно был имплантирован эрбий (Er), показало [10], что соимплантация названных примесей (так же, как и соимплантация примеси кислорода) приводит к увеличению концентрации ДЦ и к сдвигу максимума распределения ДЦ к имплантированной поверхности в сравнении с имплантацией одного Er. С повышением температуры отжига общая концентрация ДЦ уменьшается, а положение максимума их распределения испытывает сдвиг в глубину образца. Полученные в [11] результаты указывают на участие в образовании ДЦ не только атомов Er (и собственных точечных дефектов типа I и V), но и имплантированных электрически малоактивных примесей, перечисленных выше.

Изучение особенностей генерации и движения дислокаций в Si<N>, выращенном методом Чохральского (Cz), показало [12], что легирование азотом Cz-Si приводит к существенному повышению критических напряжений начала движения дислокаций (τ_{cr}) от поверхностных источников (отпечатков индентора) и снижению скорости движения дислокаций по сравнению с кристаллом, не легированным азотом. Кроме того, легирование азотом влияет и на темп распада твердого раствора кислорода в Cz-Si<N> в процессе его посткристаллизационного охлаждения. Генерацию и движение дислокаций удается надежно наблюдать лишь при $T \sim 500 \div 600$ °С в интервале напряжений сдвига $\sim 30 \div 130$ МПа. Легирование азотом приводит к укреплению пластин Cz-Si<N>. Наиболее значительные изменения в Cz-Si<N> наблюдаются при концентрации азота $\sim 1,6 \cdot 10^{14}$ см⁻³. При таком уровне легирования азотом τ_{cr} возрастает практически в 2 раза (при ~ 600 °С), а энергия активации движения дислокаций – в 1,15 раза в сравнении с нелегированным азотом кристаллом. Динамические свойства дислокаций в Cz-Si<N> заметно изменяются при концентрации азота $\sim 10^{14}$ см⁻³, тогда как для подобных изменений в динамике дислокаций концентрация традиционных донорных или акцепторных примесей должна быть на 3 ÷ 4 порядка выше.

Распределение концентрации азота $C_N(z)$ после диффузии из объема образца на его поверхность авторы работы [13] получили с помощью последующего ТО в области средних температур (~ 650 °С). Азотно-кислородные мелкие ТД, образующиеся при этом, распределены по глубине в соответствии с профилем $C_N(z)$ при любом диффузионном ТО. При наличии повышенной концентрации кислорода в Cz-Si<N> транспорт азота упрощается благодаря ускоренной диссоциации азотных димеров. С другой стороны, этот транспорт несколько усложняется вследствие частичного окисления азотных мономеров (но этот эффект не является доминирующим). А потому диффузионный профиль контролируется комбинацией $D_1 \cdot K^{1/2}$, где D_1 – коэффициент диффузии мономеров азота, а K – константа диссоциации. Азотные димеры N_2 практически неподвижные и диссоциируют на подвижные мономеры N, которые и реализуют азотный транспорт.

В результате изучения влияния азотного легирования на агрегацию вакансий в Si было показано [14], что два атома азота вместе с двумя вакансиями образуют в Si стабильный комплекс, который приводит к угнетению перенасыщения "изолированных" вакансий. Это обстоятельство усложняет также формирование пустот в Cz-Si, легированном примесью азота. Азотные пары более стабильные, чем одиночные атомы (энергия расщепления пары N_2 в межузельном положении составляет 4,3 эВ), а потому пары N_2 существуют в Si даже вблизи температуры его плавления [15].

Исследование ростовых дефектов, в том числе включений кислорода (ВК) в Cz-Si, легированный примесью азота, показало [16], что значительные ВК увеличиваются в размере за счет комплексов $N_2-V_z-O_x$, возникающих при ~ 1150 °С, тогда как мелкие ВК возникают (и возрастают) за счет комплексов N_mO_n , образующихся при 750 °С и более низких температурах. Установлено, что поведение ВК в легированных азотом кристаллах Si очень отличалось от поведения ВК в нелегированных азотом кристаллах Si, когда они подвергались одноступенчатому (при 1050 °С/32 часа) и двухступенчатому (при 800 °С/4 час + 1050 °С/16 час) термоотжигам.

Азотно-вакансионные комплексы в кремнии вызывают заинтересованность в связи с их способностью сдерживать формирование больших вакансионных дефектов (пор) в процессе выращивания монокристаллов [16].

В только что выращенных методом зонной плавки (FZ) высокочистых кристаллах *n*- и *p*-Si примесь азота электрической активности не обнаруживает. Однако после ТО этих кристаллов при достаточно высокой температуре (~ 900 или 1000 °С) в них возникают центры глубокого залегания (с концентрацией $\sim 10^{13}$ см⁻³). Возможная причина появления глубоких центров – взаимодействие хорошо диффундирующих межузельных азотных центров с другими примесными атомами [17].

Влияние отжига при 720 ÷ 920 К при повышенном давлении (до 1,4 ГПа) в атмосфере аргона на электрические свойства поверхностного слоя в кристаллах Cz-Si и FZ-Si, легированных примесью

азота (до концентраций $\sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$), и в Cz-Si, легированном германием (до уровня $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), исследовано в работе [18]. При этом были установлены уменьшения концентрации электронов в Cz-Si<N>, отожженном при 720 К в условиях нормального давления. Индуцированный давлением рост n_e в Cz-Si<N> не зависел от уровня легирования азотом в пределах $10^{14} \div 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В кристаллах FZ-Si<N>, даже при высоком уровне легирования азотом ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), никаких изменений n_e под влиянием гидростатического давления не происходило. В Cz-Si, легированном германием, наблюдалось резкое усиление генерации термодоноров при наличии давления $\sim 1,1$ ГПа. Исследованные эффекты авторы объясняют проявлением кислородно-азотных комплексов в Cz-Si<N> и стимулированной гидростатическим давлением генерацией ТД в кремнии, легированном азотом и германием.

Донорные центры мелкого залегания (типа NO_3) исследованы в работе [19].

В отличие от комплексов типа N_2O_m комплексы NO_n в кристаллах Si остаются еще мало исследованными. Авторы [20] считают, что именно комплексы NO_2 ответственны за линии поглощения при 1002, 973 и 855 см^{-1} , которые экспериментально наблюдаются.

Энергетически наиболее глубокий донорный центр из азотно-кислородных включений в кристаллах Si имеет строение NO. В состав других центров (энергетически менее глубокого залегания) может входить до трех кислородных атомов [21].

Примеси азота, водорода и кислорода в кремнии подробно рассмотрены в связи с их технологически важным значением.

Возможности повышения радиационной и термической стойкости нанообъектов за счет оптимального выбора эксплуатационных условий

Далеко не все из названных выше факторов, которые определяют проявление радиационной и термической неустойчивости НО, можно устранить или даже минимизировать. Однако, зная эти факторы, необходимо делать все возможное, чтобы их отрицательное влияние на свойства НО было минимальным.

Не станем сейчас обсуждать тривиальные требования снижения температуры подложки (когда речь идет о молекулярно-лучевой эпитаксии), чтобы избежать по возможности хаоса в пространственном распределении легирующих (и остаточных) примесей и обеспечить их пространственные изменения по известным законам физики и т. д. Остановимся лишь на тех "скрытых" возможностях улучшения этой ситуации, когда положительный результат в повышении термической и радиационной стойкости НО может быть достигнут только за счет оптимального выбора эксплуатационных условий, при которых будем использовать соответствующий НО, принимая во внимание физически обоснованный выбор некоторых его конструктивных особенностей. Продемонстрируем это на некоторых конкретных примерах.

Компоненты пар Френкеля (V и I) достаточно подвижны в Si даже при температурах, близких к криогенным, а их эффективное взаимодействие с электрически активными примесями в эксплуатационных условиях (далеких, как правило, от $T \rightarrow 0 \text{ К}$) приводит нанообъекты к термической нестабильности. С другой стороны, известно [22], что энергия формирования вакансий при наличии атомов водорода в Si может изменяться на величину от 1,8 до 3,5 эВ, а этот же параметр для дивакансий изменяется в пределах от 2 до 5,4 эВ. Вместе с тем наличие атомов водорода в Si делает его менее чувствительным к давлению и при значительных концентрациях может полностью подавить тенденцию к образованию дополнительных вакансий, что будет делать материал (или прибор, созданный на его основе) термически более стабильным.

Как показано в работе [23], свинец в отличие от других изовалентных примесей в Si не принимает непосредственного участия в образовании электрически активных радиационных дефектов. Но легирование кремния свинцом приводит к уменьшению эффективности накопления основного радиационного дефекта в кремнии – комплекса VO (А-центров), а также к замедлению накопления радиационных дефектов (C_1C_s в $7 \div 13$ раз и VO – на $20 \div 25$ %) при электронном облучении. Кроме того, легирование кремния свинцом повышает время жизни неосновных носителей, не влияя заметно на рассеяние носителей тока. Все эти результаты можно использовать, как показано в [23], для повышения радиационной стойкости нанообъектов, создаваемых на основе кремния.

И, наконец, едва ли не наиболее важный резерв, который используется в нанотехнологии еще далеко не в полном объеме, – это механические напряжения. Во-первых, работая с гетероструктурами, избавиться от механических напряжений (\sim ГПа) в принципе невозможно. Во-вторых, изменение зонной структуры (во всяком случае, многодолинных полупроводников) под влиянием направленных давлений исследовано как теоретически, так и экспериментально довольно полно [24, 25], что создает благоприятные условия для постановки задачи относительно их практического использования в на-

нотехнологии. Продемонстрируем это на примере сверхрешеток, которые состоят из слоев с разной шириной запрещенной зоны. Учитывая то, что растяжение слоев, создаваемых на основе многослойных полупроводников, в латеральной плоскости приводит к сжатию в направлении нормали к ним (и наоборот), пары для слоев необходимо подбирать так, чтобы условия для прохождения электрического тока в направлении оси CP (то есть вдоль нормали к слоям) только улучшались.

Автором [26] показано, что повышение температуры облучения электронами ($E = 2$ МэВ при интенсивности $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$) в интервале $20 \div 400$ °С повышает эффективность введения мультивакансионных фосфор- или кислородсодержащих радиационных дефектов. Это в свою очередь может привести к повышению радиационной стойкости n -Si, так как на образование комплексов PV_2 , V_2O , V_2O_2 и V_3O уходит в 2–3 раза больше неравновесных вакансий, чем при образовании E- или A-центров.

Радиационную стойкость Si повышает легирование примесью Sn: за счет образования комплексов SnC [27], а также путем легирования кремния, выращенного методом Чохральского, примесью германия [28].

Из представленных в работе [29] результатов вытекает, что существует возможность повысить в несколько раз радиационную стойкость Cz-Si за счет непродолжительного ТО (≤ 1 час) при 450 °С.

Исследуя радиационную стойкость кристаллов p -Si ($n_p \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) и n -Si ($n_e \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$), выращенных методом зонной плавки, авторы [30] показали, что при прочих равных условиях p -Si более радиационно стойкий, чем n -Si.

Термостойкость Cz-Si оказалось возможным повышать за счет связывания растворенного кислорода в кристалле (или вакансий) примесью введенного в кристалл азота [31, 32] или легирующей примесью фосфора, когда речь идет о вакансиях [33].

В таблице, составленной на основе литературных данных [8, 10, 34–45], приведены основные дефекты и условия их получения в кремнии, выращенном разными методами (методом Чохральского (Cz) и зонной плавки (FZ)). Из данных таблицы можно судить о роли не только наиболее важных элементов (азота, водорода и кислорода) в кремнии, но также о значении и других электрически малоактивных примесей.

Анализ термоотжига надежнее всего проводить с помощью уравнений, подобных тем, которые применяются в химической кинетике. Определяющей характеристикой ТО первого порядка служит то, что каждый дефект отжигается (или изменяет свою структуру, изменяя при этом концентрацию) независимо от других дефектов. Дефекты вакансионного типа отжигаются при аннигиляции с подвижными дефектами межузельного типа, энергия миграции которых зависит от их зарядового состояния [46].

Исчезновение свойства P^i , которое определяется концентрацией радиационных дефектов (РД) вследствие процесса ТВ первого порядка, можно определить через постоянную скорости K_i из соотношения

$$\frac{dP^i}{dt} = -K_i P^i. \quad (1)$$

Дефекты в облученных кристаллах Cz-Si и FZ-Si

№ п/п	Энергетическое положение, эВ	Материал, который облучался	Энергия частиц или γ -квантов, МэВ	Вид дефекта(ов), их концентрация	Температура отжига (°С)	Источник
1	$E_c - 0,30$	p -Si \rightarrow n -Si (при облуч. конвертир. в n -Si)	Электроны с $E \sim 1$ МэВ, доза $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$	$N_{\text{РД}} \approx 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ $N_{\text{В}} \approx 9,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$		[34]
2	$E_c - 0,29 \pm 0,01$ $E_c - 0,61 \pm 0,02$	Cz n -Si<Sn>	Протоны с $E = 61$ МэВ		Эти ловушки для e^- диссоциируют при $T < 120^\circ\text{C}$	[35]
3	$E_c - 0,214$ $E_c - 0,501$	FZ n -Si<Sn> $N_{\text{Sn}} \sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$	Электроны с $E \sim 2$ МэВ	SnV		[36]
4	$E_c - 0,17$	n -Si	γ -кванты ^{60}Co	VO		[37]

	$E_c - (0,15 \div 0,16)$ $E_c - (0,19 \div 0,20)$			C_iO_i		
5	Глубокие ловушки для носителей	Si		V_2H_2 - акцептор V_2H - амфотер.		[8]
6		Высокочистый n -Si	Имплантация ионов Er^+ и O^+ с послед. ТО	ErO_n $n \geq 4$		[10]
7	Акцептор $E_c - 0,06$	Cz n -Si		VO_2 - бистабильн. VO_2^* - метастаб.		[38]
8	$E_c - 0,11$ $E_c - 0,13$ $E_c - 0,18$	} в n -Si Cz n -Si<P>	β-частички малой интенсивности с $E = 0,20$ МэВ и $E = 0,93$ МэВ	C_i, C_iC_s и/или VO в n -Si		[39]
	$E_V + 0,43$ $E_V + 0,24$ $E_V + 0,36$ $E_V + 0,53$					
9	$E_V + 0,22$	Cz p -Si $N_B \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$	Облуч. электрон. с $E = 8$ МэВ при 300 К	Отжиг V_2 приводит к появлен. $B_S V_2$	В интервале (360 ÷ 440) °С	[40]
10	$E_V + 0,16$ $E_V + 0,21$ $E_V + 0,27$ $E_V + 0,31$	Cz n -Si	Быстрые электроны $T_{\text{облуч.}} = 340 \div 770\text{К}$	VO_2		[41]
11	$E_c - (0,21 \div 0,27)$	n -Si <Er> p -Si	Облуч. электронами			[42]
12	$E_c - 0,25$	Cz p -Si $6 \cdot 10^{13} \leq N_B \leq 2 \cdot 10^{15}$		B_iO_i	~ 175 °С	[43]
13		Облуч. (100) Si ионами Si^+	Ионы Si^+ с $E=20$ кэВ, доза $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$	BSi_i	Первый ТО 815 °С, 5 мин. После повторного ТО при 815 и 1000 °С от 10 сек до 16 час появляются комплексы	[44]
14	$E_c - 0,45$ $E_c - 0,37$ $E_V + 0,23$	Гидрогенизиров. n -Si<P> $N_0 \sim (0,5 \div 1) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $N_c \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$	Облуч. электр. e^- с $E = 6$ МэВ, доза $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$	VO, V_2, C_iO_i ; $VO+H_x \rightarrow VOH_x$; $V_2+H_x \rightarrow V_2H_x$		[45]

Возникновение свойства P^j , которое определяется концентрацией дефектов (до максимального его значения P_m^j), можно определить через постоянную скорости K_j соответственно:

$$\frac{dP^j}{dt} + K_j (P^j - P_m^j) = 0. \quad (2)$$

Обычно постоянная скорости (при нескольких каналах ТО) $K_{i,j} = A^{i,j} \exp(-E_a^{i,j} / kT)$, где $A^{i,j}$ – частотные факторы; $E_a^{i,j}$ – энергии активации процесса; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; i, j – количество каналов отжига и накопления дефектов соответственно.

РД типа VO, V₂ стабильны и малоподвижны при комнатной температуре, когда I и I₂ уже подвижны. При более высоких температурах VO и V₂ сами приходят в движение и идут на стоки (O_i, C_s).

Проинтегрировав уравнения (1) и (2) (с учетом разных каналов изотермического отжига или накопления свойства, которое определяется концентрацией дефектов), получим изменение этого свойства в зависимости от времени отжига в виде соотношения

$$P(t) = \sum_{i=1}^k P_0^i \exp\left[-A^i t \exp\left(-E_a^i / kT\right)\right] + \sum_{j=1}^m P_m^j \left[1 - \exp\left(-A^j t \exp\left(-E_a^j / kT\right)\right)\right] - \sum_{l=1}^n P_{00}^l. \quad (3)$$

Член P_{00}^l обусловлен тем, что процесс отжига идет не до конца. Здесь P_0^i – доля отжига свойства, которая определяется концентрацией дефектов, в i -способе; P_m^j – доля накопления свойства, которая определяется концентрацией дефектов, в j -способе; t – время отжига. Такое накопление дефекта возможно, например, за счет диссоциации других дефектов с более низкой температурой отжига. Разные способы отжига реализуются при аннигиляции дефекта с межузельным атомом или димежузлем, при захвате на стоки, при диссоциации дефекта или с изменением энергии и частотного фактора отжига дефекта при условии его переориентации.

Последовательная теория диффузионно-контролируемых реакций в твердых телах разработана в [47], где рассмотрен и случай, когда в квазихимическое взаимодействие вступают атомы, которые имеют разные коэффициенты диффузии в твердом теле. В нашем случае подвижной является только одна из компонент взаимодействующих пар.

Если известна частота прыжков ν подвижного дефекта, то частотный множитель D_0 можно оценить из соотношения $D_0 = (2a^2\nu) / 3\pi$, где $a = 5,43 \text{ \AA}$ – постоянная решетки кремния. Если же частоту прыжков ν подвижного дефекта определить не получается, но концентрация стоков $N_{ст}$ известна, тогда частотный множитель D_0 можно найти из выражения

$$D = \frac{1}{t} \left(\frac{3}{4\pi N_{ст}} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

где t – время отжига, так как $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$ при температуре 50% дефекта в случае изохронного отжига и в момент времени 50% в случае изотермического отжига. Энергию активации отжига необходимо брать равной энергии активации диффузии подвижного дефекта. При этом допускается, что подвижный дефект проходит в среднем путь на сток, равный атомному радиусу стока ($L = Ra$), при максимальной скорости своего отжига. Радиусы захвата радиационных дефектов (вакансий, дивакансий, А-центров и др.) межузельным кислородом и узловым углеродом, как показали проведенные оценки [48], лежат в пределах 3–4 постоянных решетки кремния (см. таблицу цитированной работы). Следует принимать во внимание также, что деформационные поля кластеров дефектов уменьшают энергию отжига А-центров в проводящей матрице n-Si, облученного быстрыми (реакторными) нейтронами.

Выводы

1. Распределение вещества в нанобъектах (например, гетероструктурах, тонких пленках, квантовых точках) в принципе не может быть однородным, что (благодаря диффузионным процессам) лимитирует верхнюю границу рабочих температур и продолжительность надежного их функционирования. Это необходимо учитывать при использовании наноразмерных гетеросистем в важных узлах современной электроники.

2. Рассмотрены основные особенности нанобъектов, которые являются ответственными за их термическую и радиационную неустойчивость, что необходимо учитывать для обеспечения надежности их функционирования в эксплуатационных (часто не простых) условиях.

3. При эксплуатации гетероструктур, а также квантовых точек (например, германия на подложке кремния или наоборот) рабочий диапазон температур следует выбирать с учетом того, что разные материалы характеризуются значительно отличающимися коэффициентами теплового расширения. Это неизбежно приводит к росту внутренних механических напряжений со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Считаю приятным долгом выразить благодарность профессору П. И. Баранскому за проявленный интерес и полезное обсуждение представленной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранский П. И., Семенюк А. К. Изменение градиентов удельного сопротивления в *n*- и *p*-Ge под влиянием γ -радиации // ФТП. 1967. Т. 1. № 8. С. 1150–1154.
2. Herring C., Johnson N. M., van de Walle C. G. Energy levels of isolated hydrogen in Si // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 125209 (27).
3. Gharaïben M., Estreicher S. K., Fedders P. A., Ordejón P. Self-interstitial-hydrogen complexes in Si // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 235211 (7).
4. Suezawa M. Formation of defect complexes by electron-irradiation of hydrogenated crystalline silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 63. P. 035201 (7).
5. Chen E. E., Stavola M., Fowler W. B. Ortho- and para O-H₂ complexes in silicon // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 245208 (9).
6. Болотов В. В., Камаев Г. Н., Носков А. В., Черняев С. А., Росликов В. Е. Влияние состояния водорода в решетке на эффективность введения донорных центров в кислородсодержащем Si // ФТП. 2006. Т. 40. № 2. С. 129–132.
7. Monakhov E. V., Ulyashin A., Alfieri G., Kuznetsov A. Yu., Avset B. S., Svensson B. G. Divacancy annealing in Si: Influence of hydrogen // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 153202 (4).
8. Coutinho J., Torres V. J. B., Jones R., Öberg S., Briddon P. R. Electronic structure of divacancy-hydrogen complexes in silicon // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15. P. S2809–S2814.
9. Sachse J. U., Weber J., Lemke H. Deep-level transient spectroscopy of Pd-H-complexes in silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 1924–1934.
10. Александров О. В., Захарьин А. О., Соболев Н. А., Николаев Ю. А. Влияние электрически неактивных примесей на образование донорных центров в слоях Si, имплантированных эрбием // ФТП. 2000. Т. 34. № 5. С. 526–529.
11. Воронков В. В., Воронкова Г. И., Батунина А. В., Головина В. Н., Арапкина Л. В., Тюрина Н. Б., Гуляева А. С., Мильвидский М. Г. Мелкие термодоноры в монокристаллах кремния, легированных азотом // ФТТ. 2002. Т. 44. № 4. С. 700–704.
12. Меженный М. В., Мильвидский М. Г., Резник В. Я. Особенности генерации и движения дислокаций в монокристаллах Si, легированных азотом // ФТТ. 2002. Т. 44. № 7. С. 1224–1229.
13. Воронков В. В., Батунина А. В., Воронкова Г. И., Мильвидский М. Г. Генерация мелких азотно-кислородных доноров как метод исследования диффузии азота в кремнии // ФТТ. 2004. Т. 46. № 7. С. 1174–1179.
14. Kageshima H., Taguchi A., Wada K. Theoretical investigation of nitrogen-doping effect on vacancy aggregation processes in Si // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 25. P. 3718–3720.
15. Sawada H., Kawakami K. First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 1851–1858.
16. Jones R., Hahn I., Goss J. P., Briddon P. R., Öberg S. Structure and Electronic Properties of Nitrogen Defects in Silicon // Solid State Phenomena. 2004. Vols. 95–96. P. 93–98.
17. Voronkova G. I., Batunina A. V., Moiraghi L., Voronkov V. V., Falster R., Milvidski M. G. Deep level generation in nitrogen-doped float-zoned silicon // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2006. Vol. 253. P. 217–221.
18. Jung W., Misiuk A., Yang D. Effect of high pressure annealing on electrical properties of nitrogen and germanium doped silicon // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2006. Vol. 253. P. 214–216.
19. Wagner H. E., Alt H. Ch., Ammon W. v., Bittersberger F., Huber A., Koester L. N-O related shallow donors in silicon: Stoichiometry investigations // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 152102 (3).
20. Fujita N., Jones R., Öberg S., Briddon P. R. First-principles study on the local vibrational modes of nitrogen-oxygen defects in silicon // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vols. 401–402. P. 159–162.
21. Alt H. Ch., Wagner H. E., Ammon W. v., Bittersberger F., Huber A., Koester L. Chemical composition of nitrogen-oxygen shallow donor complexes in silicon // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vols. 401–402. P. 130–133.
22. Заводинский В. Г., Гниденко А. А., Мисюк А., Бак-Мисюк Я. Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии // ФТП. 2004. Т. 38. № 11. С. 1281–1284.
23. Войтович В. В. Вплив ізовалентної домішки свинцю на термічне та радіаційне дефектоутворення в кремнії. Автореф. канд. дис. Київ, 2005. 20 с.
24. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках (под ред. П. И. Баранского). Київ: Наукова думка, 1977. 270 с.

25. Баранский П. И. Нетрадиционные механизмы пьезосопротивления в одноосно деформированных многодолинных полупроводниках // Неорг. матер. 1997. Т. 33, № 2. С. 147–152.
26. Пагава Т. А. Влияние температуры облучения на эффективность введения мультывакансионных дефектов в кристаллах n-Si // ФТП. 2006. Т. 40. № 8. С. 919–921.
27. Lavrov E. V., Fanciulli M., Kaukonen M., Jones R., Briddon P. R. Carbontin defects in silicon // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 125212 (5).
28. Долголенко А. П., Гайдар Г. П., Варенцов М. Д., Литовченко П. Г. Влияние примеси германия на радиационную стойкость кремния с высокой концентрацией кислорода // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (92). С. 28–36.
29. Коршунов Ф. П., Марченко И. Г., Жданович Н. Е. Обусловленные электронным облучением изменения электрических характеристик структур с р-п переходами на тянутом кремнии, прошедших предварительную термообработку при температуре $400 \div 550$ °С // Актуальные проблемы ФТТ. С. 52–55. (В сб.: Докл. Международ. конф. 23–26 октября 2007 г. Минск: Изд. БГУ, 2007. Т. 2. 444 с.).
30. Dolgolenko A. P., Varentsov M. D., Gaidar G. P., Litovchenko P. G. Dependence of the defect introduction rate on the dose of irradiation of p Si by fast-pile neutrons // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2007. Vol. 10. № 4. P. 9–14.
31. Yang D. R., Wang H. J., Yu X., Ma X. Y., Que D. L. Thermal Stability of Oxygen Precipitates in Nitrogen-Doped Czochralski silicon // Solid State Phenomena. 2004. Vols. 95–96. P. 111–116.
32. Karoui F. S., Karoui A., Rozgonyi G. A., Hourai M., Sueoka K. Characterization of Nucleation Sites in Nitrogen Doped Czochralski Silicon by Density Functional Theory and Molecular Mechanics// Solid State Phenomena. 2004. Vols. 95–96. P. 99–104.
33. Peaker A. R., Markevich V. P., Auret F. D., Dobaczewski L., Abrosimov N. The vacancy-donor pair in unstrained Si, Ge and SiGe alloys // J. of Phys. Condensed Matter. 2005. Vol. 17. N 22. P. S2293–S2302.
34. Matsuura H., Uchida Y., Nagai N., Hisamatsu T., Aburaya T., Matsuda S. Temperature dependence of electron concentration in type-converted silicon by $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻² fluence irradiation of 1 MeV electrons // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 15. P. 2092–2094.
35. Simoen E., Claeys C., Neimash V. B., Kraitchinskii A., Krasko N., Puzenko O., Blondeel A., Clauws P. Deep levels in high-energy proton-irradiated tin-doped n-type Cz-Si // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 20. P. 2838–2840.
36. Larsen A. N., Goubet J. J., Mejlholm P., Sherman Christensen J., Fanciulli M., Gunnlaugsson H. P., Weyer G., Petersen J. W., Resende A., Kaukonen M., Jones R., Öberg S., Briddon P. R., Svensson B. G., Lindström J. L., Dannefaer S. Tin-vacancy acceptor levels in electron irradiated n-type silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 4535–4544.
37. Makarenko L. F. Re-evaluation of energy levels of oxygen-vacancy complex in n-type silicon crystals: I. Weak compensation // Semicond. Sci. and Technol. 2001. Vol. 16. N 7. P. 619–630.
38. Мурин Л. И., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Dobaczewski L. Бистабильность и электрическая активность комплекса вакансия–два атома кислорода в Si // ФТП. 2006. Т. 40. № 11. С. 1316–1320.
39. Бадылевич М. В., Блохин И. В., Головин Ю. И., Дмитриевский А. А., Карцев С. В., Сучкова Н. Ю., Голотаев М. Ю. Немонотонные изменения концентрации радиационных дефектов донорного и акцепторного типов в Si, индуцируемые потоками β-частиц малой интенсивности // ФТП. 2006. Т. 40. № 12. С. 1409–1411.
40. Пагава Т. А. Особенности отжига радиационных дефектов в облученных кристаллах p-Si // ФТП. 2007. Т. 41. № 6. С. 651–653.
41. Коршунов Ф. П., Богатырев Ю. В., Мурин Л. И., Маркевич В. П., Ластовский С. Б. Радиационные дефекты с глубокими уровнями в кремниевых р-п-структурах, облученных быстрыми электронами при $340 \div 770$ К // Актуальные проблемы ФТТ. С. 56–58. (В сб.: Докл. Международ. конф. 23–26 октября 2007 г. Минск: Изд. БГУ, 2007. Т. 2. 444 с.).
42. Белова О. В., Шабанов В. Н., Касаткин А. Л., Кузнецов О. А., Яблонский А. Н., Кузнецов М. В., Кузнецов В. П., Корнаухов А. В., Андреев Б. А., Красильник З. Ф. Электрофизические свойства слоев Si<Er>/Si, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // ФТП. 2008. Т. 42. № 2. С. 136–140.
43. Vines L., Monakhov E. V., Kusnetsov A. Yu., Kozłowski R., Kaminski P., Svensson B. G. Formation and origin of dominating electron trap in irradiated p-type Si // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. N 8. P. 085205 (7).
44. Boninelli S., Mirabella S., Bruno E., Priolo F., Cristiano F., Claverie A., De Salvador D., Bisognin G., Napolitani E. Evolution of born-interstitial clusters in crystalline Si studied by transmission electron microscopy // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. N 3. P. 031905 (3).

45. *Bleka J. H., Pintilie I., Monakhov E. V., Avset B. S., Svensson B. G.* Rapid annealing of the vacancy-oxygen center and the divacancy center by diffusing hydrogen in silicon // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. N 7. P. 073206 (4).
46. *Kimerling L. C., Blood P., Gibson W. M.* Defect states in proton-bombarded silicon at $T < 300$ K // *Proc. Conf. "Defects and Radiation Effects in Semiconductors"*. 1978. Ser. No. 46. Bristol-London, Inst. of Phys., 1979. P. 273-280.
47. *Waite T. R.* Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 107. N 2. P. 463-470.
48. *Гайдар Г. П., Долголенко А. П., Литовченко П. Г.* Термічний відпал радіаційних дефектів в n-Si / *Український фізичний журнал.* 2008. Т. 53. N 7. С. 691-696.

Поступила 02.07.10

Summary

The particularities of size and structure of nanoobjects leads to set of specific properties. So, the developed surface determines the increased chemical reactivity; the high level of discontinuity results in lack of lattice constant and disturbance translation symmetry; the size of intrinsic variations of potential on distance, which may be commensurable with inter-atomic distances, prejudices the appropriateness of effective mass method; etc. The presence of huge mechanical stresses and difference of thermal expansion coefficients can stimulates the structure degradation processes under change of temperature conditions. The preventive measures to decrease the rate of degradation processes in the nanostructures will be discussed.

АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $ZnIn_2S_4$ и $ZnIn_2S_4:Cu$

*Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, shemyakova@yahoo.com*

Введение

Широкозонное тройное соединение $ZnIn_2S_4$ кристаллизуется в слоистой гексагонально-ромбоэдрической структуре, относящейся к пространственной группе $R3m$ [1, 2]. Материал перспективен для применения в оптоэлектронике. На его основе созданы датчики УФ излучения, электрохимические солнечные ячейки и другие приборы [3, 4]. Недавно описаны рекомбинационные свойства монокристаллов $ZnIn_2S_4$, активированных медью большой концентрации [5]. Показано, что примеси меди существенно повышают эффективность излучения в красной области спектра по аналогии с $ZnSe:Cu$ [6]. Основные оптические свойства специально нелегированных пластинок были изучены и описаны ранее и обобщены в [2]. Слоистая структура и полярность многослойных пакетов должны привести к зависимости физических характеристик материала от кристаллографических направлений. Исходя из этого, можно ожидать ярко выраженную анизотропию физических свойств.

Судя по публикациям, изучение оптической анизотропии привлекает особое внимание ученых. Обзор недавних исследований оптической анизотропии в гетероструктурах с квантовыми ямами, проволоками и точками на основе полупроводников с кубической структурой $ZnSe/BeTe$ приведен в [7]. Также известно, что в слоистых полупроводниках, например в $GaSe$, люминесцентные свойства сильно зависят от структурного разупорядочения слоев решетки [8]. В частности, предполагается, что три полосы в спектре фотолюминесценции $GaSe$ могут быть связаны с тремя кристаллическими модификациями этого материала [9].

Вышеизложенное указывает на актуальность исследования анизотропии оптического пропускания и фотолюминесценции (ФЛ) в монокристаллах $ZnIn_2S_4$ с полиморфной структурой. В связи с этим в настоящем сообщении описаны результаты изучения упомянутых спектров специально нелегированных и активированных медью монокристаллов $ZnIn_2S_4$.

Получение образцов и эксперимент

Нелегированные и легированные медью монокристаллы $ZnIn_2S_4$ вырастили методом химических транспортных реакций с применением йода в качестве переносчика. В исходной загрузке использовали химические элементы марки ОСЧ и вводили сверхстехиометрическую медь из расчета 1,6 ат.%. Технологические режимы были подобраны ранее и обобщены в монографии [2]. Полученные легированные образцы представляли собой пластинки с зеркальной поверхностью более темного цвета по сравнению со специально нелегированными.

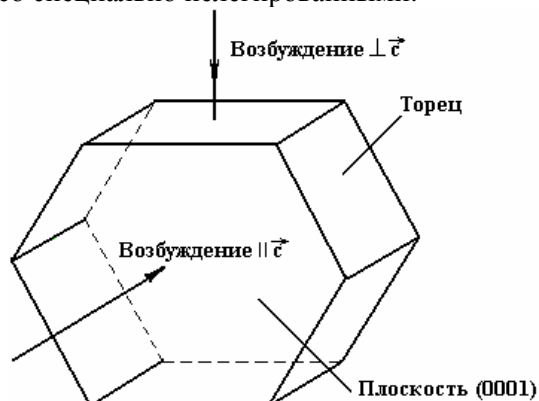


Рис. 1. Геометрия опыта по измерению спектров излучения $ZnIn_2S_4$

Спектры фотолюминесценции исследовали при возбуждении образцов монохроматическим пучком азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337,1$ нм). Излучение монокристаллов измеряли с помощью многоканального анализатора ОВА-284 при температуре $20^\circ C$. Спектральное разрешение регистрирующе-

щей установки составляет 21 нм. Подробнее методика описана в [10]. В отличие от [5] в данной работе возбуждение осуществляли с грани (0001) или с торца, как схематически показано на рис. 1. Ось С монокристалла перпендикулярна грани (0001). Измерения проводили на пластинках разной толщины (40, 100 и 150 мкм) при комнатной температуре. Измерения спектров оптического пропускания T осуществляли на этой же установке с применением пленочного поляризатора, расположенного до или после образца.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены спектры ФЛ специально нелегированных образцов $ZnIn_2S_4$ при комнатной температуре. Они содержат по одной широкой полосе при возбуждении ($\lambda = 337,1$ нм) торца и грани (0001) с максимумами 668 (кривая 1) и 682 нм (кривая 2) соответственно. Полуширина полосы, измеренной при возбуждении с торца, $\Delta h\nu = 0,4$ эВ. Анизотропное смещение (АС) $\Delta\lambda = 14$ нм. По данным рентгенолюминесценции с грани [11] спектр содержит максимум при 775 нм с $\Delta h\nu = 0,46$ эВ и плато при 710 нм.

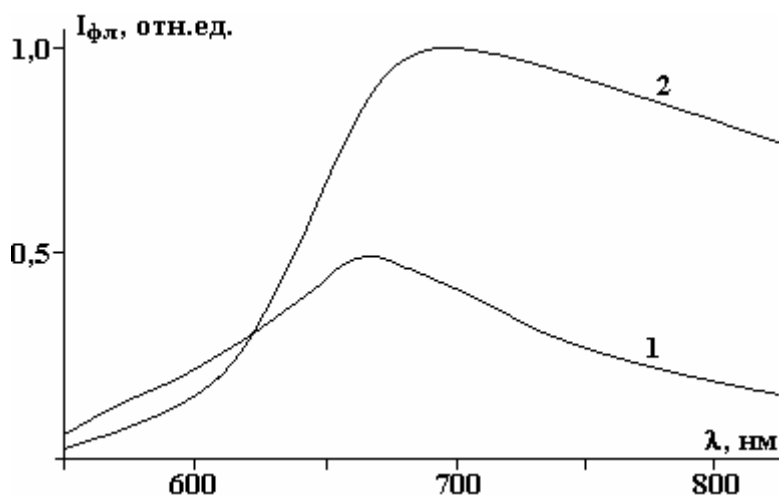


Рис. 2. Спектры излучения монокристаллов $ZnIn_2S_4$ при комнатной температуре: 1 – возбуждение с торца, 2 – возбуждение с грани (0001); толщина образца $d = 100$ мкм

На рис. 3 показаны типичные спектральные характеристики ФЛ в монокристаллах $ZnIn_2S_4$, легированных медью. При комнатной температуре они содержат по одной широкой полосе с максимумом 673,9 нм при возбуждении с торца и с максимумом 682,6 нм при возбуждении с грани (0001). Анизотропное смещение $\Delta\lambda$ составляло 8,7 нм. В обоих случаях $\Delta h\nu = 0,4$ эВ.

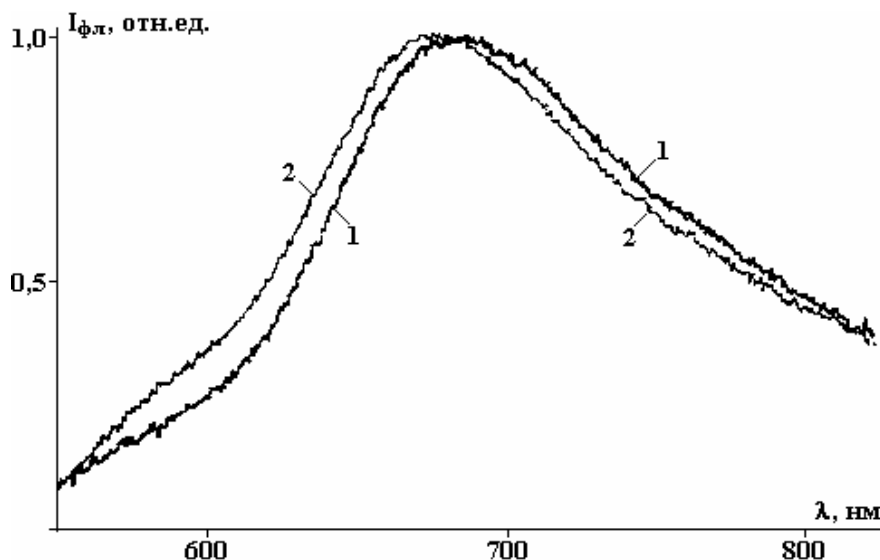


Рис. 3. Спектры ФЛ кристаллов $ZnIn_2S_4:Cu$ при комнатной температуре: 1 – возбуждение с торца, 2 – возбуждение с грани (0001). Толщина образца $d = 150$ мкм

На рис. 4 приведены спектры ФЛ тонкого образца. Они содержат по одной широкой полосе с максимумами 677,6 и 691,4 нм при возбуждении с торца и грани (0001) соответственно. Анизотропный сдвиг $\Delta\lambda$ составлял 13,8 нм; $\Delta h\nu$ находится в интервале 0,36–0,40 эВ в обоих случаях (рис. 5). Излучение, как было показано ранее [5], связано с донорно-акцепторной рекомбинацией. Роль доноров играют экспоненциально распределенные ловушки вблизи зоны проводимости.

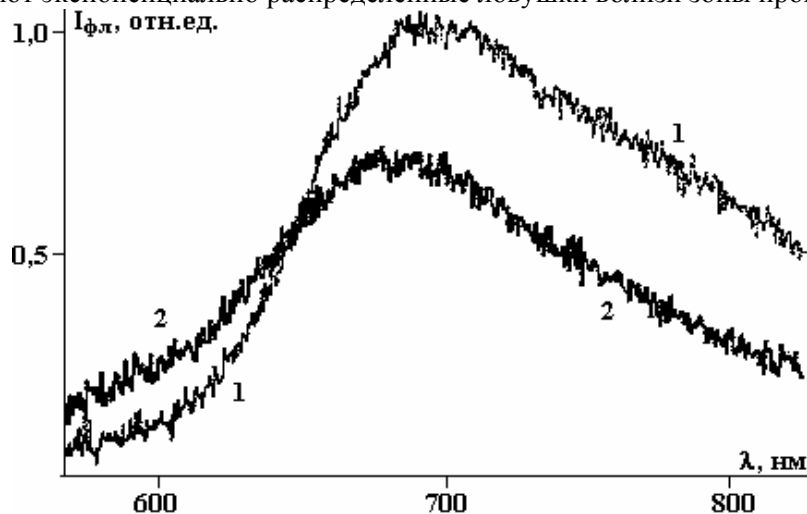


Рис. 4. Спектры ФЛ кристаллов $ZnIn_2S_4:Cu$ при комнатной температуре: 1 – возбуждение с торца, 2 – возбуждение с грани (0001). Толщина образца $d = 40$ мкм

Об этом свидетельствует широкополосность спектров ФЛ во всех случаях (см. [5], модель на рис. 5, переход 5). Нами показано, что в однокристаллическом соединении $ZnGa_2O_4$, активированном Mn и Yb [12], излучение усиливается при легировании и проявляется в виде узких пиков. ФЛ вызвана внутрицентровыми переходами. Отличие от $ZnIn_2S_4$, видимо, обусловлено тем, что материал получали керамическим способом, его шпинельной структурой и легированием другими примесями.

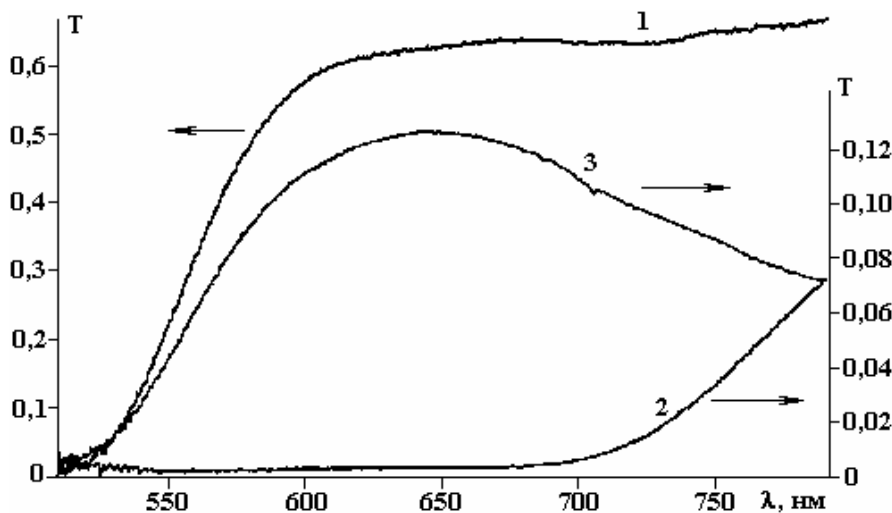


Рис. 5. Спектры оптического пропускания монокристаллов $ZnIn_2S_4:Cu$ в естественном (1) и поляризованном свете: 2 – поляризатор перед образцом, 3 – поляризатор после образца. Толщина образца $d = 150$ мкм

Как видно, в монокристаллах $ZnIn_2S_4$ проявляется существенный эффект анизотропии ФЛ. Как показано в [13], используя легирование (например, Ni), можно сдвигать спектр ФЛ и изменять его интенсивность. Наш технологический метод позволяет выращивать кристаллы с чередованием трех- и однопакетных политипов [2]. Изменение легирования и технологических параметров также позволяет управлять анизотропным сдвигом, что дает основание надеяться на практические применения. Есть и другие возможности сдвигать спектр ФЛ, поскольку известно целое семейство соединений со слоистой структурой, также обладающих политипизмом и интенсивной ФЛ. В частности,

это такие соединения, как $Zn_2In_2S_5$, $Zn_3In_2S_6$ и $Zn_5In_2S_8$ [2, 14]. Высокая степень оптической анизотропии, вызванная гофрированной гетерограницей, играет решающую роль при создании вертикальных лазеров со стабильной поляризацией излучения и других приборов [15].

На рис. 5 представлены спектры оптического пропускания (T) пластинки $ZnIn_2S_4:Cu$ толщиной $d = 150$ мкм. Кривая 1 – это обычная кривая пропускания, на которой наблюдается резкий край роста сигнала от 450 нм с достижением $\sim 60\%$ в области более 600 нм. Для кривой 2 повышение пропускания начинается при 700 нм и происходит до 800 нм. У кривой 3 начало роста – при 500 нм, и в области 625 нм она достигает максимума, после чего медленно падает до 800 нм. В соответствии с данными оптического поглощения в естественном свете [2] для специально нелегированных образцов в области 445–570 нм (при комнатной температуре) коэффициент поглощения α экспоненциально зависит от энергии квантов $h\nu$. В этой части спектра и происходит рост оптического пропускания. Как видно из рис. 5, поляризация существенно изменяет эффект, что вызвано анизотропией. Так, следует учесть, что введение примеси меди несколько сдвигает спектр поглощения в длинноволновую область.

В работе [16] приведены результаты измерения проводимости вдоль ($\sigma_{||C}$) и перпендикулярно оси C и ее температурная зависимость в монокристаллах трехпакетного политипа $ZnIn_2S_4$. Обнаружена существенная анизотропия $\sigma_{||C} / \sigma_{\perp C} = 10^3$ при 300 К. При $T = 50$ К это соотношение составляет 10^4 . Одна из возможных интерпретаций анизотропии связана с составом дефектов, что подтверждается результатами их исследования с помощью электронного микроскопа. Мы также разделяем эту точку зрения.

В случае $ZnIn_2S_4$ резкая анизотропия вызвана сильными ковалентными связями атомов в пределах слоев и слабыми ван-дер-ваальсовыми между слоями. Об этом свидетельствует и анизотропия электрических свойств в интеркалированном магнием $InSe$ с аналогичной слоистой кристаллической структурой [17].

Недавно опубликованы результаты исследования анизотропии фотопроводимости и ФЛ монокристаллических образцов специально нелегированного и активированного Cu соединения $ZnIn_2S_4$ [18]. Показано, что поляризация изменяет и механизм рекомбинации носителей.

Отметим, что соединение $ZnIn_2S_4$ обладает интенсивной фото-, катодо- и рентгенолюминесценцией, которые подробно изучены при возбуждении одной грани [5, 11]. Анизотропия оптического пропускания и фотолуминесценции в этом материале измерены впервые. На его основе простым способом получена многослойная структура ZnO/In_2O_3 , состоящая из чередующихся ультратонких слоев ZnO (0001) и In_2O_3 (111) [19]. Уменьшив время или температуру технологического цикла, получили композит $ZnO/In_2O_3 - ZnIn_2S_4$ [20]. Недавно [21] в однотипном соединении $CdGa_2S_4:Eu$ исследована ФЛ и определены энергии активации, глубины залегания ловушек и время жизни возбужденного состояния.

Заключение

Впервые показано наличие существенной анизотропии оптического пропускания и ФЛ монокристаллических пластинок $ZnIn_2S_4$, как нелегированных, так и легированных медью. Обнаруженные особенности спектров обусловлены экспоненциальным ростом коэффициента поглощения и оптическими переходами с участием донорных и акцепторных уровней. Выявлена возможность смещать спектр ФЛ в определенном интервале длин волн и изменять его интенсивность путем легирования или изменения режимов роста; при этом происходит чередование трех- и однопакетных политипов в кристалле. Эти факторы дают основание к практическому применению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доница Ф.Г., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Куоссе Г.А., Мустя И.Б. Кристаллическая структура двухпакетного политипа $ZnIn_2S_4(II)$ // Кристаллография. 1972. **17**. 13. С. 663–667.
2. Доница Ф.Г., Житарь В.Ф., Радауцан С.И. Полупроводники системы $ZnS - In_2S_3$. Кишинев: Штиинца, 1980.
3. Arama E., Ababii I., Zhitar V., Shemyakova T. UV-Detectors based on $Zn_xIn_2S_{3+x}$ and related compounds // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2003, Sinaia, Romania, vol. 1, 2003, pp. 147–151.
4. Tsiuleanu I., Simashkevich A., Sprincean A. Formation of double electric layer at $Zn_mIn_2S_{m+3}$ ($m = 1, 2, 3$) – H_2O (S^2-/S^{2-}_2) interface // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2001, Sinaia, Romania, vol. 2, 2001, pp. 315–319.

5. Zhitar V., Pavlenko V., Arama E., Shemyakova T. Recombination properties of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Cu}$ single crystals // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2008, Sinaia, Romania, vol. 2, 2008, pp. 241–244.
6. Болбошенко В.З., Иванова Г.Н., Калмыкова И. и др. Влияние меди на спектры излучения кристаллов ZnSe // ФТП. 1990. **24**. С. 1929–1933.
7. Kochereshko V.P., Platonov A.V., Gurevich A.S. Optical anisotropy of cubic crystals, from bulk to quantum dots // J. Lumin., 2007, **125**, 1-2, pp. 33–146.
8. Capozzi V., Montagna M. Optical spectroscopy of extrinsic recombinations in gallium selenide // Phys. Rev. B, 1989, **40**, pp. 3182–3190.
9. Fan Y., Schittkowski T., Bauer M. et al. Confocal photoluminescence studies on GaSe single crystals // J. Lumin., 2002, **98**, pp. 7–13.
10. Днепровский В.С., Добында И.И., Жуков Е.А., Санталов А.Н. Замедление релаксации по уровням энергии размерного квантования в квантовых точках CdSe/ZnS с ростом числа возбужденных носителей // ФТТ. 2007. **43**. 4. С. 741–744.
11. Machuga A., Radu R., Pinteau V. et al. X-ray luminescence in ZnIn_2S_4 , CdGa_2S_4 and $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2007, Sinaia, Romania, vol. 2, 2007, pp. 377–380.
12. Житарь В.Ф., Мунтян С.П., Павленко В.И. Фотолюминесценция ZnGa_2O_4 , активированного Mn, Yb, Sm, Tb // Неорг. мат. 2009. **45**. 3. С. 320–323.
13. Житарь В.Ф., Мачуга А.И., Арама Е.Д. Оптическое поглощение и фотопроводимость монокристаллов $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Ni}$ // Неорг. мат., 2002. **38**. С. 662–664.
14. Мачуга А., Житарь В., Мунтян С.П., Арама Е.Д. Выращивание монокристаллов $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{S}_8$ и их катодолюминесценция // Неорг. мат. 2000. **36**. С. 1418–1420.
15. Ledentsov N.N., Litvinov D., Gerthsen D. et al. Quantum wires and quantum dots on corrugated (311) surfaces: potential applications in optoelectronics // Proc. SPIE, vol. 4656, 2002, pp. 33–42.
16. Anagnostopoulos A.N., Manolikas C., Papadopoulos D., Spyridelis J. Composition faults in $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})$ layered crystals and their influence on the anisotropic conductivity of this compound, phys. stat. sol. (a), 1982, **72**, 2, pp. 731–736.
17. Ковалюк З., Кушир О., Минтянский И. Электрические свойства InSe , интеркалированного магнием // Неорг. мат. 2009. **45**. 8. С. 913–917.
18. Житарь В. Ф., Павленко В.И. Анизотропия фотопроводимости и люминесценции монокристаллов ZnIn_2S_4 и $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Cu}$ // Неорг. мат. 2010. **46**. 1. С. 1–4.
19. Володина Г., Житарь В., Мунтян С. и др. Ориентационные соотношения в структуре $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$ // Неорг. мат. 2007. **43**. 7. С. 814–818.
20. Ursaki V., Tiginyanu I., Burlaku A. et al. Luminescence properties of a $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ composite, phys. stat. sol. (c), 2006, **3**, 8, pp. 2754–2757.
21. Тагиев Б.Г., Абушев С.А., Тагиев О.Б. Люминесценция кристаллов $\text{CaGa}_2\text{Se}_4\text{:Eu}$ // Журнал прикл. спектр. 2009. **76**. С. 112–116.

Поступила 27.07.10

Summary

Significant anisotropy of optical transmission associated with exponential increasing of the absorption coefficient and anisotropy of photoluminescence were found in ZnIn_2S_4 and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Cu}$ single crystals. It was shown that the peculiarities of the investigated photoluminescence spectra are associated with optical transitions involving donor and acceptor levels. The possibility was found to control the spectra shape and intensity using doping and variation of technological parameters that allows to prepare ZnIn_2S_4 single crystals with alternation of three and one packet polytypes.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

*Днепропетровский национальный университет,
пер. Научный, 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина, naza@ua.fm*

Существующая технология изготовления стеклопластиковых изделий включает отверждение сформированной конструкции в термокамерах конвективного нагрева. При применении фенолоформальдегидных связующих для удаления летучих веществ, выделившихся в процессе поликонденсации, используют вакуумно-отсасывающие системы, а требуемую плотность материала получают за счет проведения отверждения под давлением. Тепловой поток при конвективном нагреве идет от внешних слоев к внутренним. Это затрудняет удаление летучих веществ из внутренних слоев и может привести к ухудшению монолитности изделий. Для исключения возникновения термических напряжений и обеспечения монолитности стеклопластика применяют продолжительные режимы термохимического отверждения (ТХО), что удлиняет цикл изготовления конструкции.

Актуальной проблемой при создании стеклопластиковых изделий является интенсификация технологического процесса за счет сокращения времени отверждения при улучшении показателей качества материала, обеспечиваемых существующей технологией. Одним из перспективных направлений поиска эффективных технологий является применение энергии ускоренных электронов. Радиационное отверждение (РО) отличается от ТХО высокой скоростью, простотой управления и контроля, возможностью снижения энергетических затрат.

Исследования проводили на образцах стеклотекстолита на основе кремнеземной ткани КТ-11 и бакелитового лака ЛБС-4. Радиационное отверждение плоских образцов препрега осуществляли на серийном ускорителе электронов ЭлТ-1,5. Образцы, помещенные на транспортер, последовательно попадали в зону выпускного окна ускорителя и облучались параллельным пучком электронов. Параметры процесса облучения выбирали с учетом положительного опыта применения ускоренных электронов в технологии изготовления стеклопластиков на основе термореактивных связующих полимеризационного типа [1, 2]. При исследованиях применяли следующие режимы РО:

– энергия электронов, МэВ	1,0
– мощность дозы изучения, Мрад/с	2,33
– поглощенная доза, Мрад	40; 60; 80
– ток пучка, мА	7

Предварительное формирование образцов стеклотекстолита, имеющих форму прямоугольных плит размером 200x200x3,5 мм, проводили в пресс-форме при давлении 0,5–1,5 МПа. Сформированные заготовки термостатировали при температуре 353±2 К в течение 0,5 ч. После подъема температуры давление повышали до 0,8–1,0 МПа. Часть образцов подвергали последующей термообработке (ПТО) в течение 1–1,5 ч при температурах 373 и 393 К с целью комбинирования метода ТХО в печах с радиационной дополимеризацией [3]. Заготовки охлаждались до комнатной температуры вместе со свободным остыванием печи. Для оценки адгезионной прочности между слоями стеклотекстолита изготавливали образцы для определения сдвиговой межслоевой деформации, представляющие собой наложенные "внахлест" полоски препрега размером 120x20 мм с перекрытием 25 мм (толщина покрытия – 0,5 мм). Время облучения образцов толщиной 3,5 мм составляло 108 с, образцы толщиной 0,5 мм выдерживали в зоне облучения в течение 60 с. Для сравнительных испытаний изготавливали контрольные образцы, ТХО которых проводили по режиму, включающему подъем температуры до 353 К в течение 2 ч, плавный переход температур от 353 до 433 К в течение 4 ч, выдержку при 433 К в течение 1 ч и последующее свободное охлаждение в печи.

При исследованиях определяли разрывную нагрузку при растяжении, степень поликонденсации и характеристики термостойкости стеклопластика при нагреве. Разрывные усилия, характеризующие полноту отверждения связующего, определяли методом экстрагирования растворимой фракции, а термические процессы, происходящие при нагреве стеклопластика, изучали дериватографическим методом.

Результаты прочностных испытаний показали, что уменьшение дозы облучения РО до 40 Мрад приводит к снижению разрывной прочности, а ПТО способствует увеличению разрывных усилий по сравнению с РО при дозе 80 Мрад. Предварительная термообработка препрега при температуре 393 К в течение 1,5 ч повышает межслоевую прочность радиационно отвержденного стеклопластика, обеспечивая значения усилий разрыва, близкие к значениям разрывной прочности образцов, изготовленных методом ТХО. ПТО приводит к частичному отверждению связующего, степень поликонденсации которого определяется термовременным режимом, а последующее облучение потоком ускоренных электронов способствует практически полному отверждению. В образцах, изготовленных с применением комбинированного отверждения (ПТО + РО), степень поликонденсации связующего в стеклопластике составила 97,2–98,5%. Данные дериватографического анализа показали, что значения термостойкости образцов стеклотекстолита, изготовленных как с применением ПТО + РО, так и термоотвержденных, примерно одинаковы.

В результате экспериментальных исследований установлено, что комбинированное терморadiационное отверждение по схеме ПТО + РО сокращает длительность процесса примерно в 4 раза, обеспечивая сохранение прочностных показателей, термостойкости и степени отверждения стеклопластика.

Проведенные исследования позволяют предложить технологию изготовления тонкостенных стеклопластиковых конструкций, формируемых методом намотки, включающую ПТО намотанного до необходимой толщины изделия и последующее радиационное доотверждение вращающейся конструкции потоком ускоренных электронов. Для повышения эффективности процесса отверждения в схеме терморadiационного отверждения целесообразна замена операции ПТО в печах послойно последовательным отверждением ИК нагревом. Реализация предлагаемой технологии будет способствовать значительному сокращению цикла изготовления изделий из стеклопластиков на основе фенолформальдегидных связующих.

ЛИТЕРАТУРА

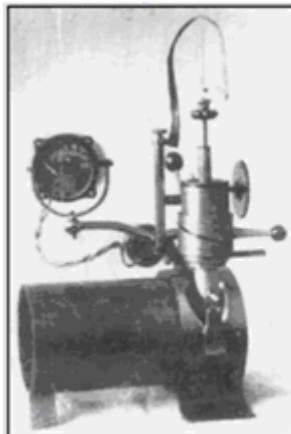
1. *Омельченко С. И., Шлапацкая В. В.* Адгезия связующих к стекловолоконным наполнителям при радиационном отверждении и пластические массы. 1980. № 8.
2. *Цаплин А. И., Бочкарев С. В.* Нестационарное температурное поле вращающегося стеклопластикового цилиндра, облучаемого параллельным пучком электронов // *Механика композитных материалов.* 1980. № 5.
3. *Калинчев В.А., Макаров М.С.* Намотанные стеклопластики. М.: Химия, 1986. 286 с.

Поступила 02.06.10

Summary

The questions of intensification technological processes are considered at created flowed plastics of wares by the search of effective technologies from apply energy of speed-up electrons and possibilities of decline power expenses.

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ЛАЗАРЕНКО БОРИСА РОМАНОВИЧА И НАТАЛИИ ИОАСАФОВНЫ – ИЗОБРЕТАТЕЛЕЙ СПОСОБА ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И ДРУГИХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ



Лазаренко Б.Р. в лаборатории. Кадр из фильма 1950 г. Устройство для извлечения сломанного инструмента в корпусах реактивных снарядов "Катюша" (начало 40-х годов). Авторское свидетельство №700010 Лазаренко Н.И. и Лазаренко Б.Р. на изобретение «Способ обработки металлов и других токопроводящих материалов» от 3 апреля 1943 г.

С Борисом Романовичем Лазаренко судьба свела меня 5 марта 1949 года в Московском авиационном технологическом институте (МАТИ)) на научно-технической конференции студентов, посвященной XI съезду ВЛКСМ, на секции электроискровой обработки, руководителем которой являлся лауреат Государственной премии, доцент, кандидат технических наук Б.Р. ЛАЗАРЕНКО. На секции с докладами выступили студенты-дипломники С.П. Милютин, Ф.Г. Заремба, А.А. Табачникова и Г.Я. Бернштейн.

Мне предстоял последний год учёбы в институте – подготовка и защита дипломной работы, тему последней ещё нужно было выбрать. Поэтому эта конференция оказалась весьма кстати.

Лаборатория электроискровой обработки материалов в МАТИ была организована в конце сороковых годов по инициативе Бориса Романовича. Она была оснащена электроискровыми установками различного назначения: для разрезания металлов, прошивки, круглого шлифования и др., которые создавались преимущественно на базе металлорежущих станков (рис. 1). Директором МАТИ в те годы был Михаил Андреевич Попов¹, который активно поддерживал новые методы обработки материалов и создавал все условия для их развития.



Рис. 1. В лаборатории электроискровой обработки материалов МАТИ. 1948 г.

В это же время началась и подготовка первых специалистов в области электроискровой обработки материалов.

На рис. 2 Б.Р. Лазаренко – среди выпускников МАТИ в лаборатории электроискровой обработки материалов.

¹ После его перевода в МВТУ им. Баумана – А.Н. Журавлев Председатель НТО студентов – д.т.н., профессор Александр Иванович Каширин.



Рис. 2. В лаборатории электроискровой обработки материалов МАТИ. Слева направо: Т.И. Макеева, Д.З. Митяшкин, Б.Р. Лазаренко, А.М. Белов, Б.Н. Лямин. 1948 г.



Рис. 3. Электроискровое круглое шлифование магнитных сплавов

Дмитрий Захарович Митяшкин, стоящий рядом с Борисом Романовичем, в апреле 1963 года был удостоен Ленинской премии за разработку новых методов электрохимического изготовления деталей авиационных моторов².

Татьяна Ивановна Макеева стала активным научным сотрудником ЦНИЛ-Электром, Александр Михайлович Белов – начальником электроискровой лаборатории МАТИ, расположенной в те годы на углу Петровки и бульварного кольца (№ 14–16)³. Рядом с ним – выпускник МАТИ Борис Николаевич Лямин, который позже, после передачи ЦНИЛ-Электром в состав Минстанкопрома, был назначен её директором.

5 марта 1949 года (тогда я учился на 5-м курсе (гр. ТМ-5-25) МАТИ) меня заинтересовала секция электроискровой обработки на конференции студентов и доклады студентов-дипломников. С большим вниманием прослушал выступление Б.Р. Лазаренко, который подвел итоги работы секции. Яркое выступление Бориса Романовича произвело неизгладимое впечатление и возникло неукротимое желание приобщиться к тайнам этого новейшего процесса обработки материалов, которому, по утверждению Бориса Романовича, должно принадлежать ближайшее будущее. Этот революционный процесс ломал все представления об обрабатываемости материалов, его перспективы рисовались поистине безграничными. Я твердо решил предстоящую дипломную работу и жизнь посвятить этому замечательному процессу.

Спустя некоторое время при встрече с Борисом Романовичем проблема выбора темы решилась сама собой. Он предложил провести исследование электроискрового шлифования литых магнитных сплавов типа Алнико и Магнико, трудно поддающихся механической обработке, и согласился быть моим руководителем. **Эта встреча с Борисом Романовичем Лазаренко по сути дела определила всю мою последующую жизнь.**

Темой моего дипломного проекта было исследование электроискрового шлифования литых магнитов из сплавов типа ЮНДК. Экспериментальные работы предполагалось проводить в электроискровой лаборатории МАТИ на модернизированном круглошлифовальном станке (см. рис. 1, фотография справа). Но случилось непредвиденное событие. Борис Романович, не получив поддержки у нового руководства института (А.Н. Журавлева) в организации подготовки специалистов высшей квалификации по специальности электроискровая обработка материалов в авиастроении (что должно быть указано в дипломе), был вынужден прекратить сотрудничество с МАТИ, и электроискровую лабораторию по сути дела закрыли. Тема моего дипломного проекта оказалась под вопросом, так как формально моим руководителем Борис Романович уже не мог быть. Деканат предлагал выбрать другую тему, от чего я наотрез отказался. Выход из создавшейся ситуации нашел заведующий кафедрой электротехники профессор Сергей Александрович Сеницын, который формальное руководство моим дипломным проектом взял на себя, а Борис Романович любезно предложил мне провести необходимые экспериментальные работы в одной из лабораторий ЦНИЛ-Электром и быть фактическим руководителем диплома.

² Мы с ним тогда встретились в Кремле на церемонии вручения дипломов лауреатов Ленинской премии.

³ В середине сороковых годов группы старших курсов активно участвовали в ремонте этого здания. Наша группа монтировала леса для ремонта фасада.

ЦНИЛ-Электром была создана 16 июня 1948 года Постановлением Правительства СССР, подписанным И.В. Сталиным, а её руководителем был утвержден Б. Р. Лазаренко. На первых этапах она входила в состав НИИ-627 Министерства электротехнической промышленности СССР⁴.

В связи с этим изучение нового электроискрового способа обработки металлов и исследование электроискрового шлифования литых магнитных сплавов проводились мной в одной из лабораторий ЦНИЛ-Электром (рис. 3).

Здесь уместно сделать небольшое отступление и объяснить мотивы моего поступления в авиационный институт. Я верю в свою судьбу. Она, по-видимому, преопределила, что я навсегда свою жизнь должен связать с электроискровой обработкой материалов.

В 1942 году, когда мы жили в Забайкалье (в 6500 км от Москвы, между Шилкой и Нерчинском), а я учился в восьмом классе Холбонской средней школы, был объявлен прием курсантов в Краснодарское военное авиационное училище среди учеников, успешно заканчивающих начальное образование. А тогда, как и у многих мальчишек, у меня была заветная мечта – стать лётчиком!

Однако при подготовке документов возникло неожиданное препятствие – в медицинской справке утверждалось, что я физически здоров, но страдаю близорукостью. Это рушило все мои мечты.

И только в 1943 году, когда я заканчивал девятый класс Салтыковской средней школы, расположенной под Москвой, некоторые московские институты объявили приём учеников, оканчивающих девятый класс, на подготовительные курсы. Среди них оказался и МАТИ. Вместе с Павлом Снегирёвым мы решили воспользоваться этой возможностью и поступили на эти курсы. И, окончив их, осенью 1944 года были зачислены в МАТИ на факультет ТМ – технологии механической обработки металлов в авиастроении. Таким образом я оказался связанным с авиацией.

Между тем 3 апреля 1943 года в Народный Комиссариат авиационной промышленности СССР Н.И. Лазаренко и Б.Р. Лазаренко подали заявку № 8959/321923 на изобретение. Государственный комитет СССР по внедрению передовой техники в народное хозяйство 31 мая 1947 года внес в Государственный реестр изобретений Союза ССР авторское свидетельство № 70010 на изобретение способа обработки металлов, сплавов и других токопроводящих материалов с использованием искровой формы электрического разряда с приоритетом от 3 апреля 1943 года. Его титульный лист показан на фотографии в начале статьи.

Появление новых методов электроискрового изготовления особо точных деталей

Символично, что Постановлением ГК обороны СССР от 4 июля 1943 г. в целях обеспечения новых разработок и серийного производства радиолокаторов современными высококачественными электровакуумными изделиями был создан электровакуумный институт (НИИ-160) с опытным заводом на площадях завода №747 НКЭП (бывший завод «Радиолампа» в посёлке Фрязино).

За 60 лет он развил СВЧ электронику как новейшую область отечественной электроники, предназначенную для решения задач национальной безопасности в части создания радиоэлектронного вооружения различных видов применений.

Среди прочего в НИИ-160 были разработаны: теоретические основы прецизионной электроискровой обработки; новые методы электроискрового изготовления особо точных деталей, удостоенные в 1963 году Ленинской премии; впервые в мире электроискровые установки для изготовления деталей электродом-проволокой диаметром от 10 мкм до 0,2 мм, включая электроискровые обрабатывающие комплексы с УЧПУ на базе микро-ЭВМ. Создано более 100 моделей, выпущено более 3000 единиц оборудования.

Разработка новых методов электроискрового изготовления особо точных деталей связана с именами Мстислава Михайловича Фёдорова – директора НИИ-160 с 1953 по 1961 г. и Б.Р. Лазаренко – руководителя группы аспирантов института (Б. И. Ставицкого, В.Л. Кравченко, Е.В. Холоднова, К.К. Гуларяна, И. И. Сажина).

Благодаря усилиям М. М. Фёдорова и Б. Р. Лазаренко (рис. 4) на середину 1960–1965 годов приходится этап становления и эффективного развития новейших электроискровых технологий, к сожалению, сопровождавшийся постоянным противодействием недоброжелательных сил.

⁴ В 1953 году ЦНИЛ-Электром была выделена в самостоятельную организацию, а в 1955-м – переведена в систему АН СССР.



Рис. 4. Б.Р. Лазаренко и М.М. Федоров

После поступления в аспирантуру фрязинского НИИ-160 у меня состоялась вторая встреча с М. М. Фёдоровым⁵ – уже директором НИИ-160 (вместе с научным руководителем Б.Р. Лазаренко).

Он заинтересовался направленностью диссертационной работы и первыми результатами исследования возможности применения электроискрового способа в производстве электровакуумных приборов СВЧ (клистронов, ЛОВ и магнетронов миллиметрового диапазона длин волн, а также специальных приемно-усилительных ламп).

Поверив в неисчерпаемость возможностей этого способа, Мстислав Михайлович сделал всё зависящее от него: создал лабораторию электроискровой обработки материалов, выделив для её размещения более 500 м² в новом главном корпусе института, обеспечил необходимой для проведения научно-исследовательских работ аппаратурой и направил в лабораторию инженерно-технические кадры.

Это решение было своевременным и совпало с возникновением в начале 1950-х годов проблемы изготовления особо точных деталей приборов СВЧ.

В начале октября 1959 года директор института М.М. Фёдоров представил достижения лаборатории в разработке электроискровых технологий особо точного изготовления деталей электровакуумных приборов первому заместителю министра радиотехнической промышленности СССР Александру Ивановичу Шокину. Тот с большим вниманием выслушал наш доклад, живо поинтересовался новыми возможностями процесса, высоко оценил полученные результаты, рекомендовал распространить их на предприятиях отрасли и пожелал новых успехов в этой области.

С момента создания лаборатории, преобразованной в Отдел электроискровой обработки материалов, Мстислав Михайлович большое внимание уделял развитию этого нового направления, поверив в неисчерпаемость его возможностей в совершенствовании технологических процессов для изготовления электровакуумных приборов. Было важно, что опытно-производственный участок изготавливал важнейшие детали разрабатываемых приборов (сеток клистронов, замедляющих систем ЛОВ сантиметрового и миллиметрового диапазона, разнообразных катодов из тугоплавких и редкоземельных материалов, магнитов и т. п.) для отделов научной части института. Это позволяло не только оперативно совершенствовать технологию их изготовления, но и создавать новое электроискровое оборудование, подобного в стране и даже в мире ещё не было.

Тесная связь с разработчиками важнейших электронных СВЧ приборов, с одной стороны, стимулировала разработки в области электроискровых технологий, а с другой – открывала неисчерпаемые возможности для создания принципиально новых приборов и усовершенствования ранее созданных. В течение десятилетий до начала 1990-х годов отдел активно работал, находясь на передовых позициях в области электроискровой особо точной обработки материалов.

Еще в 1953 году были начаты попытки применения электроискрового способа для изготовления деталей электровакуумных приборов и технологичного инструмента в ряде отделов института, а также в инструментальном цехе опытного завода.

⁵ *Первая встреча с М.М. Фёдоровым (тогда начальником 5-го ГУ МПСС СССР) состоялась в 1950 году. Я обращался к нему с просьбой дать согласие на перевод в создаваемую на заводе им. Серго Орджоникидзе, на ИГУ, электроискровую лабораторию, чтобы продолжить работу в области электроискрового шлифования магнитных сплавов.*

Рождение электроискрового процесса вырезания проволокой $\varnothing 20\text{--}40$ мкм

В НИИ-160 в начале 1954 года впервые в мире электроискровым способом (с помощью медленно перематывающейся вольфрамовой проволоки диаметром 0,02–0,04 мм) стали прорезать узкие пазы шириной 50–60 мкм в торцах электродов-инструментов для одновременной электроискровой «прошивки» 95–200 квадратных отверстий (0,25x0,25 мм) с перемычками между ними (30 мкм) непосредственно в медных диафрагмах клистронов радиорелейных линий связи (рис. 5).

Вольфрамовой проволокой ВА-3 диаметром 30 мкм можно прорезать пазы шириной 45–60 мкм, а проволокой $\varnothing 40$ мкм – шириной 55–70 мкм. Более широкие пазы прорезались за два прохода со смещением проволоки на соответствующую величину.

С этой целью впервые в мире была создана экспериментальная электроискровая установка для изготовления деталей электродом-проволокой диаметром 20–40 мкм (рис. 6).

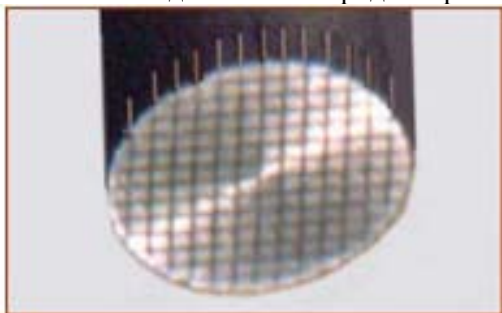


Рис. 5. Электрод $\varnothing 7$ мм, на торце которого прорезано 26 пазов шириной 50 мкм на глубину 2,5 мм



Рис. 6. Первая в мире электроискровая установка с электродом-проволокой $\varnothing 20\text{--}40$ мкм



Рис. 7. Сетка $\varnothing 7$ мм с 152 квадратными отверстиями размером 0,45x0,45 мм и перемычками между ними ≤ 30 мкм, изготовленная в диафрагме клистрона

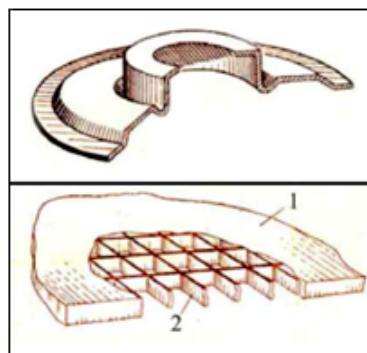


Рис. 8. Диафрагма клистрона с сеткой, изготовленной непосредственно в диафрагме электроискровым методом, и схематическое изображение сетки с высокими перемычками (внизу): 1 – фрагмент диафрагмы, 2 – перемычки сетки

Таким электродом в медной диафрагме клистрона электроискровым способом была «прошита» сетка с 152 квадратными отверстиями размером 0,45x0,45 мм с перемычками между ними до 30 мкм (рис. 7).

Плетеные сетки из вольфрамовой проволоки заменили цельными медными, ширина перемычек последних равна диаметру проволоки (чтобы сохранить прозрачность сеток для электронов), а высота в 5–10 раз больше. Благодаря увеличению сечения перемычек за счет роста их высоты, большей теплопроводности меди, чем вольфрама (примерно в 2 раза), и изготовлению сеток непосредственно в медной диафрагме – в десятки раз увеличивается отвод тепла от сеток (рис. 8). А это в свою очередь неизбежно приводит к значительному повышению долговечности приборов.

Одна работница изготавливала до 6000 сеток в месяц и не менее сотни медных электродов для изготовления сеток. Обычно широко применявшаяся при электроискровой обработке в качестве электродов латунь ЛС-59 при изготовлении деталей электровакуумных приборов не годилась.

К сеткам отражательных клистронов предъявляются очень жесткие требования: допускаяемый разброс ширины перемычек сеток – не более десятой её доли (то есть не должен превышать 0,002 мм)! Шаг расположения перемычек не должен иметь отклонение более 0,005 мм, а шероховатость обработанной поверхности стенок перемычек сеток должна быть $\leq 0,4$ мкм.

Электроискровое изготовление цельных сеток стало возможным благодаря применению специальных электродов-инструментов, обеспечивающих одновременную прошивку всех отверстий сетки. Они представляли собой стержни из меди соответствующего профиля, на торцах которых на глубину 2–2,5 мм (для сеток толщиной несколько десятых долей миллиметра) делались пазы шириной, зависящей от величины перемычек сетки, и с шагом, равным шагу перемычек (обычно 0,2–0,5 мм). Получение таких электродов-инструментов, имеющих узкие пазы на торцах шириной 0,04–0,05 мм с погрешностью не более 0,002 мм и глубиной не менее 2–3 мм, представляло собой определенную техническую проблему.

Ранее не было способов изготовления подобных сеток с сотней квадратных отверстий (размером не более десятых долей миллиметра с перемычками между ними 0,02–0,03 мм) в материалах толщиной не менее 0,1–0,15 мм. Автор подключился к решению этой проблемы, так как возможным способом её решения считал применение электроискровой «прошивки» одновременно всех 100–150 отверстий размером 0,22x0,22 мм электродом-инструментом, на торце которого в двух взаимноперпендикулярных направлениях прорезаны пазы шириной 0,04–0,05 мм на глубину не менее 1,5–2 мм. Для этого изготовили необходимую аппаратуру (на базе биологических микроскопов МБИ) и сборный электрод-инструмент, из пластинок сплава Фени-42 (Fe-Ni) толщиной 20–30 мкм с прокладками между ними из меди, толщина которых меньше отверстия сетки на двойную величину межэлектродного зазора.

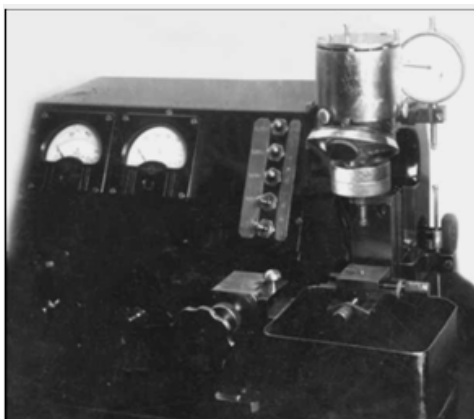


Рис. 9. Первая электроискровая установка ЭПС-2 с блоком питания для изготовления сеток клистронов

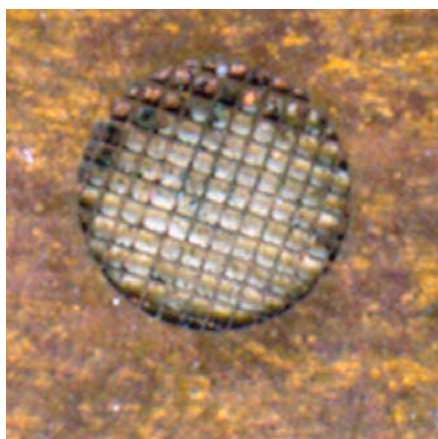


Рис. 10. Сетка \varnothing 3 мм с квадратными отверстиями, «прошитая» в медной пластине толщиной 0,1 мм (из первых проб в среде керосина и без очистки от продуктов эрозии)

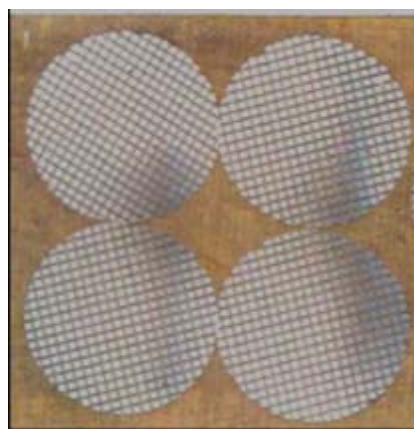


Рис.11. Образцы сеток \varnothing 5 мм, изготовленные в медной пластине толщиной 0,15 мм

С помощью этого электрода предстояло решить проблему прорезания пазов шириной 0,04–0,05 мм на торце электрода. Однако сплав Фени-42 имеет очень большое электрическое сопротивление (почти в 40 раз больше, чем у меди). Одним сборным электродом, используя две его стороны, можно было изготовить только один электрод-инструмент для изготовления сеток из-за большого износа пластин, прорезая пазы на глубину не более 0,5 мм. Попытки применения пластин из других материалов не дали существенно лучших результатов.

В ноябре 1953 года создана первая экспериментальная электроискровая установка ЭПС-2 на базе биологического микроскопа БМИ-1, предназначенная для изготовления сеток клистронов непосредственно в медных диафрагмах с одновременной электроискровой «прошивкой» от десятков до более сотни квадратных отверстий с перемычками 20–30 мкм (рис. 9).

На рис. 10 представлена фотография сетки диаметром 3 мм в медной пластине толщиной 0,1 мм под микроскопом из первых проб. А на рис. 11 – пробные образцы сеток, изготовленные в медной пластине толщиной 0,15 мм. Медный электрод-инструмент (изготовленный электроискровым способом сборным электродом из фольги) подавался на глубину 0,14 мм. Время изготовления сетки – 2,5 мин⁶.

Применение новых электроискровых методов для изготовления магнетронов и амплитронов

Развитие электроискровой прецизионной обработки металлов также стимулировалось за счет интенсивного роста выпуска магнетронов. Способ впервые был применен для изготовления анодных блоков магнетронов миллиметрового диапазона длин волн (лопаточного типа или типа «восходящее солнце») в середине 1950-х годов.

Использовался метод копирования профиля электрода-инструмента и вырезания резонатора проволокой \varnothing 0,03–0,04 мм. При этом наибольший диаметр резонаторов составлял 5–20 мм, высота – 2–5 мм, ширина ламелей – 0,1–0,5 мм. Число резонаторов – 10–80 штук. Время изготовления таких анодных блоков электродом-проволокой на экспериментальной установке без программного управления – 2–6 ч при шероховатости обработанной поверхности $Ra \leq 0,5$ –1,2 мкм. Межелектродной средой на первых порах служил осветительный керосин.

Для решения возникшей проблемы – изготовления анодных блоков электронных СВЧ-приборов М-типа миллиметрового диапазона длин волн – в 1954 году на базе большого инструментального микроскопа БМИ была создана электроискровая координатная установка ЭКУ-1.

На рис. 12 – первая экспериментальная установка для изготовления анодных блоков приборов М-типа миллиметрового диапазона длин волн и созданная несколько позже электроискровая установка ЭКУ-1 с генераторами РС.



Рис. 12. Первая экспериментальная установка для изготовления анодных блоков приборов М-типа миллиметрового диапазона (слева) и установка ЭКУ-1 (справа) с генераторами РС



Рис. 13. Фрагмент 10-резонаторного блока толщиной 4 мм ($D = 6,7$ мм, $d = 5,4$ мм, ламели: ширина – 0,4 мм, длина – 0,82 мм)

Они изготавливались в середине 1950-х годов на базе микроскопа БМИ-1 (с использованием основания микроскопа с измерительным поворотным столом и фермой, а также набора концевых мер 2-го класса). Заготовка блока помещалась в оправку, которая установлена на кронштейне, закрепленном на поворотном столе микроскопа и обеспечивающем поворот стола с точностью до $\pm 3''$. Координатный стол перемещался микрометрическими винтами с микронной точностью.

⁶ Эти фотографии публикуются впервые.

На рис. 13 изображен фрагмент 10-резонаторного анодного блока магнетрона миллиметрового диапазона длин волн толщиной 4 мм, изготовленного на одной из этих установок.

Первый 20-резонаторный анодный блок был изготовлен 9 февраля 1956 года проволокой из вольфрама ВА-3 диаметром 30 мкм (рис. 14,а).

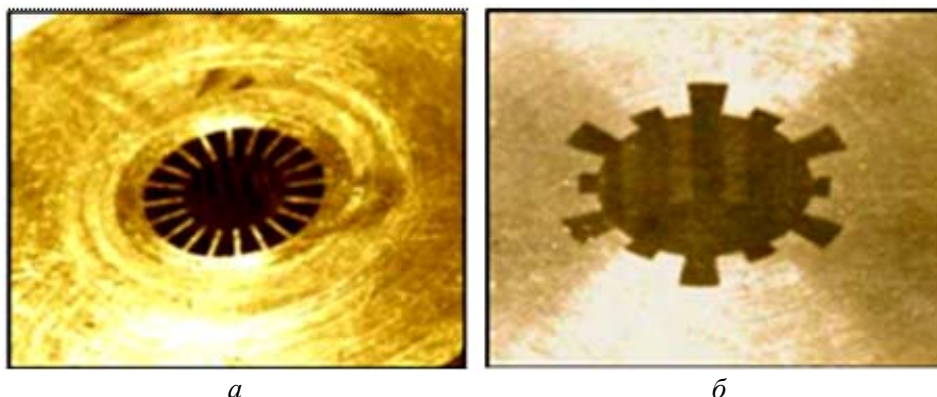


Рис. 14. Примеры миниатюрных анодных блоков магнетронов: 20- (а) и 12-резонаторных (б)

Вскоре, в 1960 году, было образовано Министерство электронной промышленности СССР, а А.И. Шокин назначен министром.

Лаборатория электроискровой обработки материалов НИИ-160 1 декабря 1960 года была преобразована в отдел с лабораториями: технологии (Е.В. Холоднов), источников питания (В.Л. Кравченко), автоматизации (К.К. Гуларян), КБ (Д.К. Дмитров) и опытно-производственными участками – электроискровым и механическим (Ю.А. Шевелев).

В связи с этим отдел электроискровой обработки материалов переместился на новые производственные площади главного корпуса, а в соответствии с приказом министра электронной промышленности СССР стал головным в отрасли в области электроискровой обработки материалов.

Анодные блоки – самые трудоемкие и ответственные детали современных магнетронов и амплитронов. Они изготавливаются преимущественно из бескислородной меди. Иногда их ламели армируются тугоплавкими металлами (вольфрамом или молибденом). Размеры анодных блоков приведены в таблице.

Размеры анодных блоков магнетронов и амплитронов	
Наружный диаметр D , мм	20–120
Высота H , мм	20–135
Внутренний диаметр d , мм	3–35
Число резонаторов, шт.	10–80
Диаметр резонатора D_1 , мм	20–80
Высота ламели резонатора, мм	2–115



Рис. 15. Электроискровой станок А207.19 для изготовления анодных блоков приборов М-типа двумя проволоками и со встроенным тиратронным генератором импульсов



Рис. 16. Электроискровой станок А207.27 для изготовления анодных блоков приборов М-типа двумя проволоками и со встроенным тиратронным генератором импульсов



Рис.17. Установка А207.33 со встроенным тиратронным генератором импульсов

Для изготовления крупногабаритных анодов были созданы специальные установки – А207.19 (рис. 15) с генератором РС, А207.27 (рис. 16) и А207.33 (рис. 17) со встроенными тиратронными генераторами импульсов, обеспечивающими обработку материала в воде.

Техпроцесс изготовления деталей (см. рис. 14) может осуществляться двумя медными проволоками $\varnothing 0,1-0,2$ мм, направление которым задается твердосплавными вставками, закрепленными на скобе 6 (рис. 15).

Проволока с катушек 1 перематывается на катушку 2. Каждая проволока натягивается независимо друг от друга с помощью соответствующих устройств. Величина натяжения обычно выбирается равной 0,6–0,8 от максимального разрывного усилия проволоки.

Заготовка анодного блока устанавливается на поворотном столе 3 и может поворачиваться с помощью серводвигателя 4.

Скорость перематки проволоки регулируется от 0,12 до 1,5 м/мин. Она значительно ниже, по крайней мере, на порядок, чем у появившихся в середине 1960-х годов зарубежных электроискровых вырезных станков.

Важной особенностью способа было то, что для осуществления удивительной технологии не требовалось изготовления какого-либо сложнопрофильного инструмента, так как это делала тончайшая проволока, диаметр которой меньше толщины волоса белокурого человека. И все названные технологические операции выполняли женщины.

К сожалению, эти процессы осуществлялись в среде осветительного керосина, требовали соблюдения определённых условий противопожарной безопасности и отвода газов из зоны обработки, а также хранения и транспортировки уже готовых изделий на участок очистки в закрытых сосудах с чистым керосином.

Для выяснения возможности замены керосина, используемого при электроискровой обработке деталей ЭВП, на другие межэлектродные среды, содержащие меньше углеводородов, штабики из прессованного вольфрама ВТ-15 разрезали электродом-проволокой ВА-3 $\varnothing 0,03$ мм.

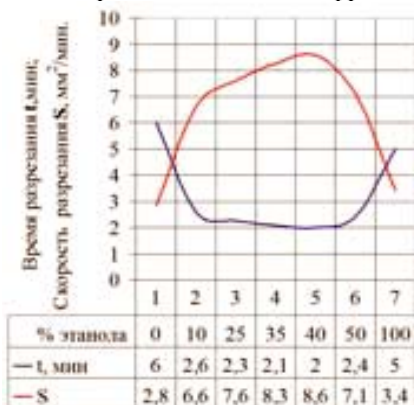


Рис. 18. Разрезание штабиков из прессованного вольфрама ВТ-15 $\varnothing 4,67$ мм (17 мм^2) проволокой ВА-3 $\varnothing 0,03$ мм в воде с этанолом

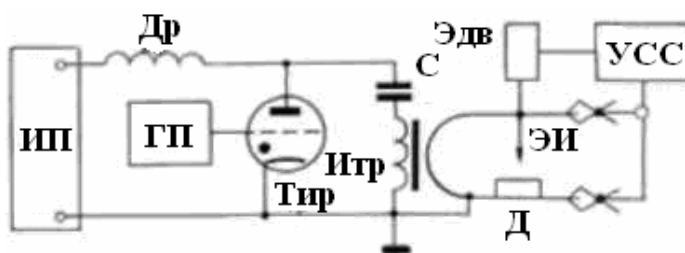


Рис. 19. Принципиальная схема тиратронного генератора импульсов с импульсным трансформатором

Скорость разрезания штабиков из прессованного вольфрама ВТ-15 \varnothing 4,67 мм ($S = 17 \text{ мм}^2$) электродом-проволокой ВА-3 \varnothing 0,03 мм при скорости перемотки проволоки 14 мм/с и расстоянии между токоподводящими роликами 17 мм (при $U_0 = 110 \text{ В}$, и $U_1 = 90 \text{ В}$, $I_{к.з} = 0,45 \text{ А}$) в зависимости от содержания этанола в воде представлена на рис. 18.

Из графиков следует, что с увеличением процентного содержания этанола в воде до 10% скорость разрезания возрастает в 2,36 раза, с 10 до 35% – ещё в 1,26 раза, а при 40% содержании этанола в воде достигает максимума, увеличиваясь по сравнению с разрезанием в воде в 3 раза. Однако с достижением содержания в воде этанола с 40 до 100% – уменьшается в 2,5 раза, превышая скорость разрезания в воде всего на 21%.

И хотя первые анодные блоки, изготовленные электроискровым способом, были миниатюрных размеров, возможность их изготовления предвещала наступление новой эры в производстве деталей электронных приборов.

Было ясно, что необходимо сосредоточить имеющиеся ресурсы в одном месте, не распыляя их по ряду подразделений института. В новую лабораторию было переведено более 20 инженеров и техников, а также рабочих для создаваемого в составе лаборатории опытно-производственного участка. Среди них: К.К. Гуларян, В.Л. Кравченко, И.И. Сажин, Ю.А. Шевелев и др.

М.М. Фёдоров организовал ознакомление председателя ВПК Д.Ф. Устинова с успехами НИИ-160 в разработке новых методов особо точного электроискрового изготовления деталей магнетронов и амплитронов для РЛС наземных, самолетных и корабельных ЗРК. Ему показали оригинальные образцы деталей и технологического инструмента, а также сувениры, демонстрирующие возможности новых методов и их преимущества по сравнению с традиционными способами обработки материалов.

В начале 1960-х годов сотрудниками лаборатории источников питания отдела 62 НИИ-160, возглавляемой В.Л. Кравченко, были созданы экспериментальные тиратронные генераторы с импульсными трансформаторами на базе тиратронов, разработанных в НИИ-160. Они позволили вести электроискровую обработку в обычной воде из водопровода без её очистки и деионизации. Причем электроискровой процесс осуществлялся не только с подачей воды в зону обработки, но и с полным погружением обрабатываемой детали в ванну, без возникновения электрохимических процессов в зоне обработки. Кроме того, оказалось возможным выполнять не только изготовление деталей электродом-проволокой, но и успешно осуществлять операции «прошивки».

На рис. 19 представлена принципиальная схема тиратронного генератора импульсов с импульсным трансформатором.

Конденсатор C заряжается через дроссель Dr от источника высоковольтного питания $ИП$. После этого на сетку тиратрона $Tир$ подается импульс поджига от генератора поджигающих импульсов $ГП$. Тиратрон отпирается, и конденсатор C разряжается на первичную обмотку импульсного трансформатора « $Итр$ ». Импульс напряжения, индуктируемый во вторичной обмотке, возбуждает искровой разряд между электродом-инструментом $ЭИ$ и деталью $Д$. Сигнал с искрового промежутка подается на вход усилителя следящей системы $УСС$, с выхода которого напряжение подается на электродвигатель $Эдв$ привода электрода-инструмента.



Рис. 20. Тиратронный генератор (а) и экспериментальная установка для изготовления деталей копированием профиля электрода-инструмента с импульсным трансформатором (б), встроенным в ванну



Рис. 21. Двухпозиционная установка А207.05 (в), одна из головок которой подключена к выводам импульсного трансформатора, встроенного в генератор (а)

На рис. 20 – экспериментальная установка для изготовления деталей копированием профиля электрода-инструмента с импульсным трансформатором, встроенным в ванну (б). Другой импульсный трансформатор встроен в корпус генератора (а). Выводы его вторичной обмотки находятся сверху корпуса генератора, справа.

На рис. 21 – двухпозиционная установка А207.05 (в) для изготовления сеток клистронов, одна из головок подключена к выводам импульсного трансформатора, встроенного в генератор (а).

Группа установок А207.33 со встроенным тиратронным генератором импульсов изображена на рис. 22.



Рис. 22. Группа установок А207.33 со встроенным тиратронным генератором импульсов и сменными приспособлениями для изготовления анодных блоков, катодов и других деталей ЭП

Установки А207.33 оснащены приспособлениями для изготовления анодных блоков и тел вращения (например, катодов) обточкой электродом-проволокой (рис. 22–23).

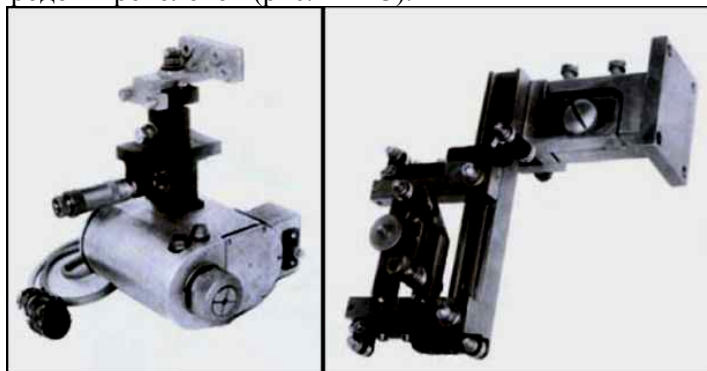
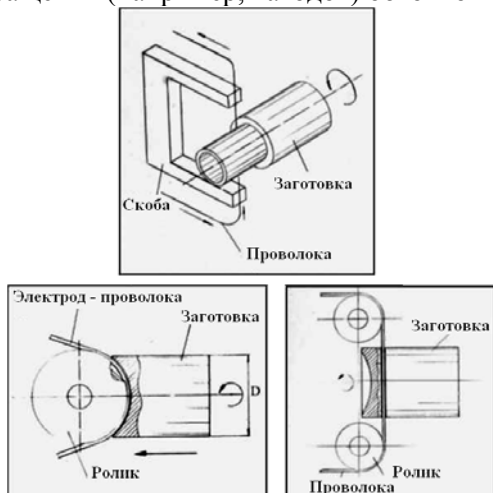


Рис. 22. Формообразование торца катода и отрезка катода после его обработки

Рис. 23. Съемные приспособления к А207.33: для закрепления заготовки при обточке (слева); для направления электрода-проволоки (справа)

Крупногабаритные анодные блоки амплитронов и магнетронов, изготовленные с применением двух проволок, представлены на рис. 24–26.

Фотография анодного блока «Салют» с отходами удаленного материала, расположенными рядом, является убедительным доказательством того, что при формообразовании деталей электродом-проволокой в виде «стружки» удаляется ничтожная часть металла, который, мгновенно расплавляясь, выбрасывается из межэлектродного пространства в виде микронных шариков.

В 9-резонаторном блоке амплитрона (аналоге блока «Салют») представленном на рис. 25, вырезано только 7 резонаторов. На фотографии видны параллельные пазы шириной 0,12 мм, прорезанные двумя проволоками. После последовательного прорезания девяти пар параллельных пазов двумя проволоками (образования 9 ламелей) одна из проволок обрывается. Затем осуществляется последовательное вырезание девяти резонаторов одной проволокой за счет поворота стола с удалением отходов.



Рис. 24. Анодный блок амплитрона «Салют». Ламели: ширина – 4 мм, высота – 12 мм. $D = 62$ мм, $d = 14$ мм. Точность изготовления элементов – 0,01 мм. Справа – отходы



Рис. 25. Анодный блок амплитрона. Высота 50 мм. $D = 62$ мм, $d = 14$ мм. Ламели – 4 мм. Вырезано 7 резонаторов

Применение двух проволок при вырезании ламелей обеспечивает их абсолютную идентичность, наивысшую точность ширины и наилучшую чистоту обработанной поверхности при чрезвычайной простоте осуществления обработки. Точность изготовления элементов – 0,01 мм, а расположения элементов по углу $\pm 6'$. $Ra = 0,8-1,0$ мкм.

На рис. 26 – самый крупный 10-резонаторный анодный блок лопаточного типа. Ламели: ширина – 4 мм, высота – 82 мм, $d = 24$ мм, $D = 68$ мм. Точность расположения элементов по углу $\pm 6'$, шероховатость обработанной поверхности $Ra = 0,8-1,0$ мкм.



Рис. 26. Анодный блок. Ламели: ширина – 4 мм, высота – 82 мм, $d = 24$ мм, $D = 68$ мм



Рис. 27. Анодный блок «Анаконда» со вставкой из молибдена

На рис. 27 – анодный 20-резонаторный блок магнетрона «Анаконда», корпус которого изготовлен из меди МБ со вставкой из молибдена. Внутренний диаметр резонаторов $d = 6$ мм, наружный $D = 10$ мм, высота ламелей – 10 мм, а ширина – 1,5 мм.



Рис. 28. 12-резонаторный анодный блок «Ро-машка»: $d = 0,5$ мм, $D = 2,5$ мм, $h = 6$ мм



Рис. 29. Элементы сборных блоков $D = 20$ мм

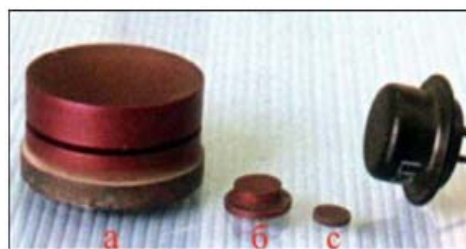


Рис. 30. Катоды из бориды лантана LaB_6 : а) $\varnothing 16$ мм, торец – сферическое углубление на 4,5 мм; $R = 20$ мм; б) $\varnothing 5$ мм, $h = 2,5$ мм, $R = 10$ мм; в) $\varnothing 3$ мм, $h = 1,5$ мм, $R = 6$ мм

На рис. 28 показан оригинальный 12-резонаторный анодный блок «Ромашка» с резонаторами в виде лепестков ромашки. Внутренний диаметр – 0,5 мм, максимальный диаметр – 2,5 мм, а наружный диаметр корпуса – 20 мм.

Сложнопрофильные ажурные элементы миниатюрных деталей электронных приборов М-типа для сборных блоков диаметром 20 мм представлены на рис. 29. Из таких элементов собирались анодные блоки приборов.

На рис. 30 в качестве примера показаны фотографии катодов из борид лантана.

Большие трудности возникли при создании изделий с катодами из таких материалов, как борид лантана (LaB_6) и другие редкоземельные материалы, которые трудно поддаются традиционным методам обработки. Для их изготовления наиболее целесообразным оказалось применение электроискровой обработки движущегося электрода-проволоки с использованием специальной оснастки. Применялись электроискровые процессы формообразования электродом-проволокой: обточка цилиндрических поверхностей; изготовление вогнутых сферических торцов с помощью проволоки, направляемой роликом соответствующего диаметра; отрезка уже изготовленного катода от заготовки.

АКАДЕМИК БОРИС РОМАНОВИЧ ЛАЗАРЕНКО – ПЕРВООТКРЫВАТЕЛЬ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО МЕТОДА*

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md*



Восхищаясь изящностью электроэрозионного процесса, элегантностью и красотой технического воплощения электроискровых технологий, убеждаемся, что первооткрыватель метода превосхитил его судьбу и будущее на годы и десятилетия.

Со своей стороны ученики и продолжатели Б.Р. Лазаренко стремятся обосновать и разнообразить неограниченные технологические возможности электрической обработки материалов и могучие силы электрической искры, которые Борис Романович прекрасно символизировал. И к великой гордости метод, открытый талантливым ученым, одаренным изобретателем России, получил достойное развитие в Молдове, продолжает совершенствоваться во многих странах, а практические его приложения достигли планетарных масштабов.

Стены этого зала – свидетели многочисленных конференций и встреч на протяжении более 40 лет, самые яркие из которых проходили с участием Бориса Романовича. Здесь мы строили планы, подводили итоги, обсуждали перспективы.

Сейчас в очередной – пятый – раз констатируем и анализируем достижения в области материаловедения, физики конденсированных сред и электрической обработки материалов в связи со 100-летием первооткрывателя электроэрозионного метода – академика Б.Р. Лазаренко (11.11.1910–26.08.1979).

В канун 100-летия с чувством исполненного долга отмечаем, что мы приняли эстафету, сумели сохранить преемственность и приумножить лучшие традиции Института прикладной физики, основателем которого был академик, вице-президент академии, профессор, лауреат Государственных премий СССР и МССР, заслуженный деятель науки Молдовы – Борис Романович Лазаренко. В мире электричества – это звезда по имени Солнце. Такие люди не бывают бывшими.

В юбилейном году все номера журнала, издаваемого институтом, содержат памятные воспоминания. К конференции подготовлена фотовыставка, отражающая вехи творческого пути Бориса Романовича. Минувшие годы только усилили добрые чувства к Борису Романовичу, его энергия всегда присутствует, популярность растет.

Электроэрозионный метод был открыт в суровое военное время – супругами Борисом и Натальей Лазаренко и вскоре заслуженно получил широкую известность.

Процесс электроэрозии обеспечивает уникальную технологическую динамичность как в части сложности формы поверхности, так и разнообразия обрабатываемых материалов.

* Сокращенный доклад на конференции и симпозиуме, который был посвящен 100-летию со дня рождения академика Бориса Романовича Лазаренко, 13 сентября 2010, Кишинев. На фотографии слева направо Я.С. Гросул – академик, первый президент АНМ; М.К. Болога, впоследствии академик, директор Института прикладной физики; Б.Р. Лазаренко – основатель и первый директор Института прикладной физики, впоследствии вице-президент Академии наук (фотография начала 70-х годов).

Другое важное направление – электроискровое легирование (“обработка электрической искрой”), получившее растущее и ускоренное развитие в Институте прикладной физики.

Электроэрозионное диспергирование материалов – перспективная область, ждущая своего развития и реализации.

Изобретение принципиально нового способа электроискровой обработки токопроводящих, полупроводниковых и любых других материалов (которые, хотя бы кратковременно находясь под влиянием каких-то внешних воздействий, приобретают возможность проводить электрический ток) относится к числу выдающихся открытий XX века. Оно основано на использовании высококонцентрированных электрических разрядов для съема с обрабатываемой заготовки или нанесения на нее материала.

Единственное ограничение, предопределяющее возможность применения метода, – это электропроводность; обрабатываемый материал должен быть электропроводным. Разнообразие технологических операций делится на два четко детерминированных направления: первое – форма обрабатываемой поверхности определяется формой обрабатываемого инструмента и второе – форма обрабатываемой поверхности определяется геометрией перемещения инструмента в пространстве.

Этот способ открыл новую эру в развитии металлообработки, обеспечив формообразование, упрочнение и легирование поверхностей. Перевернул привычные представления об обрабатываемости материалов, поскольку в этом случае “...процесс резания уже перестает быть механическим и превращается в процесс электрический”. В журнале “Электронная обработка материалов” (1977, № 5) Борис Романович писал: “...Нужно было преодолеть очень сильный психологический барьер, состоящий в том, что подавляющее большинство специалистов считали (многие и до сих пор) электричество лишь источником силы, способным превращаться в другие виды энергии. Нужно было доказать, что электричество само – сила, что оно само способно без какой-либо трансформации в другие виды энергии производить работу”.

“Преимущества, предоставляемые электроискровой обработкой токопроводящих материалов, позволили решить ряд технических задач в области авиа- и ракетостроения, радиоэлектроники и общего машиностроения, а также существенно повысить долговечность и надежность многих машин, аппаратов, приборов и механизмов... Возникновение электроискрового способа размерной обработки материалов – один из примеров перехода количества в качество...”

Приоритет открытия способа обработки подтверждается авторским свидетельством № 70010 от 3.04.1943 г., патентами других государств, многочисленными публикациями.

За открытие и разработку способа супругам Лазаренко в 1946 году была присуждена Государственная премия СССР.

С появлением новых материалов и расширением возможностей управляющих ЭВМ были созданы высокопроизводительные и особо точные электроискровые обрабатывающие комплексы, существенно расширилась область применения способа. Этим и объясняется непрерывное обновление и неисчерпаемость его возможностей. Сейчас нет развитой страны или даже предприятия с высокой культурой производства, где бы он не применялся. Метод стал красивым, эффективным и масштабным. Еще в середине 40-х годов Борис Романович утверждал, что одной из особенностей электроэрозионного способа является “исключительная легкость управления интенсивностью процесса обработки, позволяющая или обрушивать на место, подлежащее обработке, потоки мощнейших импульсов, грубо рвущих металл, в строго заданном направлении, или же заставлять искру проводить точнейшие прецизионные работы”.

Воспоминания учеников и последователей, штрихи к портрету Бориса Романовича вы встретите на страницах всех номеров журнала юбилейного года. Искренне признательны всем авторам, которые откликнулись на просьбу редколлегии.

А сейчас совершим краткую ретроспективную экскурсию в прошлое, назовем основные вехи жизненного пути Бориса Романовича и развитие электроискрового метода. Это путь, богатый яркими событиями и уникальными результатами.

Родился в Москве 11 ноября 1910 года. Рос на удивление живым, общительным, добрым, отличался обостренным чувством справедливости. Это был ребенок надежды, сын мечты.

Годы шли своим чередом, Борис перешел в школу второй степени, и ему определили место за партой с Наташей Толчиной. И так, рука об руку, им предстояло вместе шагать без малого пять десятилетий, оставаясь профессионально, морально и душевно молодыми.

Страстным увлечением Бориса Лазаренко было посещение публичных лекций в Политехническом музее, и, быть может, именно здесь у юноши появился импульс искателя, который не исчезал

в течение всей жизни. С некоторых пор он стал думать о себе и о Наташе как об одном целом. Размышляя о будущем, он употреблял местоимение мы.

После окончания школы трудился на Енакиевском химико-металлургическом комбинате. Возвратившись в Москву, работает в Оргхиме и по-прежнему мечтает об университете. Осенью 1932 года, успешно сдав экстерном экзамены за первый курс химического факультета МГУ, был зачислен на второй курс вуза.

Первый день начался с лекций, на второй в университет приехал рано. Присел на лавочку, его кто-то окликнул, он обернулся – перед ним стояла Наташа, тоже студентка МГУ. Впоследствии она вспоминала, что из всех дорог, которые открывал перед выпускниками университет, Борис выбрал самую тернистую – дорогу в науку. Практику он проходил во Всесоюзном электротехническом институте. И, будучи химиком, остался преданным физике на всю жизнь. Переступил порог ВЭИ с решимостью защитить диплом под руководством профессора В.В. Усова. И его дипломная работа стала основой для появления в будущем электроискрового способа – открытия, которое принесет Лазаренко всемирное признание и заслуженную славу. Он выбрал путь и шел к своей мечте. Благодарил судьбу, что встретился с профессором Усовым, ибо именно методика его работы позволила перебороть чувство неуверенности, довольно смело шагнуть в неизвестность, а главное – не пасовать перед трудностями, которых было в избытке.

Летом 1936 года успешно защищает дипломную работу “Исследование причин, вызывающих разрушение материалов контактов и изыскание способа устранения таковых”. Защитила диплом и Наташа. Вскоре снова встретились – в ВЭИ. Они хотели работать вместе, так и получилось – начали верить в судьбу. В ту же осень поженились. В работе прекрасно дополняли друг друга.

В конце 1938 года вышла в свет первая систематизированная работа с четкими обобщениями, привлекающая внимание многих ученых. Это было следствием одаренности молодого человека, влюбленности в свое дело, скажет заведующей лабораторией член-корреспондент А.С. Займовский.

Для расширения исследовательских работ создается группа по электроэрозионной обработке. Это произошло в канун войны. В октябре институт эвакуировался на Урал. Наташа приехала в Свердловск в начале 1942 года. Ждали ребенка.

Борис Романович продолжал исследование контактов, Наталья Иоасафовна – эксперименты по электроискровой эрозии. В один счастливый вечер, а работать по вечерам стало традицией, она продемонстрировала, как медный электрод врезался в толщу стального анода. Из этого опыта родился метод, прославивший великую державу и продолжающий прославлять многообещающий мир электричества. Это было сенсационное, знаменательное событие, настоящий прорыв. Это чудо произошло 3 апреля 1943 года в Свердловске. Тем самым они открыли двери в новый мир с ощущением полета, праздника, восхищения. С этим приоритетом 31 мая 1947 года изобретение внесено в Государственный реестр открытий СССР.

Изучив закономерности, управляющие разрушением электрических контактов на простой оригинальной экспериментальной установке, установив возможность получения порошков с помощью электрических искровых разрядов и изготовив первые отверстия в металлах, изобретатели способа сделали прогноз, что нет и не может быть токопроводящих материалов, которые бы не обрабатывались электрическими разрядами. Так они вступили на свой путь, путь славы и драматизма.

Исключительная важность способа и приоритет в его открытии были подтверждены в этом же году Францией, Швейцарией, США, Англией, Швецией. Метод, открытый Борисом Романовичем и Натальей Иоасафовной, стал достоянием человечества, а в металлообработке наступила новая пора, принципиально отличная от прежней. В большом деле мелочей не бывает.

С тех пор прошло 70 лет, и неизвестно какое-либо исключение из этого правила. Авторы изобретения пришли к выводу, что для размерной обработки пригодна только искровая форма, при которой отсутствует нагревание поверхности, а само отверстие имеет весьма четкие контуры.

Еще шли жестокие бои, когда ВЭИ вернули в Москву, лабораторию проф. Усова передали одному из московских электротехнических заводов, впоследствии преобразованному в институт. Интерес к электроэрозионному методу рос, супруги Лазаренко стали лауреатами Государственной премии за выдающиеся работы в области науки и техники за 1945 год. Великий исторический год. Они получили общественное признание, в том числе были включены в юбилейный календарь 1947 года.

К весне 1943-го Борис Романович завершил работу над диссертацией “Инверсия электрической эрозии металлов и методы борьбы с разрушением контактов”. Удалось показать, что электроискровую эрозию металлов, с которой на протяжении десятков лет во многих лабораториях мира велась упорная борьба, может приносить пользу. Диссертационную работу признали выдающейся.

К 1946 году вокруг Бориса Романовича сформировался коллектив молодых инженеров-энтузиастов. Электроискровая обработка начала внедряться на промышленных предприятиях. Итогом этих работ явилась вторая публикация – “Электрическая эрозия металлов”. Эти две книги послужили искрой, которая вызвала начало бурного развития нового направления в технологии машиностроения, в том числе и за рубежом.

В 1948 году Лазаренко успешно защищает докторскую диссертацию “Электроэрозионный способ обработки металлов”, что означало признание и высокую оценку метода. Один из официальных оппонентов, действительный член АН Украины К.К. Хренов отметил: “Можно спорить и упрекать Бориса Романовича в его трактовке природы электроэрозионной обработки. Он создал новое научное направление в технологии машиностроения и победителей, как говорят, не судят”. Аргументы Бориса Романовича не просто поколебали сомневающихся, но его противников сделали союзниками. В 1950 году ему присвоено звание профессора.

В конце 40-х – середине 50-х годов происходит развитие техники электроискровой обработки – организация научно-исследовательских лабораторий, начало подготовки специалистов, создание первых в мире промышленных типов электроискровых установок. В это же время ярко проявился и огромный организаторский талант Бориса Романовича.

Проф. Б.Н. Золотых, проработавший более 20 лет с Борисом Романовичем, подчеркивает его роль в развитии советской науки как исследователя, воспитателя научных кадров и талантливого организатора сложнейших научных исследований.

Еще одна взлетная полоса связана с организацией в Московском авиационном технологическом институте (МАТИ) обучения специальности и лаборатории по электроискровой обработке металлов. Нужны были последователи, подлинные единомышленники.

В 1948 году была создана Центральная научно-исследовательская лаборатория электрической обработки материалов (ЦНИЛ-Электром), которая входила в состав НИИ-627 Министерства электропромышленности, она стала базой для подготовки специалистов высшей квалификации. Из лаборатории вышли первые ученые – электроискровики и их последователи, аспиранты Бориса Романовича. Среди них был Б.И. Ставицкий.

К Борису Ставицкому Лазаренко испытывал и человеческую привязанность. И, как оказалось, он в нем не ошибся. Пройдут годы, Борис Иванович станет крупным специалистом, возглавит важный отдел в Научно-исследовательском институте и за дальнейшее развитие и разработку метода своего учителя будет удостоен Ленинской премии, что явилось свидетельством мирового приоритета.

В ЦНИЛ-Электrome успешно исследовались физические основы электроискровой обработки, разрабатывались установки для различных электроискровых процессов. К примеру: разрезание движущейся лентой, электродом-диском, шлифование, существенно отличающееся от абразивного.

Из многочисленных процессов электроискровой технологии изготовление отверстий деталей топливной аппаратуры полностью вытеснило операцию механического сверления. Диапазон применения электроискровых установок стал распространяться не только на обработку деталей микронных размеров, но и крупных изделий, вес которых достигал нескольких тонн.

Первоначально усилия были направлены на рост производительности процесса, что привело к определенной задержке развития прецизионной обработки. В этой связи заслуживают внимания особенности электроискрового формирования в воде, что стало возможным благодаря применению генераторов биполярных импульсов напряжения микросекундной длительности, позволяющих не только улучшить качество обработанной поверхности, но и увеличить скорость формообразования.

Впервые электроискровая обработка электродом-проволокой диаметром меньше 40 мкм начала применяться в начале 50-х годов для изготовления сеток в диафрагмах клистронов.

Одновременно отрабатывалась технология изготовления замедляющих систем ламп обратной волны. Была продемонстрирована возможность применения способа для изготовления ажурных, особо точных не жестких деталей, элементы которых не превышали нескольких микрон, а шероховатость – десятых долей микрона. Требованиям к межэлектродной среде в самой большой степени соответствовала обычная промышленная вода.

В развитии электроискровой прецизионной обработки первостепенную роль играла электронная промышленность, и в первую очередь НИИ-160, основным предназначением которого были разработка и выпуск электронных приборов для ракетной техники. О качестве установок можно судить по тому, что они неоднократно отмечались медалями на зарубежных выставках и ярмарках уже в 60-е годы. Электроискровое оборудование поставлялось в промышленно развитые страны. И это говорит само за себя.

С другой стороны, электроискровые технологии использовались для изготовления разнообразных сувениров, как реклама новых методов формообразования и возможность ознакомления специалистов с этими методами. Например, вырезанные в шарике буквы и звездочка могут легко перемещаться. В лезвиях безопасной бритвы электродом-проволокой были вырезаны сложнопрофильные пазы, к примеру автограф “Лазаренко”, портрет Ю.А. Гагарина, значок со стилизованным рисунком “Искра, покоренная человеком”. Привлекательны знаки зодиака.

В 50-е годы разработкой электроискрового оборудования стали заниматься и за рубежом. На замечательные свойства, которыми обладает способ, не могли не обратить внимание исследователи и промышленники зарубежных стран. В технической печати отмечалось, что за последние несколько лет появился новый способ, называемый электроискровым, о котором говорилось как о чем-то мистическом, вроде летающих тарелок. Считалось, что явление электроэрозии не может быть подведено под какое-либо классическое и общепринятое понятие обработки материалов.

Действительно, электроискровая обработка – это совершенно новый способ, основанный на иных принципах и открывающий столь широкие перспективы обработки, что слово “невозможно” здесь “не работает”. С увеличением сбыта твердых сплавов промышленники начнут их выпускать с более ценными механическими свойствами, что в свою очередь должно убедить в достоинствах электроискровой обработки. Эта взаимная связь интересов и их распространение по всему фронту машиностроительной промышленности несут в себе зародыш цепной реакции, характерной для промышленных революций.

Хотя электроискровой способ еще был очень молод, он оправдал интерес промышленников. Наблюдалось повышенное внимание к способу, проявлялась большая активность по использованию русских эрозионных машин и развитию этого направления. Зарубежные фирмы разрабатывали и выпускали установки различного назначения уже в первое десятилетие после открытия способа. В этой области работали специалисты самого различного профиля, создавались специальные фирмы и институты, электроискровая обработка начала формироваться в самостоятельную новейшую область электрофизики.

Тем временем в октябре 1955 года ЦНИИЛ-Электром приобрела статус самостоятельного научно-исследовательского учреждения с непосредственным подчинением Президиуму Академии наук. Борис Романович по совместительству работал ученым секретарем Президиума АН, и эти годы в жизни Лазаренко оставили великий след. Большая школа научила многому. А главное – мыслить широко, уметь сосредоточиться на главном.

Вспоминая об этом периоде, ученик Бориса Романовича Николай Фотеев не переставал поражаться, как щедро и бескорыстно Лазаренко делился неожиданными и оригинальными идеями. Бориса Романовича отличали удивительная щедрость натуры и столь же удивительная скромность. Самая яркая черта Лазаренко-ученого – умение предвидеть.

К середине 50-х годов сложился профессионально зрелый научно-технический коллектив. Обрели четкие организационные формы Центральная лаборатория и ее структура. Созданные при лаборатории конструкторское бюро и экспериментальное производство как бы замкнули цепочку “Идея – эксперимент – практика”. Подводя итоги десятилетия со дня открытия метода, Борис Романович писал: “Сегодня это уже очевидный факт: изобретенный в Советском Союзе электроискровой способ позволяет обрабатывать металлы и сплавы с любыми физическими и химическими свойствами, не применяя каких-либо режущих инструментов. Более того, с его помощью выполняется целый ряд технологических процессов, не осуществимых никакими любыми способами”.

Вскоре было принято решение командировать Бориса Романовича в Китайскую Народную Республику для работы советником при президенте АН. Исполнение обязанностей директора ЦНИИЛ было возложено на Б.Н. Золотых (впоследствии профессора, члена-редколлегии нашего журнала). Ноябрь – пора, о которой говорят: еще не зима, но уже и не осень. На второй день после приезда в Пекин состоялся прием у президента Академии наук Го Мо-жо, который отметил, что они рассчитывают на организационный опыт гостя и освоение метода электроискровой обработки на китайских заводах. Борису Романовичу предстояло всемерно помогать в разработке детального плана развития науки Китая, оказывать содействие во внедрении новшества, стимулировать создание Пекинского института электроискровой обработки, знакомить инженерно-техническую общественность с возможностями электроискровой техники. И кто знает, быть может, дети того периода, возможно и продолжают заложенные Борисом Романовичем традиции. Параллельно Борис Романович работал над новой книгой, которая увидела свет через два года. Он получал много восторженных писем-отзывов от ученых и практиков. Пройдут годы, китайские ученые достигнут больших успехов в области электроэрозионной обработки. Но они всегда руководствуются восточной мудростью: “Пей

воду и не забывай о том, кто вырыл колодец”. В материалах нынешнего симпозиума они подчеркивают, что никогда не забудут об изобретателе электроэрозионной обработки – профессоре Лазаренко.

Выполнив с честью задания в течение двух лет, в феврале 1958 года Борис Романович возвратился в Москву и окунулся с головой в привычную работу лаборатории. Активно проводились семинары и совещания по электрическим методам обработки. С электроискровыми технологиями знакомилась научно-техническая общественность.

На состоявшемся выездном заседании отделения технических наук академии члены бюро решили на месте ознакомиться с деятельностью Центральной лаборатории, определить перспективу исследований, возможность создания на ее базе научно-исследовательского института. Академиком-секретарем Благодоровым подчеркивалась важность пропаганды разработок и целесообразность использования ВДНХ, где экспозиция Академии наук была дополнена разделом о Центральной лаборатории.

Следуя этому, в 1960 году была организована тематическая выставка, которая прошла с большим успехом. Пожалуй, с этого момента пишет Б.И. Ставицкий, и началось триумфальное шествие электроискровой обработки материалов.

Анализируя итоги первого Международного симпозиума по электроискровой обработке металлов, организованного в Праге, Борис Романович отметил, что 1960 год является особо замечательным, так как ведущие специалисты в области электроискровой обработки 11 стран впервые собрались вместе и этим актом не только засвидетельствовали всеобщее признание метода, но и подвели итог имеющимся достижениям, наметили пути развития этого высокопродуктивного процесса.

Было бы упущением не отметить вручение Борису Романовичу юбилейной медали Пражского университета за достигнутые успехи в развитии технических наук. Памятно его участие в выставке г. Брно, на которой демонстрировались оригинальные установки по обработке прокатного вала (ЧССР и ГДР), установка для прецизионных работ (Швейцария).

После рижской конференции 1961 года стало ясно, что для внедрения метода сделано немало. Борис Романович был награжден почетной грамотой Президиума Верховного Совета Латвии. В то же время о возможностях метода многие знали понаслышке, поэтому максимум внимания следовало уделить пропаганде метода, выпуску надежных электроискровых установок, подготовке кадров. Однако этому не суждено было сбыться.

В то время, к сожалению, недооценивалась роль технических наук. Ряд НИИ и организаций технического профиля вывели из состава Академии наук и подчинили Министерствам, они утратили фундаментальность и перспективу исследований, растеряли творческие кадры, многое изменилось не в лучшую сторону.

Учитывая юбилейный характер воспоминаний, не коснусь многих сложных драматических ситуаций, которые повлияли на судьбу и электроэрозионной обработки. При благоприятном развитии событий, решении научных проблем и организационных мероприятий в академическом стиле были бы достигнуты высоты, достойные этого метода, этой жемчужины электротехнологий. Борис Романович перевернул эти страницы жизни профессионально, с оптимизмом. В начале 1961 года состоялась его беседа с председателем Президиума Молдавского филиала АН ССР Я.С. Гросула и вице-президентом АН СССР А.В. Топчиевым. Они предложили Борису Романовичу возглавить институт в создаваемой Академии наук Молдавии. Это был трудный выбор, но Лазаренко сделал его во имя новых горизонтов, согласился, в надежде на максимальную свою реализацию и, к счастью, не ошибся. В декабре 1961-го его назначили директором Института энергетики и автоматики, преобразованного сначала в Институт электрофизических проблем, затем – в Институт прикладной физики. Сегодня, как и на протяжении прошедших 46 лет, мы всегда рады сотрудничеству, благодарны Вашему участию в юбилейной конференции.

В организации Института, определении его тематики и подготовке кадров приняли участие видные ученые 60-х годов, память о которых мы свято храним.

Для Бориса Романовича начался новый и очень яркий этап его жизни. Много лет спустя, он писал об этом времени: “Здесь, в Молдавии, меня больше всего привлекает научная молодежь. Люди, поистине жаждущие знаний, преданные своему делу, с поразительным упорством одолевающие 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”.

В новую среду Борис Романович вошел очень органично и удивительно легко, ведь приехал он уже сложившимся ученым, авторитет его был достаточно высок. Человек твердых принципов и убеждений, весьма волевой по своей натуре, Лазаренко в то же время подкупал своим демократизмом и добротой.

Вокруг научных проблем споры порой разгорались горячие, страстные. Спорящие стороны нередко апеллировали к Борису Романовичу. В таких случаях он никогда не изменял своим принципам. “Ищите аргументы, – говорил он. – Истина – сестра времени, а не авторитета”.

Результаты деятельности и перспективы института были одобрены на выездной сессии Отделения АН Союза, а впоследствии – и руководством академии. Информацию о достижениях ИПФ в порядке обмена опытом распространили во всех академиях союзных республик.

Уже и в Кишиневе формировалась научная школа Лазаренко, требующая увлеченности и полной самоотдачи. Расширялись и углублялись исследования электрических разрядов в газах и вакууме для придания поверхностям необходимых физико-химических свойств, использовались компактные электроды, порошковые материалы и их композиции; развивались исследования гальванических процессов, электрохимической обработки, флотации, тепло- и массопереноса, электроплазмолиза продуктов растениеводства. Круг научных интересов, связанных с изысканием новых областей применения электричества, неизменно расширялся. Институт стал координатором в Союзе по тематике электрической обработки материалов. В консолидации научно-технической общественности особую роль сыграл и продолжает играть журнал “Электронная обработка материалов”.

Огромная заслуга Бориса Романовича состоит в том, что он сумел объединить столь разные по своему характеру лаборатории, организовать работу так, чтобы ученые постоянно друг друга обогащали, взаимно питали интересными идеями. Это взаимодействие стало традицией, которую мы сохранили, которой следуем и дорожим.

И здесь уместно вспомнить другое важное направление использования метода – электроискровое легирование. Созданию и исследованию процессов электроискрового легирования всю свою жизнь посвятила Наталья Иоасафовна, благодаря усилиям которой и усилиям ее последователей электроискровое упрочнение начало интенсивно развиваться и в Институте прикладной физики. Поистине звезды не гаснут, а объединение двух звезд – это большая звезда.

Упрочнение режущего инструмента получило распространение в начале 50-х годов. Разрабатывались установки в ЦНИИЛ-Электроме, на Ленинградском заводе киноаппаратуры, Харьковском тракторном заводе.

Электроискровое легирование применяется также для создания различных переходных слоев в декоративном искусстве. Надписи и рисунки исполняются электрическим пером по металлу и даже по стеклу, покрытому тонкой проводящей пленкой. Они особенно впечатляющие на окисленном металле.

Были еще идеи создания Опытного завода с конструкторским бюро, без которых вряд ли можно было рассчитывать на получение практической отдачи от разработок в ближайшее время. Впоследствии продукция Опытного завода стала пользоваться заслуженным успехом далеко за пределами Молдавии. Автор способа оставался убежденным, что, “несмотря на значительные успехи электроискровой техники, ее современное состояние следует рассматривать лишь как начальный этап развития. Еще далеко не полно изучен сам процесс искровой эрозии материалов и лишь частично использованы возможности, заложенные в открытых закономерностях. Поэтому следует ожидать дальнейшего увеличения технической эффективности этого способа, ожидать появления новых его разновидностей”. Он не мыслил исследований ради исследований. Неизменно утверждал, что каждый ученый только тогда будет полностью счастлив, когда увидит результаты своего труда, воплощенные в металл, новые процессы и технологии. На пленарном заседании Третьего Всесоюзного совещания по электрической обработке материалов (Кишинев, ноябрь 1971 г.) отмечал “...большое счастье сознавать, что в результате труда ученых открываются все более глубокие свойства электричества и расширяется применение электрических процессов и в промышленности, и в сельском хозяйстве”.

За последние годы в институте разработаны установки для ручного и механизированного легирования, электролитного нагрева, нанесения гальванических покрытий, как правило, комбинированного действия, с высокими технологическими характеристиками. Накоплен богатый опыт совмещения электротехнологий. Среди участников конференции находится профессор Б.Н. Белкин, автор монографий, значимых работ и разработок.

Вскоре положительно решился вопрос о выпуске журнала “Электронная обработка материалов”; в сентябре 1965 года вышел в свет первый номер. Несмотря на далеко не благоприятные обстоятельства, на всем 45-летнем пройденном пути журнал издается строго по графику, без каких-либо отклонений. Это повседневный кропотливый труд. Даже находясь в больнице в Москве, Борис Романович беспокоился о подготовке очередных номеров.

Новые применения электричества сподвигли зарубежных издателей выпускать журнал в английском варианте. Ныне ALLERTON PRESS, INC. (США) при участии

“NAUKA/INTERPERIODICA” (г. Москва) переиздают журнал, а Компания Springer (Германия) распространяет его, в том числе и через Интернет. Ждем Ваши работы и будем рады сотрудничать на страницах журнала “Электронная обработка материалов”.

Впоследствии было организовано Специальное конструкторско-технологическое бюро, которое нашло свой стиль решения проблем в такой приоритетной области, как электроника твердого тела.

Лаборатория, руководимая Борисом Романовичем в те сравнительно далекие годы, в основном пополнялась выпускниками Кишиневского политехнического института, которые впоследствии стали докторами наук, профессорами. И приятно, что они поддерживают творческие и человеческие связи с институтом, хранят добрые воспоминания и сегодня находятся в зале. В дальнейшем лабораторией электроискровой обработки материалов руководили А.В. Рыбалко, Е.А. Пасинковский, В.В. Михайлов.

Последние поколения электроэрозионных установок обеспечены программным управлением, используются для производства инструментов и деталей, в первую очередь аэрозвоздушной и космической электронной аппаратуры, при полной автоматизации процесса и обеспечивают качественный скачок в современной индустрии.

Сейчас, надо полагать, будет конкуренция за лидерство нанотехнологий в электроискровой обработке. На нынешнем этапе развития метода также чрезвычайно важно изучение теоретических проблем электрической эрозии, физической сущности процесса, динамической теории искровой эрозии. Главное – найти применение метода в самых прогрессивных процессах. Среди них особое место занимают авиационно-космические технологии и техника. И разве не вызывает чувство восхищения изготовление столь сложных конструкций, как, например, монолитный ротор и сотовые структуры. Этот опыт удачно обобщен в монографии профессоров Ю.С. Елисеева и Б.П. Саушкина, посвященной 100-летию Бориса Романовича.

Современные технологии и установки, безусловно, свидетельствуют о красоте и масштабности метода Лазаренко, внушают веру в его перспективность.

В целом же было бы упущением не подчеркнуть, что как на родине первооткрывателя, так и в Молдове, где после блистательного продолжения научной биографии Борис Романович остался навсегда, развитие этого метода оставляет желать лучшего.

В Институте традиционными стали конференции с самым широким участием специалистов научных учреждений и высших учебных заведений. Первая конференция по электрической обработке материалов состоялась в 1967 году. Пятая, к горькому сожалению, уже без Бориса Романовича. Мы увековечили его память открытием мемориальной доски – Борис Романович встречает и провожает нас, он всегда с нами, влюбленный в жизнь и электрическую искру.

В 1981 году Б.Р. Лазаренко (посмертно) присуждена Государственная премия МССР в области науки и техники за разработку новых электротехнологических приемов и оборудования для переработки плодовоовощного сырья. И приятно отметить, что лауреат названной премии – Андрей Яковлевич Папченко успешно продолжает работать по этой тематике.

В последний период научной деятельности академика Лазаренко интересовало поведение живых организмов в электрических и магнитных полях; биофизика заворожила его весьма интересными результатами. А доктор хабилитат Сергей Маслоброд, ученик Бориса Романовича, участник симпозиума, успешно продолжает интересный электрический диалог с растениями.

28 сентября 1976 года скончался Яким Сергеевич Гросул – первый президент Академии наук. Лазаренко тяжело переживал эту утрату. 15 лет они работали рука об руку. Почти ровесники, чем-то походили друг на друга. Главное, по-видимому, – своим жизненным кредо, преданностью науке, глубиной человечностью, широтой мышления. “Я потерял больше чем президента, – писал он Наталье Иоасафовне”. Такие потери возместить трудно.

Символическое совпадение. В тот же день, 28-го, но августа 1979 года мы проводили в последний путь Бориса Романовича. Потеря в мире электроэрозии, безусловно, невосполнимая. Но у метода была и остается душа – душа первооткрывателя. Она собирает нас вместе, обязывает идти вперед, воплощать надежды и мечты, это символ не только ушедшей эпохи, но и нынешней реальной, в ней сплетаются история и будущее. Для нас остается альбом воспоминаний со скорбью и надеждами в душе.

Будучи еще студентом МГУ, Борис Лазаренко проявил особый интерес к электричеству, которому посвятил всю жизнь. Природа словно специально хранила тайны электрической искры для Бориса Романовича, и он ответил ей редкостной взаимностью. И это позволило сделать то, что его предшественникам оказалось не под силу.

Неординарно убеждение Бориса Романовича относительно определения истинного ученого. Носитель определенной суммы знаний? Разведчик, по крупицам познающий тайны природы? Человек, ищущий истину?

Академик Лазаренко остается оригинальным и здесь: истинный ученый тот, кто знает больше, чем знали до него, и способен повторить себя в учениках... Ответ пришел через годы, когда проявили себя ученики Лазаренко, став профессорами, докторами наук, лауреатами знаменательных премий, авторами важных разработок, известными личностями. Таким образом, академик оправдал свое кредо, сделал в своей жизни то, что считал главным и о чем мечтал. Он повторил себя в учениках и продолжателях. Безусловно, это уроки мудрости, преданности, любви к науке. Именно из этих благородных побуждений мы издали книгу под этим же названием (Б.А. Беленький, Кишинев: Штиинца, 1988 г.) из серии “Страницы жизни и творчества знаменательных людей”.

Жизнь подарила Борису Романовичу судьбу в науке, которую можно определить как летопись новых применений электричества. Он создал свой мир – мир многоликого электричества. Это истинное поле чудес, в нем искра – его дом, а электроэрозионная обработка – не часть жизни, а вся жизнь. И в ней очень важно научиться ловить удачу, поймать мечту. Храня память о первом директоре, продолжая диалог поколений, мы выражаем признательность и преклоняемся перед ним – первооткрывателем электроэрозионного метода, этого настоящего гимна современным и будущим электротехнологий. Никак не соглашаясь с тем, что Борис Романович ушел из жизни, его ученики и продолжатели дела просто думают, что он не умер, он просто перестал быть среди нас.

Сегодня Борис Романович шагает к нам на конференцию и симпозиум из будущего, с тех высот электроэрозионного метода, которые он видел, понимал и призывал увлеченных служителей науки покорять.

В природе все наполнено смыслом. Можно все начать, но вернуть нельзя. Главное – помнить. Дорогу осилит идущий. И, следуя линии жизни Бориса Романовича, стремясь чувствовать современность, можно надеяться, что сумеем сделать мир материаловедения и мир электричества чуть лучше и чуть богаче.

С такими чувствами мы перевернем страницу 100-летия, верные долгу и профессии – неотъемлемым качествам ученого, изобретателя и гражданина Бориса Романовича Лазаренко, вписавшего своей жизнью и деятельностью яркие страницы в великую книгу науки.

Поступила 07.09.10

Summary

The main steps of the scientific career of Academician Boris Romanovich Lazarenko, the pioneer of the electroerosion machining method, are described. The main dates and events of his life and activity, stages of the development of the electroerosion machining method are reviewed.

Цзинчун Лю, Цицен Бай, Сяодун Ян, Сичень Сюй

ПУСТЬ ИСКРА ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ

ВСЁ ЯРЧЕ ОСВЕЩАЕТ ЗЕМЛЮ КИТАЯ*

К 100-летию со дня рождения изобретателя электроэрозионной обработки металлов –
академика Бориса ЛАЗАРЕНКО

*Отделение электротехники и автоматизации,
Харбинский технологический институт,
Китайская Народная Республика,
LIU Jinchun, No.4 Fuhua street, Nangang, Harbin, China, xdyang@hit.edu.cn*

Академик Борис Романович Лазаренко в 1943 г. изобрёл метод и предложил технологию электроэрозионной обработки металлов (ЭЭО). Это открыло новую эпоху, распахнуло «окно возможностей» для обработки материалов любой твёрдости непосредственно электрической энергией. С тех пор электрическая искра «освещала и освещает» машиностроительное производство Китая, как и многих других стран мира.

В 1960 г. один из авторов данного очерка был направлен на учёбу в ЦНИЛ-Электром АН СССР (Центральную научно-исследовательскую лабораторию электрообработки материалов), в то время мирового лидера в области электроискровых технологий, по рекомендации Харбинского политехнического института. В 1960–1962 гг. у академика Б.Р. Лазаренко учились ещё Ху Цзандин из Академии наук Китая и Чен Канчин из Шанхайского университета Цзяо Тун. Академик Б. Р. Лазаренко составлял для китайских стажёров индивидуальные планы обучения. Они слушали его лекции по теории электроискровой обработки и принципам её применения, по автоматизированным системам управления и контроля, по конструированию станков на базе электроискровой обработки. Они также проходили практику в лабораториях ЦНИЛ. Во время практики существенную помощь оказывали его сотрудники Б.Н. Золотых и Н.К.Фатеев, ставшие впоследствии известными в мире специалистами в своей области, а также супруга академика Лазаренко Наталья Иоасафовна. Те годы учёбы и общения с незаурядными личностями всегда будут живы в памяти благодарных учеников.

Чтобы понять, почему именно Китай, наряду с Японией и Тайванем, стал одним из центров развития и применения ЭЭО, нужно вернуться в 1955 г., когда профессора Б.Р. Лазаренко – заместителя академика-секретаря Отделения технических наук АН СССР – пригласили в Китайскую Народную Республику для работы советником при президенте АН КНР. В течение двух лет профессор Борис Лазаренко помогал при составлении перспективного (на 12 лет) плана научно-технического развития Китая, при разработке детальной программы развития науки. Одной из важных задач того времени было ознакомление местной инженерно-технической общественности с возможностями электроискровой техники, содействие в применении инноваций в промышленном масштабе. С помощью Бориса Романовича разработал план внедрения нового применения электрической энергии в Китае и тем самым заложены основы научно-технического сотрудничества Китая и СССР в областях,

* Тезисы доклада на симпозиуме, посвященные 100-летию со дня рождения академика Бориса Романовича Лазаренко, 13-17 сентября 2010, Кишинев.

связанных с применением электроэрозии. Это способствовало быстрому развитию в КНР теории электрообработки и практики её использования.

Новые методы обработки металлов нашли широкое применение в разных отраслях промышленности, в машиностроении. С помощью этих методов существенно повышаются качество и точность обработки материалов. В Китае уже в 1966 г. начали производить электроискровые устройства для упрочения поверхностного слоя металлов, а также электроискровые станки нескольких типов. Сейчас в Китае техника электроискровой обработки очень широко применяется. Например, только в 2009 г. более 200 специализированных производственных предприятий выпустило около 5000 электроэрозионных установок для резки печатей, штемпелей и более 45000 электроэрозионных (электроискровых) проволочно-вырезных станков. В настоящее время в Китае более 200 тысяч научных работников, инженеров, техников и рабочих связаны с электрообрабатывающими технологиями, в первую очередь в таких отраслях промышленности, как, например, космическая, авиационная, станкостроение, электроника, приборостроение и др.

Более 50 учреждений КНР, среди них вузы, государственные научно-технические институты, а также лаборатории электрической и нетрадиционной обработки металлов, предлагают курсы и практические занятия по электроискровой (электроэрозионной), или нетрадиционной обработке, для подготовки специалистов в области машиностроения, хорошо знакомых с механико-электрическими и комбинированными методами обработки материалов.

Для популяризации и продвижения электроэрозионной обработки в 1979 г. в Китае был организован филиал по проблемам электрообработки при Китайском обществе машиностроения (Chinese Mechanical Engineering Society – CMES), и этот филиал регулярно выпускает журнал по электрической обработке.

Мао Цзе дун, один из руководителей Китая XX века, по другому поводу как-то заметил, что одна искра может всю степь озарить. Сегодня можно сказать, что из электрической искры академика Лазаренко уже разгорелось пламя электроэрозионной обработки, которое все ярче и ярче освещает землю Китая, что способствует быстрому темпу развития машиностроения в стране. Мы, авторы статьи, работающие в области электрической обработки материалов, никогда не забываем заслуг академика Бориса Романовича Лазаренко!

Поступила 24.08.10

Summary

The renowned Academician Boris Lazarenko was the inventor (together with his wife N.I. Lazarenko) of the Electrical Discharge Machining (EDM) – an innovative method based on using electrical energy to treat materials of any hardness. It marked a new era in mechanical manufacturing technology. A large number of scientists and engineers deal with the EDM in machine-tool industry all over the world. In China, for example, more than 200 manufacturers are engaged in the production of EDM machine-tools, producing annually about 5000 EDM units and more than 45,000 CNC WEDM machines.

О БОРИСЕ РОМАНОВИЧЕ ЛАЗАРЕНКО И ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСТВЕ РАСТЕНИЙ

*Институт генетики и физиологии растений АН Молдовы,
ул. Пэдурий, 20, г. Кишинёв, МД-2002, Республика Молдова, maslobrod37@mail.ru*

Эта не строго академическая статья своим появлением в авторитетном академическом журнале «Электронная обработка материалов» обязана прежде всего главному редактору журнала Мирче Кирилловичу Бологе, который попросил автора написать о том, каким ему запомнился академик Борис Романович Лазаренко, какую роль он сыграл в выборе автором научной темы «Электричество растений» и какое развитие получила эта тема в Молдавской академии наук.

11 ноября 2010 года Б.Р.Лазаренко, выдающемуся учёному и организатору науки, бессменному руководителю Института прикладной физики Молдавской академии наук, исполняется 100 лет со дня рождения. Этой знаковой дате были посвящены международные конференции, прошедшие в мае 2010 года в Москве и в сентябре 2010 года в Кишинёве (в Институте прикладной физики). Как это уже принято в подобных случаях, в выступлениях некоторых участников звучали субъективные и эмоциональные мотивы, так что публикация настоящей статьи, связанной с юбилеем Бориса Романовича Лазаренко, также уместна, тем более в созданном им журнале. Автор ни в коей мере не претендует на полноту изложения темы и не считает, что его точка зрения является истиной в последней инстанции. Это просто посильная дань памяти большому учёному, учителю и человеку. Позвольте автору далее говорить от личного имени.

Борис Романович уже с первой встречи производил на любого слушателя сильное впечатление. Это можно понимать и в буквальном смысле. Встреча с ним была для меня подарком судьбы. То, что он великан в науке, я знал ещё до встречи с ним из учебника физики, где наряду с именами Ньютона, Фарадея, Ампера и других корифеев называлась фамилия первооткрывателя метода электроискровой обработки металлов. Теперь же я убедился, что он великан и внешне. Постараюсь как можно точнее передать свои самые первые ощущения.

От всего его облика веяло физической мощью. Когда он шёл по коридору, паркет чуть ли не стонал под его ногами. А когда он садился на какой-нибудь стул, так и казалось, что тот вот-вот рухнет под тяжестью его тела. Это была фигура этакого русского богатыря, и ассоциировалась она у меня с тугой сжатой пружиной. В посадке головы, обрамлённой литыми кольцами светло-серых волос, в крупных, как бы вырубленных чертах лица, в пронизательно-внимательном, испытующем взгляде чудилось что-то львиное. И это вначале внушало неوفиту – наряду с невольным почтением – вполне понятную робость.

Но стоило только «льву» улыбнуться, протянуть «лапу», простите, руку для рукопожатия (ваша ладонь при этом сразу тонула в его необъятной ладони), стоило только ему заговорить, как всегда, доброжелательно, дружелюбно, с подробными расспросами (по делу!) – и «грозный» великан мгновенно превращался в большого доброго друга-собеседника.

Масштабность первого впечатления при последующих встречах, естественно, снижалась, зато в отношениях учителя и ученика возникала редкая атмосфера тепла и доверия. Вы незаметно – и уже добровольно – становились соучастником и коллегой большого учёного, затеявшего грандиозную по замыслу программу развития вверенного ему института.

Борисом Романовичем владела, если говорить словами поэта, «одна, но пламенная страсть» – любовь к электричеству. Оно, мне кажется, представлялось ему в виде некоего живого существа, обладающего многими, пока ещё не познанными человеком талантами. И задача настоящего учёного, по мнению Бориса Романовича, как раз и заключалась в том, чтобы суметь увидеть эти таланты и применить их на пользу человека.

Когда-то, ещё до войны, он вместе с супругой Натальей Иоасафовной думал над тем, как защитить электрические контакты от разрушения, то есть от электрической эрозии. Он взглянул на старую, никак не поддающуюся решению проблему под другим углом зрения: а нельзя ли вредный эффект разрушения контактов поставить на службу человеку? Ведь при электрической эрозии металла, если последний использовать как анод, одновременно происходит и его физическая обработка,

правда, необычным резцом – электрическим, перед которым, оказывается, не может устоять металл любой твердости! При должном контроле режима обработки её можно сделать размерной. С другой стороны, металл катода, притянувший на себя из анода лавину частичек вещества, за счёт этого упорочняется! Вот вам и электрическое легирование. Так родился знаменитый метод электроискровой обработки металлов.

Душа Бориса Романовича с той поры и на всю жизнь была покорена всемогуществом электричества, которое можно использовать не только традиционно, превращая электричество в тепло, свет, механическую работу, но и по-новому – непосредственно, напрямую, как инструмент. Вот откуда, пожалуй, появилось у Бориса Романовича неуёмное желание «запрячь» само электричество для работы в разных областях техники, промышленности, сельского хозяйства, медицины, микробиологии.

В 1961 году Борис Романович был приглашён на работу в Молдавскую академию наук возглавить Институт энергетики и автоматики. Кстати сказать, он оставил в Москве созданную им Центральную научно-исследовательскую лабораторию АН СССР «Электром», ставшую мировым лидером в изучении метода электрической обработки металлов. На новое место работы он прибыл с большим багажом экспериментальных и теоретических данных, полученных в руководимой им лаборатории, с обширной картотекой работ и выписками из них по электрическим явлениям в неживой и живой природе, с ворохом новых идей по применению электричества в народном хозяйстве и – главное – с огромным энтузиазмом и желанием поскорее вывести свой любимый метод на широкий оперативный простор. Забегая вперёд, хочу сказать, что уже где-то через десять лет Молдова (а точнее, Институт прикладной физики Академии наук Молдовы), по словам учёных разных стран, стала по-настоящему родиной метода электрической обработки материалов и меккой его приверженцев.

Но вернёмся к началу. Личное обаяние Бориса Романовича, его коммуникабельность и научный авторитет, а также уникальное в жизни страны и её людей время – шестидесятые годы двадцатого века – всё это благотворно отразилось на состоянии дел во вверенном ему институте. Институт стал быстро набирать потенциал в кадровом, техническом и научном отношении. В 1964 году он стал называться Институтом прикладной физики и перешёл в один из новых просторных корпусов строящегося академического городка.

Хочу отметить такую черту облика Бориса Романовича, которая часто помогала ему «вербовать» себе будущих учеников и последователей. Он был прирождённым оратором. Его выступления – это слог, пафос, эмоции, в особенности тогда, когда он говорил о науке. В одно время он читал лекции в недавно организованном Кишинёвском политехническом институте и, как сейчас говорят, зажигал аудиторию. Слух о необыкновенном лекторе быстро распространился по институту и за его пределами, и вскоре в просторном помещении негде было яблоку упасть. Благодаря лекторскому таланту его выступления на конференциях часто были самыми запоминающимися. Лично я стал свидетелем того, как после его доклада на одной из диссертационных защит в качестве оппонента, весь зал встал и начал аплодировать.

В характере Бориса Романовича удивительным образом сочеталось, казалось бы, несоединимое: с одной стороны, он требовал строгого соблюдения методики опыта, уже ставшего традиционным и апробированным, а с другой – его то и дело тянуло к опытам, как он сам выражался, «хулиганским», отдающим в глазах «классиков» то ли мистикой, то ли авантюризмом (он мог сказать: «А что если попробовать вот так, а не как все остальные?»). Но ведь и сам его метод, демонстрирующий себя так наглядно неопровержимо, когда-то воспринимался учёными мужами как паранормальный. И действительно, по словам Артура Кларка, «по-настоящему развитая технология неотличима от магии». Недавно я вычитал по Интернету курьёзный факт: в немецкой технической печати середины XX века часто появлялись сообщения о том, что «за последние годы появился новый способ обработки металлов, называемый «электроискровым», о котором говорят как о чём-то мистическом и который даже считают лженаучным». Это о методе, который кардинально преобразовал всю технологию металлообработки!

В то же время Борис Романович не призывал делать опыт ради опыта. На выходе должен быть практический результат! Вот почему он срочно организовал при институте Опытный завод (редчайший случай в академическом учреждении!). На этом заводе научные наработки сотрудников института незамедлительно превращались в готовые приборы, оборудование, установки, причём промышленного типа. Завод тиражировал свою продукцию и продавал её заказчикам, получая возможность жить «на собственных харчах».

Я уже упоминал о журнале «Электронная обработка материалов». Он – уникальный в своём роде: пропагандирует достижения сотрудников Института прикладной физики и учёных разных

стран в новых областях применения электричества. В журнале есть целый раздел «Электрическая обработка биологических объектов и пищевых продуктов», в котором сразу стали публиковаться электрофизиологи растений Молдовы и других республик Советского Союза. Журнал Борис Романович создал в 1965 году, и уже через год главному редактору вручили подарок из США – первый переводной экземпляр журнала. С тех пор это стало традицией, журнал очень востребован и продолжает удерживать высокий – на мировом уровне – рейтинг среди научных журналов.

Поделюсь некоторыми личными воспоминаниями о своём начальном и последующем пребывании в лазаренковском «гнезде». На работу в Институт электрофизических проблем я поступил весной 1963 года на должность старшего лаборанта. Меня тут же подключили к выполнению общего для сотрудников института задания – монтаж установок для электрической стратификации виноградных прививок. Надо было, по идее Бориса Романовича, подвести создаваемое в проводнике электрическим током тепло точно к самому важному месту саженца – к месту сращивания привоя с подвоем, чтобы сращивание ускорялось и было более качественным, чем при стандартном прогреве всего растения вместе с теплицей. Электричество здесь работало всё же не напрямую, а через индуцируемое им тепло. Но идея понравилась виноградарям-практикам и профессору Кишиневского сельскохозяйственного института Леониду Васильевичу Колеснику, написавшему учебник по виноградарству. И они торопили учёных – биологические сроки поджимали.

И вот, в одной из больших комнат в центральном академическом корпусе, в котором, кстати, помещался Президиум Академии наук, уселись рядами сотрудники лазаренковского института – разных возрастов, рангов и профессий – и стали паять провода, соединять их болтами, а Опытный завод параллельно готовил «железо» электростратификационных установок. Тогда каждый из участников общего важного мероприятия, пожалуй, ещё не определился с выбором собственной темы для исследований в лоне института, но уже начал притираться к коллективу. Временами к нам захаживал шеф и наряду с серьёзными замечаниями выдавал очередную шутку, отчего в настроении аудитории неизменно наступало потепление. Что и говорить – работалось весело. И ничего удивительного, что позже, разойдясь по своим научным нишам, мы сохранили ощущение приобретённого единства и общей заинтересованности в деле, а впоследствии охотно шли на взаимные контакты, работая по разным тематикам.

Установки были сданы в срок. В числе прочих мне пришлось в качестве инженера апробировать их в производственных виноградных питомниках. Здесь же профессор Колесник тоже нашёл для себя и своих студентов занятие. Результаты внедрения получились хорошими.

Следующий поворот в освоении «электрической» темы произошёл со мной, когда Борис Романович придумал задействовать уже электрический свет для защиты садов от насекомых-вредителей, проще говоря, от ночных бабочек. Меня отправили в экспедицию в село Кицканы Тираспольского района Молдовы. Там в созревающих яблоневых садах, раскинувшихся по берегу Днестра, работали установки ЭФИ-2М (конечно, продукция Опытного завода), которые привлекали, собирали и, наконец, уничтожали несметное количество крылатых вредителей сада.

Главный узел установки – электрические лампы, разной мощности и разного спектра излучения. Лампы крепились на штанге, которую поднимали в вертикальное рабочее положение. Установки включали на всю ночь. Операторы (в числе которых был и я) периодически возвращали штангу в горизонтальное положение и снимали улов – бабочек, прилетевших к лампам и упавших в банки с бензином, которые были подвешены снизу ламп. Затем студентки-практикантки Кишинёвского университета во главе с доцентом Марией Ивановной Жигальцевой определяли видовой и возрастной состав бабочек, их плодовитость и с какой высоты они угодили в ловушки.

Было доказано, что: новый способ защиты сада позволяет получать яблоки в большем количестве и с лучшим качеством и, главное, экологически чистые, так как практически отпадала необходимость в опрыскивании сада ядохимикатами. В итоге руководитель нашей экспедиции Светлана Чернобровина вскоре написала монографию «Электрофизическая защита садов» и защитила по ней кандидатскую диссертацию, Мария Ивановна накопила материал для докторской диссертации, колхозники купили установки, а я дозрел до поступления в аспирантуру. Как видите, в данном случае была реализована идея практического использования электричества тоже не напрямую, а превращённого в свет. Но наука и здесь принесла ощутимую пользу народному хозяйству, что и предвидел автор способа и чему он всегда следовал в своих научных поисках.

Хорошо запомнился 1964 год, когда в Институте прикладной физики был объявлен приём в аспирантуру. Тогда-то Борис Романович в полную силу развернулся как учёный, обнародовав такой букет диссертационных тем по изысканию новых применений электричества, что голова у будущих соискателей учёных степеней шла кругом. Всё для них было в новинку, всё было страшно интересно.

Кроме чисто теоретических тем по изучению механизмов электроэрозии и апробированных тем электрической размерной обработки и электролегирувания металлов, тут было много и практических тем. Из них мне запомнились следующие – электрокавитация (влияние с помощью электрического тока на турбулентность потока), электрофлотация (электроочистка растворов, электросепарация минералов в растворе и т.п.), электроплазмолиз (дополнительное извлечение сока из растительного сырья), электродезинфекция (обеззараживание объектов электрическими токами и полями), электростимуляция растений и их электрические свойства (растение как генератор электричества). С годами список дополнялся, уточнялся, охватывая, таким образом, всё новые и новые грани использования электричества. Скажу сразу, что тот, кто брался за ту или иную тему, постепенно прикипал к ней, делался чуть ли не фанатом её, и она, тема, определяла затем всю дальнейшую творческую жизнь научного сотрудника.

Назову для примера только несколько имён. Прежде всего – это Мирча Кириллович Болога, ближайший ученик и сподвижник Бориса Романовича. Он защитил диссертацию доктора habilitat технических наук по теме «Электроконвективный тепло- и массообмен». Ныне он академик АН Молдовы. После кончины Бориса Романовича стал директором Института прикладной физики и главным редактором журнала «Электронная обработка материалов».

Скажу теперь о двух своих однокурсниках, выпускниках факультета механизации и электрификации Кишинёвского сельскохозяйственного института. Иван Исаевич Сафронов взял тему «Восстановление и упрочнение деталей сельхозмашин путём их электролегирувания» и вырос до доктора habilitat технических наук, профессора. Эдуард Владимирович Решетько занялся темой “Электроплазмолиз”. Здесь отмечу характерный для Бориса Романовича штрих. Он передал Эдику стопку своих тетрадей со словами: «Посмотрите, здесь мои мысли, гипотезы, выписки и прочее по возможности дополнительного извлечения сока из растительного сырья с помощью электрических импульсов; может быть, у вас что-то и получится в эксперименте».

И получилось! Созданная им вместе с Сергеем Петровичем Фурсовым экспериментальная установка позволила извлечь из фруктовой мезги 5–10 процентов дополнительного сока. Эдик тоже стал доктором habilitat технических наук. Способ запатентован у нас и за рубежом, на Опытном заводе были созданы промышленные установки, которые стали раскупаться заказчиками из разных стран. Спрос на них существует до сих пор. Чем не образец успешного внедрения науки в производство!

Теперь о себе и своих ближайших коллегах. Заведующий нашей лаборатории «Электрическое моделирование биологических процессов» Геннадий Михайлович Федорищенко передал пожелание Бориса Романовича, чтобы я взял в качестве диссертационной тему «Электрические потенциалы растений». Именно с этого момента моя жизнь пошла совершенно по-новому и очень правильному пути. До сих пор, уже имея за плечами солидный возраст и солидное положение, я не могу не говорить об этой теме без волнения. Она поразила меня сразу и навсегда блеском и силой.

«И в самом деле, разве не удивительно, что растение – генератор электрического тока, что оно полностью себя электрифицировало, что мельчайшие клеточные частички пронизаны электричеством, которое наладило в своем подопечном «государстве» уникальные системы сигнализации, энергетического обеспечения и материального снабжения? Электричество бдит границы и осуществляет экспансию растением жизненного пространства, хранит и накапливает знания об организме и окружающем мире, чинит здоровье и позволяет растению набирать высокую спортивную форму.

Это – и силы быстрого реагирования – своеобразные нервы растения, и силы сдерживания, силы конституционного порядка. Когда среда растения резко меняется, по его проводящим пучкам, как по электрическим кабелям, бегут электрические импульсы, передающие во все закоулки растительного организма сигналы «SOS» или просто сообщения о чем-то интересном для жизни растения – и оно соответствующим образом на это реагирует (кстати, нервная система человека и животных тоже работает с помощью электрических сигналов, бегущих по нервным волокнам, как по кабелям, а биофизики уже давно очень тщательно рассчитывают физические характеристики «живых» кабелей).

Вспомним чувствительную мимозу (в Индии ее называют «стыдливой невестой»), как она отдергивает свои листочки при малейшем прикосновении к ним, или насекомоядное растение росянку, хватающее своими волосками-щупальцами зазевавшихся комаров и мух. А усики обычных «лазящих» растений – винограда, фасоли, огурца, – чем не щупальцы: всмотритесь, как они «ощупывают» пространство в поисках малейшей опоры. Или вот еще: на лист «нечувствительного» растения фасоли упала капля воды, – и все растение тотчас буквально вздрагивает. А какая дрожь охватывает,

дерево, когда его листочки трепещут на ветру! Это – примеры творчества электрической сигнализации растений.

Когда же растению ничего не угрожает и обстоятельства меняются медленно, тогда жизнь растения определяется его «электрической» картой, мозаикой электрических зарядов, которые бывают и первой величины, и второй, и третьей, что-то сродни китайским точкам акупунктуры на теле человека и животного. Заряды первой величины – это зоны активного роста тканей – кончики корешков, ростков, набухающие почки, развивающиеся завязи, молодые плоды. Здесь высокий электрический потенциал, примерно на семьдесят милливольт превышающий потенциал других зон. Скажем так: это – сильные «центры», метрополии, которые, пользуясь своим высоким положением, иначе электрическим потенциалом, притягивают к себе энергетические и материальные ресурсы, накопленные «провинциями» – листьями, корнями, стеблями.

Эгоизм центров разумен, ибо они реализуют стратегические планы растения. Так плод, реквизируя запасы листьев (богатые химической энергией вещества – продукты фотосинтеза) и запасы корней (воду и минеральное питание, затребованные из почвы), живет как бы в долг, зато гарантирует растению ни много ни мало – бессмертие. Заряды меньшей величины решают тактические задачи. По мере удовлетворения потребностей и физического обустройства центры постепенно умеряют свои аппетиты. Взамен их на территории растительного государства возникают новые центры. Их еще не видно невооруженным глазом, но электрически они уже вполне обозначились.

Итак, сверяясь с электрической картой, растение совершает свой жизненный круг с памятью о прошлом, с заботами о настоящем и задумками на будущее. Карта судьбы! Эта карта-матрица имеет разные срезы – от субклеточного до надорганизменного, где все схвачено так называемыми обратными связями и где существуют закономерности, обнаруженные ботаниками и морфологами, генетиками и физиологами, биохимиками и биофизиками. Причем то, что НАД является руководящей и направляющей силой того, что ПОД (это закреплено знаменитой формулой, выведенной физиками, биологами и философами: судьба части есть функция ее положения в поле целого)».

Так я говорил позже в одной из своих итоговых статей. И вы меня поймете, почему я, пусть это будет громко сказано, на всю жизнь остался верноподданным Его Величества Электричества Растений. И очень счастлив, что несколько моих кирпичиков лежат в фундаменте величественного здания науки о «растительном» электричестве.

Тогда, в 1964 году, многое из того, что я процитировал выше, в науке ещё не было известно, а то, что было известно, не всё было известно мне. Поэтому невольно приходилось идти по проторенному кем-то пути. Но это не удручало, а при совпадении позиций, напротив, радовало, что ты не хуже других. Более того, даже сознательное повторение чьих-то достижений очень полезно в науке для обретения уверенности в своих силах.

Тогда в стране электрофизиология растений только вставала на ноги. Решающим толчком для её развития послужило выступление профессора Тимирязевской сельскохозяйственной академии Ивана Исидоровича Гунара на учёном совете академии, а затем публикация его доклада в 1955 году в журнале «Известия ТСХА» под названием «Проблема раздражимости растений и дальнейшее развитие физиологии растений». Поднятые вопросы не во всём были оригинальны, но они обратили внимание на незаслуженно забытую науку о «растительном» электричестве. С нового «пункта наблюдения» открывались доселе неизученные захватывающие горизонты для физиологии и биофизики растений.

В стране стали возникать «электрофизиологические» очаги – в Москве, Ленинграде, Горьком, Тбилиси. А в Молдове, в Институте прикладной физики, я и мои ближайшие коллеги Лиана Камилловна Чернова и Михаил Николаевич Прохоров определялись с конкретными темами в рамках большой темы «Электричество растений», создавали и сообща отлаживали экспериментальную установку. Сейчас, с высоты современных достижений науки, наша установка – самая простенькая. Но тогда каждый её узел становился серьёзной проблемой для нас.

Датчиков потенциалов (неполяризующихся хлорсеребряных электродов, не травмирующих живой объект и не создающих в месте контакта с ним «паразитных» потенциалов) не было, усилителя потенциалов (для растительных объектов требовался усилитель с высоким входным сопротивлением) не было, самописца, регистрирующего динамику потенциалов на его движущейся ленте, опять же не было.

А ещё нужна была экранированная камера, в которую надо было упрятать наш объект с датчиками, дабы на них не сели «наводки» (электромагнитные помехи), искажающие потенциал, создаваемый непосредственно живым объектом. А саму камеру нужно было прятать в подвальное помещение, дабы избежать механических вибраций. И, наконец, самое главное – к камере и прибору надо

было подвести надёжное индивидуальное заземление, чтобы сделать стабильным потенциал сравнения. Сейчас эти требования видятся несколько завышенными, но это нам было очень полезно как школа аспиранта.

Хотя в Институте была неплохая техническая служба, ввиду специфики нашей темы многое пришлось доделывать своими руками, осваивая смежные профессии электрохимика, стеклодува, электротехника, конструктора, монтажника (такая ситуация, кстати, была типичной для электрофизиологов растений всего Советского Союза).

Главным объектом своих исследований мы выбрали семена из соображений удобства и их малоизученности с точки зрения электрических свойств. Постепенно определились зоны интереса: Лиана Камилловна взялась за электричество отдельно взятого семени и его частей (зародыш, эндосперм, кожура) и его связь с физиологией семени, Михаил Николаевич – электричество группы совместно прорастающих семян как механизм фитоценоза, я – за электрическую полярность семян и электрическую карту семян как матрицу растительного организма. Вскоре свою тему я расширил электрической полярностью растений. Поскольку это был очень важный шаг для меня, остановлюсь на нём более подробно.

Как выпускник сельскохозяйственного института я понимал, что для успешного раскрытия темы совершенно недостаточно педалировать только её техническую сторону, более важно глубоко знать сам растительный объект и любить его. Да, да, и любить. По крайней мере знать, что он на целый порядок чувствительнее человеческого организма на любые самые слабые внешние воздействия. И я пошёл в альма-матер – в сельскохозяйственный институт. Там мне порекомендовали обратиться к академику Анатолию Ефимовичу Коварскому, заведующему кафедрой селекции и генетики института, который одновременно возглавлял Отдел генетики Академии наук.

Он во многом напоминал Бориса Романовича – внешним богатырским обликом, демократичностью, широтой интересов, нетривиальностью мышления и беззаветной преданностью науке. Кроме прочего он занимался живописью и очень любил художественную литературу (а Борис Романович, добавлю, страстно увлекался классической музыкой). Последующее многолетнее общение с ним я тоже считаю подарком судьбы. Анатолий Ефимович не только сразу понял, в чём я как аспирант нуждаюсь, но тут же свёл меня со своим учеником – заведующим лабораторией биофизики профессором Валерием Николаевичем Лысиковым, моим будущим вторым научным руководителем.

Меня ждала невероятная удача. В лаборатории Валерия Николаевича уже более года упорно занимался именно электрофизиологией растений его аспирант Абба Ихилевич Духовный. И какой темой – электрические сигналы растения кукурузы при опылении и оплодотворении! Гениальная идея, пришедшая в голову заведующему лабораторией физиологии растений сельскохозяйственного института профессору Лазарю Михайловичу Дорохову и безвозмездно подаренная коллегам – изучать электрические сигналы у растения, вызванные не экстремальными, болезненными и нетипичными для него раздражителями – уколом, надрезом, ожогом, ядом, как это обычно делают биофизики, а природным раздражителем – пылью. Дать растению то, к чему оно готовится всю жизнь – к воспроизводству потомства. Просто надо положить пыльцу, мужскую клетку, на пестичную нить початка, ведущую к женской яйцеклетке, и пусть пыльца прорастает, вытягивая свой хоботок, который называют рыльцем, пока не достигнет яйцеклетки, чтобы из неё затем потихоньку сформировалось семя.

А ведь пыльца диаметром в десяток микрон тоже экстремальный и комплексный раздражитель: попадая на нить, она производит механическое раздражение, далее, набухая, пускает на нить свою химию, прорастая внутри нити, она буквально раздвигает окружающие её клетки нити и наконец сливается с яйцеклеткой.

И все эти акты сопровождаются характерной импульсной электрической активностью нити, а последний акт вообще потрясает всё растение: по всему его телу пробегают электрические импульсы новых типов, заставляя растение изменять дыхание, фотосинтез, поглощение воды и минеральных веществ!

Я не удержался и фактически рассказал содержание всей кандидатской диссертации Духовного, дальше которой по информативности спустя уже более сорок лет в мире ещё никто не продвинулся. А вначале Абба Ихилевич был послан руководителем на год стажироваться в Москву к самому Гунару. Там посланец Лысикова досконально освоил методику измерения электрических потенциалов растений, собрал установку, научился делать микроэлектроды с диаметром кончика в один-два микрона, чтобы забираться ими в клетки нити початка, а вернувшись домой, стал получать оригинальные данные для диссертации.

Абба Ихилевич был до конца своих дней моим ближайшим другом и коллегой. Он подарил мне свой усилитель, помог смонтировать автоматизированную многоканальную электрофизиологическую установку, благодаря которой я смог измерять топографию потенциалов или электрическую карту растений сразу по 24-м точкам. Не удивительно, что наша тройка часто «крутилась» около Лысикова и Духовного, а я впоследствии вообще перешёл на постоянную работу в лабораторию биофизики.

А о Борисе Романовиче как об учёном, организаторе науки и человеке ещё хочу рассказать следующее. Борис Романович мог быть мягким и обходительным, но, когда это требовали обстоятельства, проявлял необходимую жёсткость. Решая текущие и срочные, нередко экстраординарные научно-организационные и производственные вопросы, он умело улаживал неизбежно возникающие в таком крупном институте конфликтные ситуации, инициировал и поощрял конструктивное сотрудничество и взаимодействие различных подразделений как чисто теоретических (квантовая механика, электроника, оптика, рентгеноструктурный анализ), так и с практической направленностью (различные аспекты электромагнитной обработки материалов).

В этой связи мне хотелось бы рассказать о событии, скорее всего нетипичном для научной атмосферы института, но ярко характеризующем Бориса Романовича с несколько новой стороны – как находчивого, надёжного и неустрашимого защитника своих идей и своих сотрудников, взявшихся за практическую реализацию этих идей. И поскольку название моей статьи, предложенное редактором журнала, обязывает написать всё, что я знаю о Борисе Романовиче, я решаюсь рассказать здесь и об этом событии.

И да простят меня коллеги. Дело давнее. Иных уж нет, а те – далече. По прошествии сорока с лишним лет мне всё это видится уже сквозь романтическую дымку, а виновники события представляются скорее участниками увлекательного приключения, которое может случаться и в «скучной» научной среде. Дело касалось темы, любимой нами и Борисом Романовичем, – электростимуляции и электрических свойств растений.

Я уже говорил, что стараниями директора в институте царила атмосфера взаимопонимания и взаимопомощи. Но иногда случались сбои. Люди есть люди: им всё же свойственны недостатки, например безапелляционное неприятие нового и вечное критиканство. Нашей группе Борис Романович явно благоволил, подчёркнуто выделял её среди остальных исследовательских групп, что не всем могло нравиться. А нам, по большому счёту, выделяться-то пока что и не следовало бы и вести себя с оппонентами не мешало бы поскромнее. И вот почему. Тема электростимуляция растений пока что нам не задалась. Она, к нашему удивлению, в науке оказалась очень древней, но до сих пор почему-то не поддавалась удовлетворительному решению. Эксперименты по теме биоэлектрических потенциалов семян часто тормозились сложностями методики, и отсюда получались плохо воспроизводимые данные. Окружающие не зная об этом не могли.

«Чистые» физики говорили, что мы измеряли банальный электрохимический потенциал, не имеющий отношения к «живому электричеству», но если даже он и создавался семенем, то это был побочный продукт производства. И в то же время, когда мы начинали получать данные, заслуживающие доверия, всё равно находился дотошный «правдоискатель», который, бегая по институту с каким-то старым, невзвест откуда добытым журналом, доказывал, что мы просто повторяем кого-то. Мы, разумеется, стояли на своём.

Вопрос был вынесен на научный семинар института, схлестнулись разные точки зрения, в итоге стороны не пришли к консенсусу. Для разрешения возникших разногласий и прояснения ситуации с темой и полученными по ней результатами решено было созвать специальное заседание учёного совета института, после чего, разумеется, должны были последовать оргвыводы.

И тогда Борис Романович, дабы не подвергать неоправданному риску тему и её исполнителей, срочно командировал двух членов нашей тройки – Лиану Камиловну и Михаила Николаевича – в Москву в компетентные учреждения с целью получения оттуда положительных отзывов на нашу работу и представления их на учёный совет.

Мои коллеги, как оказалось, развили в столице бешеную активность, потому что всего через два дня Борис Романович вызывает меня и сообщает: «По просьбе ваших ребят приказываю срочно ехать к ним на выручку, захватив с собой все оставшиеся материалы опытов – чистовые и черновые, там вы будете делать доклад на расширенном семинаре в Институте физиологии растений Большой академии». Я ощутил прилив гордости за своих коллег. Этот институт был одним из лидеров в стране по изучению электрических свойств растений, а его директор академик Андрей Львович Курсанов, учёный с мировым именем, являлся горячим сторонником этого нового научного направления.

Что же было дальше? За ночь в гостинице мы подготовили большой общий доклад с красочными иллюстрациями. Договорились докладывать все втроём, дополняя друг друга. И вот – переполненный зал заседаний, есть маститые хозяева и гости. Много нашей братии – рядовых научных сотрудников. Атмосфера – благожелательная. Не припомню, когда мы ещё с таким подъёмом выступали на научном форуме! Зал был наэлектризован. После доклада – уйма вопросов и выступлений, были предложения совместных опытов с двусторонними выездами на места. В итоге мы получили прекрасный отзыв за подписью директора и его зама по науке профессора Аркадия Аркадиевича Прокофьева. В отзыве, кроме высокой оценки нашей работы, содержалась настоятельная рекомендация нашему институту всячески поддержать начатые исследования.

Но мы ещё не знали, что за пару дней до этого в Кишинёве должно было состояться злополучное заседание учёного совета нашего института и что Борис Романович придумал, как это заседание отодвинуть. Он просто на него не пришёл, сказавшись больным и для верности взяв больничный лист. За отсутствием, как говорят, фигуранта заседание было перенесено. А тут в аккурат подоспел и московский отзыв, и наш вопрос отпал сам собой.

Трудно сказать, кто больше радовался победе – мы или Борис Романович. Мы радовались не только тому, что получили высокую поддержку, но и всему тому, что случилось. Ведь, не будь местного давления, разве мы смогли бы обрести таких могучих покровителей, разве смогли бы по настоящему понять и тему, и самих себя, и в будущем состояться в науке? Есть мудрое изречение в Учении Живой Этики Рерихов: препятствиями растём. Окрылённые московским успехом, мы принялись за работу с утроенной энергией и с ещё большим энтузиазмом. Обычно наша тройка все эксперименты делала сообща. Затем по взаимному соглашению «общее имущество» делилось по интересам, но не столько в плане выделения каждому конкретного массива данных, сколько в их интерпретации (так как каждый должен был «пахать» на свою тему диссертации). Мне досталась тема «Электрическая полярность семян» как одно из следствий их электрической карты. Она логично дополнялась темой «Электрическая полярность растений», которую я вёл в другом месте – у своего второго руководителя диссертации, профессора Валерия Николаевича Лысикова.

Вскоре из общения с нами Борис Романович сделал вывод, что мы стали «солиднее» – прибавили к начальному заделу приличный багаж идей и собственных экспериментальных фактов, и предложил снова выступить с докладом на научном семинаре института, но по типу московского семинара. Так мы и поступили: как и в Москве, доклад делали втроём, но каждый говорил «о своём наболевшем»: Лиана Камиловна – о проблеме в целом и нашей концепции, Михаил Николаевич – об электрических потенциалах отдельных частей семян, целых семян и группы совместно прорастающих семян как модели фитоценоза, я – об электрической полярности растительного организма, начиная от прорастающего семени и до взрослого растения. Центральная идея общего доклада – электрические потенциалы растительного организма играют ведущую роль в его росте и развитии, и можно сказать, что они – матрица формирования растительного организма. Это даёт ключ к пониманию того, как управлять ростом и развитием растений с помощью внешних электрических полей и токов: надо этими факторами поддерживать матрицу на оптимальном уровне. Пусть эта центральная идея, как выяснилось, не совсем была оригинальной, но к ней мы подошли через результаты собственных опытов, и наша уверенность, что мы «на правильном пути», помогла нам в дальнейшем выйти на действительно оригинальные идеи.

На этом семинаре, без большого преувеличения, мы себя полностью реабилитировали. Доклад сделал нас популярными личностями в институте в хорошем смысле слова, и с этих пор никаких нареканий в наш адрес мы больше не слышали. Это был праздник и Бориса Романовича. Он даже на радостях подарил мне свою заветную папку с материалами по электрическим свойствам и электростимуляции растений, собранными когда-то его московским аспирантом, чтобы я, по примеру Эдика Решетько, выудил оттуда информацию для практического использования.

Для характеристики творческой личности Бориса Романовича нельзя не отметить его главную роль в организации в нашем институте Всесоюзных конференций «Электронная обработка материалов», где он был неизменным председателем Оргкомитета (в его состав входил представитель и нашей «гвардейской» тройки).

Эти конференции являлись смотром сил не только «электроискровиков» разных направлений, но и электрофизиологов растений, которым председатель отдавал целые секции в программе конференции и даже поручал делать пленарные сообщения. Трудно переоценить вклад этих форумов в консолидацию сил электрофизиологов растений страны.

Все «электрофизиологические» флаги Советского Союза в гости были к нам – из Москвы (кафедра биофизики Московского госуниверситета, кафедра физиологии растений Тимирязевской сель-

скохозяйственной академии), Ленинграда (кафедра физиологии растений и лаборатория биофизики госуниверситета, лаборатория кибернетики Агрофизического института), Горького (кафедра биофизики госуниверситета), Челябинска (кафедра биофизики госуниверситета), Мичуринска (лаборатория биофизики селекционно-генетической станции), Крыма (лаборатория биофизики Никитского ботанического сада), Киева (кафедра биофизики госуниверситета), Минска (лаборатория биофизики Института экспериментальной ботаники), Алма-Аты (кафедра биофизики госуниверситета), Харькова (кафедра биофизики университета). Не называю здесь заведующих этих учреждений, учёных с громкими именами, и так получился, извините, длинный список, но мне хотелось представить географию нашей замечательной темы.

Достижения молдавской фаланги (из Института прикладной физики, Отдела генетики и сельскохозяйственного института) очень даже сильно смотрелись на общем фоне: электрическая карта семян и растений, электричество растений в процессе их жизнедеятельности в природной обстановке, электричество растений в период их опыления и оплодотворения.

Вспоминаю, как Борис Романович волновался за нас накануне Первой конференции 1967 года, даже устроил нам репетицию в зале пленарного заседания. Позже уже волновались мы за своих учеников. Потом мы тоже стали ездить по Союзу на всевозможные конференции и достойно представлять молдавскую электрофизиологическую науку. Так, уже в 1967 году мы были участниками Симпозиума по бионике в Минске и заодно провели там совместный опыт в Институте экспериментальной ботаники, где впоследствии Михаил Николаевич защищал кандидатскую диссертацию.

Ещё одно воспоминание, добавляющее новую черточку к облику Бориса Романовича. Он не хотел, чтобы наши опыты с семенами так и остались в лабораторном варианте. И организовал для нашей тройки экспедицию в чудесный уголок природы – в село Иванча Оргеевского района. Там в полевых условиях мы должны были проверить, как будут расти растения из семян с разным электрическим потенциалом, а также из семян, высаженных группами (по идее, семена как отдельные электрические генераторы, объединённые в определённом порядке, создают мощное общее электрическое поле, которое может ускорить рост выросших из них растений). Кроме того, в процессе роста растений надо было измерять их электрические потенциалы и в перспективе стимулировать растения электрическим током. Для этого в наше распоряжение предоставили машину – специализированную лабораторию на колёсах. Начальником экспедиции назначили меня.

То ли был удачный в климатическом отношении год, то ли мы удачно применили свои методики, но уже на глаз было видно, что наши опытные растения по высоте и габитусу превосходили контроль. Мы даже побоялись опубликовать эти данные, чтобы не вызвать нездоровый интерес. Самым разумным было повторить программу экспедиции в следующем году.

И вот в один из обычных рабочих дней, когда мы, ползая на четвереньках, в очередной раз устанавливали на растения кукурузы электроды, катит к нам легковая машина, затем резко тормозит у самого края зелёного массива, и из неё выходит, кто вы думаете, конечно, Борис Романович! Визит-эффект был тот ещё! Но нам было что показывать! Засиделся тогда с нами Борис Романович допоздна. Даже поел ухи, которую мы соорудили из рыбы, выловленной из местного озера. Тем же вечером он уехал. О результатах своей поездки он, конечно, не умолчал. Наверное, поэтому о них прослышали даже в Москве, потому что к нам дозвонился Аркадий Аркадиевич Прокофьев, правая рука Андрея Львовича Курсанова, с просьбой посмотреть наши полевые опыты. Мы немного переполошились, но встреча прошла на высоком уровне – по-семейному: после научной части, само собой, вечер песни у палаточного костра, просмотр фильмов о турпоходах по Уралу возглавляемой им команды учёных-романтиков, и опять же была уха.

Кстати, к нам на «экскурсию» приезжали и местные любопытные – коллеги из Отдела генетики. Они тут же загорелись приобрести такую же машину-лабораторию, как у нас. Потом как раз с её помощью аспирант Валерия Николаевича Лысикова Федор Георгиевич Олоер в течение трёх лет измерял электрические потенциалы у мутантных (разных по окраске и габитусу) растений кукурузы, растущих в поле с весны до осени. Оказалось, что это было сделано впервые в мире. Федор Георгиевич накопил гору оригинальных данных, на которых защитил кандидатскую диссертацию.

А у нас организовать экспедицию на следующий год не получилось. Так вышло, что я перешёл в Отдел генетики, в лабораторию своего второго научного руководителя, и вплотную занялся монтажом многоканальной автоматизированной установки, получая ценные советы и помощь от Аббы Ихилевича, а Лиана Камиловна и Михаил Николаевич выехали на новое место жительства в Краснодар.

Но творческие связи мои с Институтом прикладной физики не ослабели. И в этом огромную роль сыграл сын Анатолия Ефимовича Коварского, будущий академик Виктор Анатольевич, заве-

дующий лабораторией физической кинетики Института прикладной физики. Он счастливо сочетал в себе глубокие знания физики и биологии, к тому же профессионально писал стихи. Достойный преемник и продолжатель дел Бориса Романовича, соратник Валерия Николаевича, он добавил к нашим работам фундаментальности, создал Общество биофизиков Молдовы. Под его руководством стали проходить в Кишинёве международные конференции по биофизике, где наши подходы были приняты международным сообществом биофизиков с интересом и пониманием.

Опираясь на личные впечатления, хочу добавить ещё один штрих к творческому портрету Бориса Романовича как учёного, умеющего подавать товар лицом. С начала 70-х годов в Советском Союзе и в мире начался настоящий бум в использовании лазеров (оптических квантовых генераторов) в технике, медицине, общей биологии и сельском хозяйстве. Меня лично лазерный луч с его строгой монохроматичностью, когерентностью, поляризованностью, мощностью, сверхкороткой длительностью импульса и направленностью сразу заинтриговал как уникальный, доселе не используемый электрофизиологический раздражитель для растений. Он мог также выступить в качестве нового фактора стимуляции растений.

Первые положительные результаты применения лазерного света для активации электрического ответа растений и их роста я и мои коллеги получили в совместных опытах с кафедрой биофизики Казахского госуниверситета. С помощью заведующего этой кафедрой профессора Виктора Михайловича Инюшина наша лаборатория биофизики связалась с НИИ «Исток», которым руководил академик АН СССР Николай Дмитриевич Девятков. Там выпускали лазеры разных типов, и нам удалось заключить с НИИ «Исток» хоздоговор на тему «Использование лазера как инструмента в биофизике растений и фактора активации роста и генетической изменчивости растений».

И тут подключился Борис Романович со своим Опытным заводом. С Николаем Дмитриевичем он был знаком. Завод быстро построил специальную автоматизированную установку полупромышленного типа для предпосевной лазерной обработки семян. Она работала следующим образом: на движущийся зеркальный стол ровным слоем подавались семена, на них действовал лазерный луч, облучённые семена, пройдя зону обработки, ссыпались щётками в лоток.

Борис Романович распорядился поместить установку в одну из комнат своего кабинета в центральном корпусе Академии наук (тогда он уже был вице-президентом академии) и стал приглашать гостей на смотрины – производственников и большое начальство, например министров, первого секретаря компартии Молдовы, президентов академий наук соседних республик и других.

Представьте теперь, каким было состояние гостей, ещё ни разу не видевших лазер: как только они входили в тёмную комнату, где стояла установка, им в глаза сразу бросались какие-то неземные «зайчики», бегающие по потолку и высвечивающие силуэты невиданного прибора и оператора. Мерный шум мотора усиливал впечатление, что здесь происходит какое-то космическое действо. Признаюсь, что лично на меня вначале один только лазерный луч тоже действовал завораживающе. Прибор попал на ВДНХ, и, как мне кажется, комиссия, наградившая за это Бориса Романовича медалью и дипломом, тоже восприняла прибор больше эмоционально, чем рационально.

Перехожу к периоду своей работы у Валерия Николаевича. В Кишинёвском сельскохозяйственном институте функционировало уникальное сооружение – Гамма-поле: воздействию радиации подвергали растения, растущие в почве обычного колхозного поля. Источник гамма-излучения находился в центре круга радиусом 50 метров. Границы круга были обведены земляным валом высотой 5 метров. И вот моя многоканальная установка добросовестно автоматически записывала изменение электрических потенциалов растения при действии гамма-лучей, а я находился в безопасном месте за земляным валом. Оказалось, что растения электрически реагируют на фактор, который человек обычно не воспринимает своими чувствами, хотя подвергается при этом смертельному риску, а у растений возникала электрическая реакция с амплитудой до 15 милливольт. Это – к характеристике высокой чувствительности объекта и информативности его электричества.

Расскажу о совместных опытах, проведенных нашей лабораторией биофизики и лабораторией биофизики Молдавского института виноградарства и виноделия. Наши коллеги впервые в мире создали автоматизированную многоканальную радиометрическую установку, позволяющую непрерывно измерять транспорт веществ по растению (вещество использовалось в форме радиоизотопа). Я и новый мой коллега Абрам Яковлевич Земшман совместили в одном и том же эксперименте работу двух многоканальных установок – моей электрофизиологической и его радиометрической.

Главное наше достижение: удалось доказать, что электрический сигнал, возникающий в листьях растения при его освещении, способен распространяться до корней и вызывать приток в растение веществ из почвы или водного раствора задолго до прихода к корням постулируемого в литературе химического сигнала – ассимилятов, продуктов фотосинтеза. Следовательно, нами был обнару-

жен ещё один, неизвестный ранее, оперативный механизм связи светового и минерального питания у растений – электрофизиологический.

Академик Андрей Львович Курсанов, прослышав о наших опытах, горячо их одобрил (сам он был одним из авторов первого механизма, описанного в учебниках). Позже наш результат мы отшлифовывали в лабораториях биофизики Никитского ботанического сада и Ленинградского государственного университета. Он вошёл в анналы электрофизиологии растений и в наши докторские диссертации.

Через несколько лет, в 1985 году, в Институте экологической генетики (он вырос из Отдела генетики) стал в строй Биотрон, детище Александра Александровича Жученко, президента нашей Академии наук и директора названного института. Биотрон сразу стал визитной карточкой всей молдавской Академии наук. Это замечательное сооружение, не имеющее аналогов в Европе, было настоящим диагностическим и профилактическим центром для растений, где самочувствие растений, помещённых в климатические камеры, всесторонне определялось с помощью системы специальных датчиков – электрических, ростовых, водного потока, фотосинтеза, дыхания, температуры, транспирации. Данные поступали на ЭВМ, где автоматически обрабатывались по специальным программам.

Наконец-то «сумасшедшие» идеи Бориса Романовича обрели самую современную экспериментальную базу для своей реализации. При Биотроне работало несколько, как их официально называли, творческих групп. В одной из них, а именно в электрофизиологической, я был руководителем. Нашей группе удалось продолжить начатые в Институте прикладной физики и в лаборатории биофизики (у профессора Лысикова) исследования. Была доказана способность электрических сигналов распространяться не только в пределах одного растения, что было известно и прежде, но и переходить с одного растения на другое при их контакте через корни или надземные органы, и выполнять определённую физиологическую функцию, которую мы контролировали биотроновскими датчиками. Сигнал имел сложную пространственно-временную структуру, будучи волной переменного электрического поля растения. При ритмическом раздражении растения внешними факторами (свет, температура, давление водного потока) электрические сигналы переводили всё растение и даже группу соприкасающихся корнями растений в режим синхронного колебания электрических потенциалов. Получалась единая колебательная электрическая система. Между участками этой системы происходил энергоинформационный обмен. Мы послали статью об этом эффекте в редакцию самого престижного научного журнала Советского Союза «Доклады Академии наук». Разрешение на её публикацию дал главный редактор журнала академик Андрей Львович Курсанов.

Мой ученик Сергей Николаевич Шабала обнаружил в растении скрытые эндогенные (внутренние) ритмы электрических и физиологических процессов, которые он идентифицировал как осцилляторы с характерными резонансными частотами. Оказалось, что при воздействии внешними факторами на резонансной частоте можно управлять ростом и развитием растений.

Расскажу ещё об одном совместном с Шабалой опыте. Мы задались вопросом: а нельзя ли передать электрический сигнал с одного растения на другое в «чистом» виде, поскольку в растении этот сигнал обычно сопровождают сигналы химической и гидродинамической природы. Это нужно было для того, чтобы однозначно доказать функциональную роль электрического сигнала в жизнедеятельности растений и тем самым снять возражения оппонентов, повторяемые ими уже более полувека.

Усик огурца навивали на один конец железного сердечника, на другой его конец навивали усик второго растения. Получился, как мы его называли, биотрансформатор. Встречные усики не соприкасались между собой. Растения корнями помещали в отдельные вегетационные сосуды. И когда лист одного из растений биотрансформатора мы начали поджигать, надрезать или капать на него соевым раствором, от очага раздражения стал распространяться по растению и переходить на второе растение импульсный электрический сигнал (в литературе его называют потенциалом действия). Параметры сигнала (амплитуда, форма, длительность и другие) были одинаковыми на обоих растениях.

Если сигнал измерялся с помощью нескольких датчиков, можно было увидеть, как с одного растения на другое передается электрическая стереополярность объекта, по нашему мнению, энергоинформационный «образ» объекта.

Сейчас мой лучший ученик Шабала – профессор Тасманского университета (Австралия) – уже имеет свою школу электрофизиологов растений. О себе и о нём могу сказать словами поэта Винокурова: «учитель, воспитай ученика, чтоб было у кого потом учиться».

Шабала помог мне экспериментально обосновать концепцию растений и сообщества растений как ансамбля электрических осцилляторов, связанных с ведущими физиологическими процессами. Спектр частот этих осцилляторов, как мы полагаем, запрограммирован в генотипе, и их можно трактовать как «волновые» гены растительного организма.

Анализ подробной топографии электрических потенциалов на семени и на растении (тут, кроме прежних макроэлектродов, были использованы дистанционные микроэлектроды) дал возможность описать полную электрическую карту растения или его электрическую стереополярность, выполняющую роль энергоинформационного «образа» объекта. Эта стереополярность отражает и особенности архитектуры, точнее, стереогеометрии растения – его морфологической левизны или правизны (многие растения имеют спиральное расположение листьев – левое, то есть по часовой стрелке, или правое, то есть против часовой стрелки). Кстати, этот признак связан с полом и продуктивностью растения. В практическом плане наша биотроновская группа смогла разработать электрофизиологические экспресс-методы оценки устойчивости растений к экологическим стрессам – холоду, жаре, засухе, загущению. Определение последнего признака базируется на критерии синхронизации электрических потенциалов растений, составляющих фитоценоз (сообщество растений), по сравнению с вариантом растений, неустойчивых к загущению. Этот же критерий определяет степень надёжности и устойчивости функционирования фитоценоза. Как видно, здесь – продолжение работ моего давнего коллеги Прохорова.

Простите меня, читатели, что я слишком «растекаюсь по древу», но электрофизиологическая тема неисчерпаема. И всё-таки не удержусь и вкратце расскажу ещё об опытах, которые для меня кажутся чудом, хотя я повторял их многократно и они уже обнародованы в известных изданиях. Надо два семени, соприкасающиеся зародышами, проращивать в течение суток, а затем их разнести друг от друга на далёкое расстояние (в нашем случае оно доходило до 7 километров). Далее, на одно из семян подать стресс (температурный, химический или радиационный) и посмотреть, какие проростки вырастут из двух семян нашей пары. Так вот, стресс отразится на физиологии проростка из семени как подвергнутого, так и не подвергнутого действию стресса. Самое поразительное, что при гамма-обработке семени хромосомные нарушения зарегистрированы не только в корешках проростка из этого семени, но и в корешках проростка из другого семени, на который этот фактор не действовал. По какому каналу передавалась информация? Вначале, когда семена прорастали вместе, это был электромагнитный канал (по этим данным у нас даже напечатана статья в центральном журнале «Доклады Академии наук» с рекомендацией Андрея Львовича Курсанова). Но затем семена, как я уже сказал, разъединяли и помещали в экранированные от электромагнитных полей камеры. А сигнал всё-таки проходил! Какой? Невольно закрадывается мысль о существовании телепатической связи в мире растений. Правда, есть утешение, что подобный эффект наблюдается и в квантовой механике (там он называется нелокальной связью). Думаю, что Борису Романовичу наши результаты пришлись бы по душе.

Скажу ещё, вернее, только назову проведенные нами многочисленные опыты (в том числе на Биотроне), которые пока что не находятся в русле плановых тематик, но которые затрагивают фундаментальную проблему взаимодействия полей человека и растения. Эта проблема давно рассматривается серьёзными биологами (растениеводами и селекционерами), как заслуживающая большого внимания. Прежний мой скепсис по отношению к ней, к счастью, оказался беспочвенным. Суть в следующем: растение электрически отвечает на мысленное воздействие человека, и ответ зависит от характера программы, заключённой в этом воздействии! Тут надо уточнить, что опыт удаётся не каждому оператору.

В заключение, возвращаясь к любимой Борисом Романовичем теме электростимуляции растений, приведу ещё один отрывок из моей итоговой статьи.

«Еще в 18-м веке, то есть до возникновения самого учения об электричестве, – помните, оно началось со знаменитого спора Гальвани и Вольты о «животном» электричестве? – было повальное увлечение «электрокультурой» или электродопингом растений с выдачей «достижений» одно фантастичнее другого. Тогда действительно считалось, что электрические и магнитные «флюиды» способны творить чудеса. Налет дилетантства и любительства в этих опытах сохранился до последнего времени. Причем адепты «электрокультуры», не мудрствуя лукаво, «кормили» растения электричеством от души. И получалось в результате непонятно что, вернее, не получалось ничего хорошего. Поэтому само слово «электрокультура» приобрело оттенок профанации дела.

Окружающая среда – живая и неживая – «опекает» электрическую карту, электрическую полярность растения. И конечно, может ослабить и даже исказить ее (плохое питание, слабый свет, холодно). И в растение хуже станут поступать углекислота, вода и ионы солей из воздуха и почвы, «сырьё» для электрической подзарядки мембран и соответственно для восстановления электрической полярности растения и поддержания ее на должном уровне. Поэтому и нет хорошей электрической тяги для тех же ионов и воды, ослабили электрические насосы клеток и всего растения.

Вы уже наверняка догадались, чем помочь растению, – электрической подзарядкой! Чтобы оживить электрические точки растения! Чтобы починить его биологические часы: дать им силу – долговечность и ум – точность хода! Каким же электричеством зарядить? Конечно же, таким, какое свойственно самому растению. И кормить растение не демьяновой ухой электрокультурщиков, а исходя из потребностей организма растения. И об этом узнали лишь после того, как ученым удалось раскрыть тайны электрической «кухни» и электрических карт растений, сообразуясь с которыми они научились накрывать электрический «стол» для самих растений. Нанесение на их электрических картах точных маршрутов тех самых слабых токов, которые, по словам нобелевского лауреата Альберта Сент-Дьердьи, движут жизнью, продолжается. Назрело время скопировать эти токи техническим устройством и подать их на опытное растение!

Как растения любят «кушать» электричество, я впервые увидел в Тимирязевской сельскохозяйственной академии, в лаборатории Николая Николаевича Третьякова. Слабый ток в несколько микроампер, создаваемый до удивления простыми и дешевыми средствами, буквально преображал растения огурцов, кукурузы, подсолнечника: несмотря на засуху, холод и плохую освещённость, они выглядели вполне нормальными и были почти в полтора раза крупнее своих собратьев, лишенных электрического довольствия. «Фокус» как раз заключался в том, что растениям давали ток в соответствии с их собственной электрической полярностью: – «минус» – электрод ставили на верхушку растения; «плюс» – электрод – на его основание.

Хороший пример тоже заразителен. Вскоре и у нас, в Институте экологической генетики Молдавской академии наук, прошла проверку целебная сила слабого тока на растениях томатов, кукурузы, пшеницы, картофеля: брошенные в жару и в засоленную почву, растения выжили и даже сравнились с контрольными. Тема нас заинтриговала всерьез; тем более что для Молдавской академии наук она не была нова, её ещё в 60-е годы продвигал первый директор Института прикладной физики Борис Романович Лазаренко.

У нас на руках уже была хорошая карта – та самая электрическая – со многими нашими личными пометками. Датчики Биотрона сразу же показали, при каких токах растения быстрее растут и лучше заряжаются энергией. Фактически мы регистрировали сигналы растений, о которых уже шла речь. Самый сильный сигнал давали растения, которые получали самый нужный ток. В последующих опытах мы уже постоянно пользовались рекомендациями датчиков – этих добросовестных посредников разговора человека с растениями.

Вскоре пришла счастливая мысль проверить творческие способности тока на растениях, живущих в нормальных условиях. И здесь ток показал себя с наилучшей стороны: урожай томатов в теплице и картофеля в поле вырос примерно на 60 процентов. Причем ток, поданный на растения в обратном направлении («плюс» – на верхушке, «минус» – на основании), затормозил рост растений и снизил их урожай, поскольку извратил естественную электрическую полярность растений! Но и отсутствие полярности плохо действует на растения (мы им устроили «короткое замыкание»: соединили верхушку и основание растения электрическим проводником – полоской алюминиевой фольги). Пожалуй, самое узкое место в организации пункта электрического питания растений – контакт токового электрода с растением. Приходилось придумывать специальные эластичные токопроводящие прижимы. Иногда на помощь приходила сама природа: усики огурца и винограда, нависшие на шпалерную проволоку, – чем не контакт растения с электродом – надежный, долговечный, нетравмирующий и, главное, естественный.

Однажды мы заметили, что растения, получающие электрический паёк только днём, росли лучше, чем получающие его круглосуточно и тем более только ночью. Конечно, свой характер здесь показали биологические часы с их чётким суточным ритмом. Результаты могли бы оказаться еще более впечатляющими, если бы удалось настроиться внешним током и к другим ритмам растения. Великое дело резонанс!

Сколько же времени нужно кормить растения током? 7–10 дней уже было достаточно, чтобы растения, выросшие из электростимулированных проростков, дали высокий урожай. Более продолжительный режим питания не шёл на пользу. Электрически активная точка с верхушки растения с возрастом успела переместиться на другое место, – и надо было токовый электрод передвинуть именно туда. Впрочем, продолжая кормить растения по рецептам подросткового возраста, не удлиняем ли мы ему молодость и даже век? В таком опыте у нас получались растения-акселераты с большим числом мелких и, конечно, незрелых плодов. Тут, как говорится, есть вопрос.

На этом наш разговор о пристрастии растений к электричеству можно было бы и завершить. Но я хочу рассказать еще об одном, пожалуй, принципиальном опыте, из которого становится более

понятным, почему ток стимулирует одновременно две, зачастую полярные, стороны жизнеобеспечения растений – их рост и устойчивость к неблагоприятной среде. В нашем опыте ток резко – в несколько раз – ускорил поступление в растения практически всех элементов минерального питания, благодаря направленному принудительному движению этих элементов как заряженных частиц в электрическом поле, создаваемом внешним источником. А, как известно, один из элементов, например калий, кальций или фосфор, способствует ускорению роста растений, другие, такие как цинк, молибден, бор, повышают устойчивость растений к экологическим стрессам. И ещё: под влиянием тока поступление стронция в растения резко замедляется. Новый, интригующий поворот темы! По этой теме защитил кандидатскую диссертацию.

Так что же, проблема электрокультуры наконец-то начинает принимать respectable вид? Или смена идеологии повлечет за собой и смену вывески? Посмотрим. А пока, дорогие читатели, примите к сведению метод слабых электрических токов для стимуляции растений – простой, надежный, экономичный, технологичный и экологически чистый.

В 1989 году Борис Аронович Беленький написал прекрасную научно-биографическую книгу о Борисе Романовиче Лазаренко. Для её названия он взял слова самого Бориса Романовича, когда тот отвечал на вопрос, что для него является самым важным в жизни – «И повторить себя в учениках». Моя статья, как я думаю, подтверждает эти слова.

На этом я завершаю свой рассказ-воспоминание о Борисе Романовиче Лазаренко, его учениках и о его любимой теме «Электричество растений».

Поступила 10.09.10

Summary

In the article the author shares memories on academician Boris Romanovich Lazarenko, an outstanding scientist and an organizer of science, the author of the method of electro-spark material processing. His attractive character traits have been emphasized. The author also writes that Lazarenko was an initiator of the researches held in the Academy of Sciences of Moldova in domain of electric properties of plants and methods of electric stimulation of their growth and development.

**V Международная конференция «Materials Science and Condensed Matter Physics 2010» и
Международный Симпозиум «Electrical Methods of Materials Treatment», посвященные 100-летию
со дня рождения академика Бориса Романовича Лазаренко, создателя метода
электроэрозионной обработки**

С 13 по 17 сентября 2010 года произошли два знаковых события для Института прикладной физики Академии наук Молдовы: состоялась V Международная научная конференция "Наука о материалах и физика конденсированных сред (MSCMP-2010)" и Симпозиум "Электрические методы обработки материалов". Организаторами этих форумов, совместно с головным Институтом прикладной физики, были Государственный университет Молдовы, Технический университет Молдовы, Физическое общество Молдовы; по различным спонсоры – Французский Альянс в Молдове, Международная организация по миграции (Миссия Республики Молдова), Издательство «Штиинца», Союз научно-технических обществ Молдовы.

MSCMP-2010 является продолжением серии международных конференций по физике (MSCMP-2001, 2004, 2006, 2008), которые проводились в Кишиневе в течение последнего десятилетия, специализируясь на проблемах материаловедения и физике конденсированного состояния. В мероприятии приняли участие 78 ученых и специалистов из стран ближнего и дальнего зарубежья: Азербайджана, Беларуси, Германии, Греции, Великобритании, Израиля, Литвы, Нидерландов, Польши, России, Румынии, США, Тайваня, Турции, Финляндии, Франции, Швейцарии, Эстонии, Украины и 165 участников из Молдовы, в том числе более 30 докторантов и магистрантов. В общей сложности были представлены 232 доклада: 29 пленарных, 46 устных секционных докладов и 157 постеров по различным аспектам современных проблем физики конденсированных сред. В частности, один из пленарных докладов – проф. М. Кацнельсон (Голландия) – был посвящен графену, материалу за разработку методов получения и исследование, которому была присуждена Нобелевская премия по физике 2010 года. Нелишне отметить, что ряд работ проф. М. Кацнельсона выполнен в соавторстве с новыми Нобелевскими лауреатами (А. Гейм, К. Новоселов).

Симпозиум "Электрические методы обработки материалов" был посвящен столетию со дня рождения замечательного ученого, академика Бориса Романовича Лазаренко – основателя и первого директора Института прикладной физики АНМ, создателя метода электроэрозионной обработки.

Первый день работы конференции и симпозиума начался объединенным пленарным заседанием, на котором доклад, посвященный памяти академика Бориса Романовича Лазаренко – создателя метода электроэрозионной обработки, был сделан академиком АНМ М.К. Бологой.

Изобретение Б.Р.Лазаренко, приоритет которого признан во всем мире, стало революционным, поскольку показало роль и возможности электричества при их размерной обработке и изменении характеристик материалов.

В докладе М.К. Бологи был представлен большой иллюстративный материал, отражающий основные этапы организационной и научной деятельности Б.Р.Лазаренко, а также историю становления и развития основанного им Института прикладной физики Академии наук Молдовы. Участники конференции и симпозиума, представители масс-медиа ознакомились с фотовыставкой, посвященной вехам творческого пути Бориса Романовича и Натальи Иоасафовны Лазаренко. Центральная научная библиотека организовала выставку раритетных книг и документов Б.Р. Лазаренко.

На первом пленарном заседании Симпозиума было сделано 6 докладов, представляющих основные направления развития методов воздействия электрических и магнитных полей на различные материалы и среды с целью достижения новых качественных и количественных характеристик и получения изделий требуемой формы.

Большой интерес вызвал доклад профессора Санкт-Петербургского политехнического университета Ю.К. Стишкова о методах управления тепловым пограничным слоем при помощи электрического ветра в воздухе.

В докладе А.В. Рыбалко были представлены результаты исследований, выполненных совместно с турецкими коллегами по применению новых подходов к интенсификации микродугового окисления, в частности с использованием специальных параметров тока.

Член-корреспондент АНМ А.И. Дикусар изложил картину развития широко применяемого в настоящее время в машиностроении метода электрохимической размерной обработки от макро- до микромасштабов – от обработки деталей типа ковочных штампов до получения деталей электронной

техники с размерами в несколько десятков микрон и менее, а также применительно к размерной нанообработке.

Доклад проф. П.Н. Белкина (г. Кострома) содержал обзор современного состояния метода электрохимико-термической модификации металлов и сплавов.

В докладе доктора хабилитат Ф.П. Гросу и акад. АНМ М.К. Бологи был представлен обширный материал по преобразованию энергии электрогидродинамическими методами на основе взаимодействий электрических и гидродинамических полей.

Тематика второго дня симпозиума была в основном связана с детищем Б.Р.Лазаренко – электроэрозионной обработкой. На заседании были рассмотрены различные аспекты разработки научных основ и практического применения разновидностей этого метода, в частности электроискрового легирования. Большой интерес вызвала представленная российским исследователем А.В. Беляковым информация об использовании электроискрового легирования при ремонте турбинных агрегатов электростанций, обеспечивающего многолетнюю безотказную эксплуатацию.

На других заседаниях были представлены доклады, касающиеся разнообразных аспектов применения электричества для управления процессами теплообмена, для упрочнения деталей методом электролитного нагрева. В ряде работ были приведены результаты исследования процессов, происходящих при плазменной обработке. Некоторые работы были посвящены особенностям электродных процессов – анодных и катодных при электрохимической обработке – получении покрытий с новыми специфическими свойствами и формировании морфологии поверхности при анодном растворении.

Интересные результаты получены белорусскими исследователями при использовании магнитного воздействия на ряд материалов, вызывающего существенные изменения в их структуре.

Всего участниками Симпозиума из Азербайджана, Белоруссии, России, Румынии, Турции, Украины и Молдовы было представлено 47 устных докладов и 52 стендовых.

Учитывая перспективность тематики, возможность взаимного обмена информацией новыми интересными результатами и идеями, принято решение о совместном проведении в будущем конференции MSCMP и Симпозиума по Электрическим методам обработки материалов.

Редакция Журнала