

Развитие электрохимии и электрохимических технологий в Молдове*

А. И. Дикусар

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md*

Рассмотрена история развития электрохимии и электрохимических технологий в Молдове. На конкретных примерах показано, что идея А.Н.Фрумкина о необходимости расширения понятия “электрохимия” может быть использована для описания формирования различных молдавских научных школ и направлений исследований. Приведены результаты, показывающие вклад молдавских электрохимиков в мировой информационный процесс, а также современное состояние развития электрохимических технологий в республике.

УДК 541.13

Цель настоящей работы состоит не только в том, чтобы показать уровень развития электрохимии и электрохимических технологий в Республике Молдова, оценить их место в европейской науке, проанализировать особенности становления различных направлений и школ, но и попытаться отразить исторические корни тех процессов, свидетелями которых мы сегодня являемся.

Если с этих позиций рассматривать задачи настоящего исследования, то его необходимо начать с рассказа о личности одного из крупнейших электрохимиков XX века, а именно академика Александра Наумовича Фрумкина (фото 1), родившегося в г. Кишиневе в 1895 году. В то время Бессарабия была частью России. Вскоре семья переехала в Одессу, где будущий академик получил образование и выполнил первые исследования.

Роль А.Н. Фрумкина в развитии мировой электрохимии трудно переоценить. В настоящее время его имя носит Институт физической химии и электрохимии Российской Академии наук, Международное электрохимическое общество (ISE) один раз в два года вручает Медаль им. А.Н. Фрумкина (за выдающиеся достижения в области электрохимии в течение всей своей жизни). Выдающийся американский электрохимик Дж. Бокрис в воспоминаниях об Александре Наумовиче писал: “Но позвольте сказать – и большинство ученых-электрохимиков со мной согласятся, – академик Фрумкин был для нас великим человеком, не гением, а Великим Человеком, который 50 лет, как Солнце, сиял над Москвой и который вел и организовывал значительную часть исследований, освятивших утро науки, чей полдень еще не настал” [1, стр. 289].

А другой известнейший электрохимик, чешский исследователь И. Корыта как-то многозначительно оговорился: “В юные годы Фрумкин посещал среднюю школу недалеко от Кишинева” [1, стр. 299]. А ведь местечко недалеко от Кишинева - не что иное, как Одесса. Вот что значит для электрохимиков мира Фрумкин, который родился в Кишиневе! Для них Одесса – это всего лишь городок недалеко от Кишинева.

Начало. Хотя академик Фрумкин непосредственно не участвовал в организации электрохимических исследований в Молдове, их начало связано со школой Фрумкина. Первым заведующим кафедрой физической химии Кишиневского государственного университета был ученик Александра Наумовича проф. А.И. Шлыгин (фото 2, нумерация слева-направо и вниз).

На фото 3 запечатлен один из крупнейших электрохимиков Советского Союза (50-е годы XX века) – доцент кафедры физической химии Кишиневского университета Я.И. Турьян вместе со студентами. Хотелось бы подчеркнуть, что молодых исследователей воспитывали в духе традиций фрумкинской школы – требовали соблюдать чистоту реактивов, точность электрохимических измерений, знать мировую литературу, уметь анализировать экспериментальные данные. Полученные знания и навыки передавались из поколения в поколение. Так зарождались основы молдавской электрохимической школы.

* По материалам доклада на VI Международной конференции по материаловедению и физике твердого тела (MSCMP 2012), г. Кишинев – г. Вадул-луй-Водэ, 11–14 сентября 2012 г.
А.И. Дикусар (фото 13) – заведующий лабораторией электрохимической обработки материалов Института прикладной физики АНМ, заместитель главного редактора журнала “Электронная обработка материалов” (Surface Engineering and Applied Electrochemistry), член-корреспондент АН Молдовы.

Электрохимические школы и прикладные направления. Практически одновременно с исследованиями в области электрохимии на кафедре физической химии начались работы по прикладным аспектам электрохимии в различных ВУЗах и научно-исследовательских учреждениях республики. Прежде всего следует отметить исследования полярографической молдавской школы под руководством профессора, а впоследствии – академика АН МССР Юрия Сергеевича Ляликова (фото 4).

В кратком обзоре трудно детально проанализировать результаты исследований различных электрохимических школ Молдовы. Хотелось только подчеркнуть, что молдавская полярографическая школа пользовалась широкой известностью не только в Советском Союзе, но и за его пределами, а Кишинев стал Меккой советских полярографистов; здесь неоднократно проходили Всесоюзные совещания по полярографии. Исследования в области электроаналитической химии проводились как в Институте химии АН МССР, так и на кафедре аналитической химии Кишиневского университета (М.Б. Бардин), в Кишиневском сельскохозяйственном институте (А.А. Габович и др.).

В это же время в Кишиневском сельскохозяйственном институте (ныне Аграрный госуниверситет) под руководством академика АН МССР Ю.Н. Петрова были развернуты исследования в области разработки электрохимических методов упрочнения и восстановления деталей машин (в основном сельскохозяйственной техники) (фото 5). Ю.Н. Петров, как и многие исследователи, возглавившие соответствующие направления, о которых скажем ниже, был не электрохимиком, а инженером-механиком, широко использующим электрохимические методы для решения материаловедческих задач. Важно подчеркнуть, что в начале своей деятельности Юрий Николаевич единственный имел степень доктора технических наук в республике. Он создал мощную школу подготовки инженеро-исследователей высшей квалификации. Более 100 докторов и кандидатов технических наук подготовил непосредственно Юрий Николаевич. Можно с уверенностью сказать, что в 60–80-е годы прошлого века “петровская” школа была основной кузницей кадров в Молдове в области технических наук. И реализовывалось это путем электрохимических методов восстановления и упрочнения деталей машин.

После организации Института прикладной физики Академии наук МССР (ИПФ), который возглавил видный инженер, лауреат Государственной премии, автор всемирно известного метода электроэрозионной (электроискровой) обработки академик АН МССР Борис Романович Лазаренко (фото 6), это направление (электрические методы обработки материалов) становится одним из основных в деятельности института. Борис Романович приглашает на работу в ИПФ Ю.Н.Петрова, который возглавляет вначале Лабораторию электрохимической обработки металлов, а затем на ее основе создается Отдел проблем прочности и повышения долговечности деталей машин.

В институте начинают развиваться несколько направлений прикладной электрохимии. Одно из них – электрохимическая размерная обработка металлов (ЭХРО) (Ю.Н. Петров, А.И. Дикусар, Г.Н. Зайдман, Б.П. Саушкин, Г.Р. Энгельгардт и др.). Другое – электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов (Б.Р. Лазаренко, П.Н. Белкин (фото 7), В.Н. Дураджи, Е.А. Пасинковский). Оба эти направления – “экстремальная” электрохимия, электрохимия процессов, имеющих место при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия, то есть при высоких плотностях тока и потенциалах [2–7].

При протекании таких электродных реакций велика роль тепловых процессов [2–4, 6], а в условиях электрохимико-термической обработки она становится определяющей [6, 7]. Важно подчеркнуть теснейшую связь научных основ таких электрохимических направлений с технологией размерной обработки деталей различного назначения, в частности лопаток газотурбинных двигателей [5], а также методов модификации поверхности, в том числе с целью придания им специальных функциональных свойств, а также упрочнения [7].

К “экстремальным” электрохимическим процессам (и технологиям, основанным на этих процессах) необходимо отнести еще одно направление исследований и разработок, инициированное Б.Р.Лазаренко и развитое под руководством академика АНМ М.К. Бологи (фото 8), а именно – электрические методы управления процессами тепло- и массопереноса [8, 9]. Его “экстремальность” с точки зрения классической электрохимии обусловлена особенностями электрохимических процессов в слабопроводящих жидкостях. Следствием этого является увеличение размеров области нескомпенсированного поверхностного заряда (двойного электрического слоя) до макроскопических (в обычных жидкостях размеры двойного слоя, а следовательно, собственно электрического поля – это размеры порядка нескольких атомных слоев). Разработанные в ИПФ АНМ методы управления процессами гидродинамики, тепло- и массопереноса с использованием электрических полей служат наглядным примером разнообразия и эффективности применения электрохимических технологий [8, 9].

Под руководством профессора В.Ф. Гологана (фото 9) первоначально в Техническом университете Молдовы, а впоследствии в Институте прикладной физики АНМ активно развивается электрохимическое направление управления процессами кристаллизации при электроосаждении посредством воздействия на шумы электрохимических систем [10].

К числу специалистов, широко и эффективно использовавших электрохимические методы исследования, следует отнести и профессора М.Х. Кишиневского (фото 10). Исследования его школы были посвящены фундаментальным закономерностям турбулентного переноса на границах раздела фаз, в частности и в системах твердое тело – жидкость, в том числе с помощью электрохимических методов. Электрохимическое моделирование процессов турбулентного переноса на основе регистрации диффузионных токов – эффективный метод исследования турбулентного пограничного слоя [11].

Говоря о развитии различных электрохимических школ и направлений исследований, нельзя не упомянуть применение электрохимических методов защиты окружающей среды, а также разработки и создания экологически безопасных электрохимических производств – направление, активно развиваемое под руководством В.В. Ковалева (фото 11) [12].

В последние годы получили широкую известность работы в области электрохимического наноструктурирования, выполненные под руководством члена-корреспондента АН Молдовы И.М. Тигиняну [13, 14] (фото 12). Эти работы можно рассматривать в качестве наглядного примера того, насколько широки возможности электрохимии и электрохимических методов.

В настоящее время методы электрохимического наноструктурирования стали одними из основных в части получения наноматериалов и структур [14]. Работы школы профессора И.М. Тигиняну являют собой не только пример эффективного использования электрохимических методов получения таких структур, но и демонстрируют возможности достижения уникальных свойств таких материалов.

Развиваемые в Молдове электрохимические направления исследований не исчерпываются вышеперечисленными. К их числу следует добавить исследования в области коррозии материалов и покрытий (Е.В. Зобов, В.В. Паршутин), электрохимические методы синтеза полупроводниковых материалов (А.В. Симашкевич, Д.А. Щербан и др.), получение и исследование электрохимических свойств так называемых “квантовых точек” (Л.Л. Кулюк и др.).

О некоторых результатах. В этом кратком сообщении трудно перечислить даже очень важные результаты, достигнутые молдавскими электрохимиками (и неэлектрохимиками, использующими электрохимические методы и технологии). Любое предпочтение, отданное каким-то определенным результатам, в сравнении с другими будет субъективным. Не лишены субъективной оценки и нижеперечисленные, наиболее значимые (с точки зрения автора) достижения молдавских исследователей.

Одним из таких результатов является включение в важнейшие информационные базы данных журнала “Электронная обработка материалов” (“Surface Engineering and Applied Electrochemistry”) (фото 14). В настоящее время это единственный молдавский научный и научно-технический журнал, имеющий международный импакт-фактор.

Примечательно, что в наиболее популярную базу данных ISI (SCI) он входит именно по разделу “Электрохимия”. Из электрохимических журналов стран СНГ это второй (после известного российского журнала “Электрохимия”) журнал, имеющий подобный статус. В данный список из 27 электрохимических журналов в настоящее время входят национальные электрохимические журналы США, Японии, России, Молдовы, но в нем отсутствуют, например, индийский и китайский специализированные журналы. Его импакт-фактор (IF) относительно невысок (0,356 в 2010 г.), но близок к соответствующим показателям таких заслуживших уважение журналов, как, например, “Электрохимия” и “Журнал физической химии” (IF ~ 0,46 – 0,26). Идея включения в название его англоязычной версии слова “Электрохимия” (Electrochemistry) принадлежит экспертам фирмы “Allerton Press”, продолжающей переводить его русскоязычную версию (журнал “Электронная обработка материалов”) на английский язык [15]. Учитывая, что уровень любого журнала определяется качеством его рецензирования, безусловной заслугой молдавских электрохимиков можно назвать его наличие, которое способствует изданию в Молдове подобного журнала. В настоящее время его авторами являются молдавские исследователи и ученые всего мира (Европы, Азии, Северной и Латинской Америки, а также стран СНГ).

Один из пленарных докладов на последнем (VI) украинском электрохимическом съезде (фото 15) был посвящен метансульфонатам как новому поколению электролитов для электрохимических систем (Ф.И. Данилов, г. Днепропетровск). Однако впервые их применение (на примере железнения) было обосновано в работах, выполненных под руководством Ю.Н. Петрова еще в 60–70-х го-

дах XX века [16, 17]. Уникальные механические свойства поверхностей, получаемых при электроосаждении из метилсульфатных электролитов, вызвали через несколько десятков лет интерес в различных странах мира к электрохимическим технологиям, основы которых закладывались школой Ю.Н. Петрова 30–40 лет тому назад.

В 1974 году В.Г. Левичу была вручена Палладиевая медаль Американского электрохимического общества – одна из почетнейших наград мировой электрохимии. Его речь, связанная с этим знаменательным и важным для советской электрохимии событием, была посвящена проблемам ионного массопереноса в электрохимических системах [18]. Первую часть “палладиевой” лекции он посвятил вращающемуся дисковому электроду – важнейшему инструменту исследования электрохимических процессов в контролируемых гидродинамических условиях, внедрение которого в практику электрохимических исследований связано именно с именем Левича. Вторая же часть была посвящена турбулентному массопереносу. В этом случае скорость переноса определяется не только молекулярной, но и турбулентной диффузией, а коэффициент турбулентной диффузии D_t в отличие от коэффициента молекулярной диффузии D является функцией расстояния от твердой поверхности (см. (1), v_t – коэффициент турбулентной вязкости, y_+ – безразмерное расстояние от поверхности):

$$v_t \approx D_t = ky_+^n, n \geq 3. \quad (1)$$

В.Г. Левич отметил, что в свое время совместно с Л.Д. Ландау выдвинул гипотезу, что $n \sim 4$ в (1). И далее подчеркнул, что только относительно недавно работами Ханрэтти (США) и М.Х. Кишиневского с сотрудниками (СССР) удалось однозначно доказать правомерность выдвинутой им совместно с Л.Д. Ландау гипотезы [18]. Одной из таких работ была [19].

В конце 60-х – начале 70-х годов XX века наметился значительный интерес исследователей к фундаментальным аспектам относительно нового к тому времени процесса прикладной электрохимии – электрохимической размерной обработки металлов. Интерес был вызван по меньшей мере двумя группами причин. Во-первых, дальнейшее развитие этого перспективного метода металлообработки, основанного на высокоскоростном анодном растворении металла в условиях малого межэлектродного зазора и интенсивного перекачивания электролита через него, стало сдерживаться недостаточной изученностью поверхностных (электродных) процессов. Во-вторых, исследования подобного рода обуславливались необходимостью ответов на ряд принципиальных вопросов кинетики электродных процессов, которые в общем виде можно было бы сформулировать следующим образом: имеются ли какие-либо принципиальные особенности протекания высокоскоростных электрохимических процессов или сформулированных и осознанных к тому времени основополагающих понятий и методов исследования кинетики электродных процессов и физико-химической гидродинамики достаточно для описания высокоскоростных электрохимических реакций, а также процессов, протекающих при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия.

Исследования в этом направлении, проведенные в Институте прикладной физики АНМ, показали, что существенные особенности высокоскоростных электрохимических процессов связаны в первую очередь с поверхностным выделением тепла [2–4, 20]. В общем случае скорость электрохимического процесса, оцениваемая плотностью тока i , является функцией перенапряжения η_s , концентрации C_s и температуры T_s (индекс s свидетельствует, что соответствующие концентрации и температура являются поверхностными и в общем случае могут отличаться от их значений в объеме электролита) (см. (2))

$$i = f(\eta_s, C_s, T_s). \quad (2)$$

Целые самостоятельные разделы электрохимии связаны с описанием процессов, при которых поверхностная концентрация C_s отличается от объемной C_0 (явления адсорбции, диффузионная кинетика).

Однако при высоких i и поверхностная температура T_s должна отличаться от объемной T_0 , причем в этих условиях $T_s > T_0$, поскольку $\Delta T_s = T_s - T_0$ определяется следующим выражением:

$$\Delta T_s = \frac{i(\eta_s + \pi)}{\alpha}, \quad (3)$$

в котором π – коэффициент Пельтье, а α – коэффициент теплоотдачи от границы электрод – раствор. Поскольку $\eta_s \gg \pi$ при высоких плотностях тока, поверхностная температура всегда будет превышать

объемную, а, следовательно, на границе будет наблюдаться поверхностное выделение тепла. Стационарное протекание реакции будет наблюдаться при условии:

$$\frac{dQ_s}{dT_s} < \frac{dq_s}{dT_s}, \quad (4)$$

в котором $Q_s = i(\eta_s + \pi)$ и $q_s = \alpha(T_s - T_0)$ – скорость “теплоприхода” и “теплоотвода” соответственно.

Если же соотношение (4) будет обратным, возникнет неустойчивость (термокинетическая неустойчивость электродного процесса, аналогом которой является тепловой взрыв при химических процессах [3, 20])

$$\frac{dQ_s}{dT_s} \geq \frac{dq_s}{dT_s}. \quad (5)$$

Критическая температура перехода к термокинетической неустойчивости, определяемая уравнением (6), является функцией только объемной температуры и энергии активации процесса E .

$$T_s^{\text{кр}} = \frac{E}{2R} \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}. \quad (6)$$

На рис. 16 представлены рассчитанные по (6) зависимости критических температурных перепадов перехода к термокинетической неустойчивости от энергии активации электрохимического процесса. Видно, что при высоких значениях E тепловой взрыв достигается при перепаде температур всего в несколько градусов.

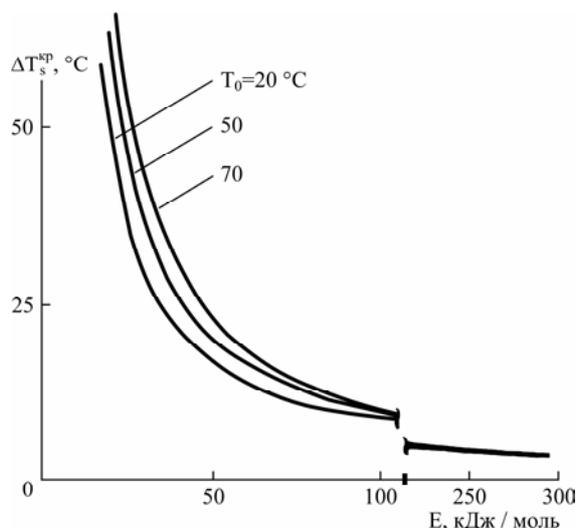


Рис. 16. Зависимость критического температурного перепада перехода к термокинетической неустойчивости от энергии активации.

Теория термокинетических явлений, имеющих место при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия, приводит к следующим фундаментальным особенностям электрохимического процесса: нарушению тафелевской зависимости, наличию зависимости предельного диффузионного тока от потенциала электрода, а также термокинетической неустойчивости электродного процесса [3, 20].

Принципиальной особенностью анодных процессов, протекающих в водных растворах электролитов, является образование на поверхности оксидных (оксидно-солевых) пленок. Поскольку именно в этих поверхностных слоях локализуется тепловыделение, а энергия активации процессов, протекающих на таких поверхностях, как правило, высока, это приводит к их разрушению вследствие теплового взрыва при относительно невысоких температурных перепадах [3].

Подобное явление имеет принципиальное значение для многих технологических процессов. Это приводит, например, к наличию возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока в области высоких i (выделение кислорода при низких плотностях тока – анодное растворение при высоких), что служит основой повышения точности ЭХРО. Очевидно, что именно в таких условиях уменьшается набор требований к составу электролита, так как качество поверхности (например, ее

шероховатость после обработки) практически не зависит от состава электролита, что является причиной использования простых неорганических солей для обработки и обеспечивает экологически более благоприятные условия осуществления технологического процесса [21, 22].

Помимо чисто прикладных результатов, вытекающих из основ теории, важно подчеркнуть, что явление термокинетической неустойчивости представляет собой, согласно классификации И. Пригожина, классический пример электрохимической кинетики сильно неравновесных процессов. “Термодинамику можно разделить на три большие области, изучение которых соответствует трем последовательным этапам в развитии термодинамики. В *равновесной* области производство энергии, потоки и силы равны нулю. В *слабонеравновесной* области, где термодинамические силы “слабы”, потоки линейно зависят от сил. Наконец, третья область называется *сильно неравновесной* или *нелинейной*, потому что в ней потоки являются, вообще говоря, более сложными функциями сил” [23, стр. 191]. “За пределами линейной области устойчивость уже не является следствием общих законов физики... В некоторых случаях анализ приводит к тому, что состояние *неустойчиво*... В тех случаях, когда возможна неустойчивость, необходимо указать порог, расстояние от равновесия, за которым флуктуации могут приводить к новому режиму...” [23, стр. 194–195].

Именно таким порогом является критическая температура перехода к термокинетической неустойчивости. В электрохимических системах, значительно удаленных от состояния термодинамического равновесия, возможен неэлектрохимический переход части металла при анодном растворении в электролит (см. [24], а также [22, 25]), что с точки зрения теории термокинетической неустойчивости вполне логично. Кроме того, поскольку система является открытой – обменивается с окружающей средой массой и энергией, нелинейной и закритичной – при переходе через точку потери устойчивости, в таких системах возможны эффекты самоорганизации и возникновения временных, а также пространственных диссипативных структур [23].

О том, что такие структуры действительно образуются, можно судить по процессам электрохимического наноструктурирования. Технологии, основанные на этих процессах, активно развиваются во всем мире, в том числе и в Молдове, прежде всего под руководством И.М. Тигиняну. Электрохимическое наноструктурирование можно также отнести к процессам “экстремальной” электрохимии, поскольку речь идет об электрохимической размерной обработке (анодном растворении, катодном осаждении) с получением структур нанометрового масштаба [13, 14].

В настоящее время нет оснований считать, что образование таких структур при анодном растворении есть следствие термокинетических эффектов (как и отрицать это). Можно лишь с уверенностью говорить о том, что:

- электрохимический метод является одним из основных, причем очень эффективных методов образования подобных структур;

- молдавские электрохимики занимают видное место в международном разделении труда в этой области, о чем свидетельствует цитируемость работ (см., например, www.scimagojr.com). Причем эффективность определяется не только относительной дешевизной метода и его доступностью, но и широкими возможностями управления структурой через ток и потенциал, а также получения при катодном осаждении как ансамбля нанопроводов, так и нанотрубок (рис. 17).

Место молдавских электрохимиков в мировом информационном процессе. Одним из наиболее широко применяемых методов оценки эффективности научных исследований и разработок (но не единственным) является наукометрический анализ [26]. В таблице приведены результаты вклада молдавских исследователей в мировой информационный процесс как по всем отраслям знания, так и по отдельным, представленным на конференции MSCMP-2012.

Они охватывают 1996–2010 годы в виде таких показателей, как общее число статей, опубликованных в журналах, входящих в основные базы данных, средняя цитируемость одной статьи и т.н. Хирш-фактор (H-фактор, интегральный показатель, учитывающий как общее число работ, так и их цитируемость).

Из таблицы следует, что исследователи Молдовы публикуют в среднем 240–250 работ в год по всем отраслям знания. Из них более 80 – по разделу физика и астрономия, около 60 – по материаловедению и порядка 50 работ по химии. По электрохимии печатается в среднем 3–4 работы в год. Это относительно немного. Например, финские исследователи публикуют в 10 раз больше. Однако средняя цитируемость одной работы близка к 20, то есть на уровне таких стран, как Великобритания, Австралия, Чехия. По этому показателю молдавские электрохимики входят в число электрохимиков ведущих стран мира и занимают второе место наряду с Чехией среди стран Восточной Европы (см. таблицу, в первых столбцах приведены рейтинги стран в соответствии со средней цитируемостью одной статьи).

С учетом относительно малого количества публикаций Н-индекс молдавских электрохимиков за этот период не очень высок, но близок к показателям активно участвующих в международном разделении труда по таким направлениям, как физика твердого тела и неорганическая химия (см. таблицу).

Следует подчеркнуть, что все рассматриваемые направления являются одними из ведущих в Молдове. Средняя цитируемость одной статьи для них либо равна, либо значительно превышает среднюю цитируемость по стране по всем отраслям знания (см. таблицу). Общее же число публикаций молдавских исследователей по физике, химии и материаловедению составляет около 80% от всех молдавских работ, в то время как, например, по медицине менее 4%, а по экономике около 0,2%. В сравнении с этим относительно малое число работ по электрохимии (~ 1,4% от общего числа работ) выглядит значительной величиной. А учитывая их высокую цитируемость, можно утверждать, что молдавские работы по электрохимии – это качественные работы, широко востребованные в международном разделении труда, оказывающие заметное влияние на мировой информационный процесс.

Наукометрические показатели развития различных отраслей знания за 1996–2010 гг. (www.scimagojr.com)

Рейтинг	Страна	Общее количество работ	Средняя цитируемость одной работы	H index
Все науки				
	Молдова	3663	5,83	51
Электрохимия				
19	Австралия	1318	19,94	63
20	Чехия	637	19,76	47
21	Молдова	50	19,75	20
22	Финляндия	548	19,69	47
23	Великобритания	3942	19,46	94
Материаловедение				
113	Белоруссия	3066	5,83	50
114	Молдова	887	5,81	28
115	Пакистан	1405	5,78	28
Физика твердого тела				
75	Польша	12819	7,46	73
76	Турция	4287	7,41	45
77	Вьетнам	482	7,21	24
79	Молдова	566	7,13	29
80	Камерун	91	6,87	12
81	Россия	30244	6,86	108
Неорганическая химия				
72	Румыния	616	8,18	28
73	Эстония	57	8,09	12
74	Молдова	277	8,05	23
75	Болгария	390	7,95	22

Важно отметить, что процент международного сотрудничества в этих работах равен 68% (75% за последние десять лет). Иными словами, только их третья-четвертая часть – это работы исключительно молдавских авторов. Процент международного сотрудничества по химии (всей) за последние 10 лет равен 85, а в целом по всем наукам – 68. Наличие международного сотрудничества – отличительная черта современного состояния науки. И молдавские электрохимики активно участвуют в этом процессе.

Современное состояние развития электрохимических технологий в Молдове. В тот период, когда Молдова являлась частью Советского Союза, а ее промышленность – составной частью промышленности СССР, электрохимические технологии были активно востребованы и развивались на предприятиях электронной промышленности, общего и сельскохозяйственного машиностроения и др. Разработанные школой академика Ю.Н. Петрова технологии восстановления и упрочнения деталей машин внедрялись на многих предприятиях Союза и Республики. Аналогичное положение дел было с внедрением новых методов электрохимико-термического упрочнения малогабаритных деталей, например в текстильной промышленности. Оборудование и технологии электрических методов управления процессами тепло- и массопереноса широко внедрялись для целей интенсификации этих

процессов, снижения материалоемкости и повышения эффективности теплообменного и массообменного оборудования. Важную роль в развитии и использовании этих технологий сыграл Опытный завод Института прикладной физики АН МССР.

С распадом Советского Союза ситуация существенно изменилась. Однако электрохимические технологии продолжают развиваться в Молдове. В этой связи прежде всего следует упомянуть разработку оборудования и технологий для электрохимической размерной обработки турбинных лопаток, осуществляемую на заводе “Топаз” (Кишинев), являющемся молдавско-российским предприятием, входящим в холдинг “Салют”, специализирующемся на выпуске авиадвигателей. Технология изготовления турбинных лопаток – одна из ключевых технологий создания двигателя. И одним из основных методов формообразования таких деталей является ЭХРО (рис. 18). Работы в этом направлении начались на заводе “Топаз” после вхождения его в холдинг „Салют” в 2002 году.

Одна из причин размещения холдингом “Салют” заказов по разработке оборудования и технологий ЭХРО именно на кишиневском заводе “Топаз” – это наличие научной школы в области ЭХРО в Институте прикладной физики АН Молдовы, пользующейся широкой известностью. На рис. 19 представлен электрохимический станок ЭХС-5000, разработанный на заводе и переданный головному предприятию.

Заводом выпускается оборудование для силовой электроники, необходимое в качестве источников питания станков импульсной ЭХРО, разрабатывается новое поколение таких источников, ведутся исследования и разработки технологий и оборудования не только для лопаток газотурбинных двигателей, но и применительно к изготовлению оборудования для электрохимической обработки крупногабаритных турбинных лопаток для наземных перекачивающих устройств.

Развитием технологий и созданием оборудования для ЭХРО не ограничено использование современных электрохимических технологий на предприятиях Республики. На рис. 20 представлен процесс микродугового оксидирования (МДО), внедренный на Опытно-экспериментальном заводе “Резонанс” (г. Атаки). Он разработан применительно к решению задач упрочнения и повышения коррозионной стойкости крупногабаритных тепловыделяющих элементов из алюминиевых сплавов. Микродуговое оксидирование – разновидность электрохимико-термического поверхностного модифицирования, обладающего возможностями широкого применения [7].

Можно надеяться, что уникальные возможности электрохимических технологий приведут к дальнейшему расширению их использования.

Заключение. В 1975 году академик А.Н. Фрумкин на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии в Алма-Ате произнес свое знаменитое “Слово о пользе электрохимии”, которое можно рассматривать как “Завещание”. А.Н. Фрумкин говорил о том, что электрохимия является недостаточно оцененной наукой: “Мне кажется, что одной из предпосылок дальнейшего целесообразного и плодотворного развития электрохимии является некоторый пересмотр ее объема. Бокрис называет электрохимию недоразвившейся наукой (“underdeveloped science”), имея в виду, что в нее не вкладывали достаточно средств и что это помешало ее нормальному развитию. В этом есть доля правды, но я считаю, что главное заключается в другом: электрохимия – это наука, которая в известном смысле сама себя “обкорнала”. В изложение электрохимии обычно включается меньше, чем следовало бы включать... Как произошло, что электрохимию так обрезали? По-моему, это легко понять. Основное содержание сегодняшней электрохимии определяется главным образом направлениями и задачами электрохимической промышленности. Можно сказать, что электрохимия представляет собой некоторую теоретическую надстройку (в некоторых случаях, правда, далеко уходящую от практических задач) над процессами электролиза и над процессами генерации тока плюс некоторое количество проблем, которые вытекли из вопросов создания устойчивых материалов. Если же расширить рамки электрохимии, то это будет способствовать развитию как тех вопросов, которые я перечислил, так и многих других новых проблем” [1, стр. 18–20].

С тех пор прошло более 40 лет. Развитие мировой электрохимии и электрохимии в Молдове демонстрирует правоту этих слов. Можно смело утверждать, что молдавская электрохимия, находясь в русле развития мировой электрохимии, демонстрировала и продолжает демонстрировать широчайшие возможности электрохимии и электрохимических технологий в совершенно различных и зачастую неожиданных областях науки и техники, оставаясь при этом недооцененной наукой. А недооцененность молдавской электрохимии имеет свою специфику. Это проявляется, например, в том, что имя родившегося в Кишиневе крупнейшего электрохимика XX века практически забыто на его Родине. И настоящий доклад – это не только “Слово о пользе электрохимии молдавской”, но и хороший повод лишний раз напомнить о личности человека, родившегося на земле молдавской и внесшего заметный вклад в мировую науку.



1



2



3



4



5



6



7



8



9



10



11



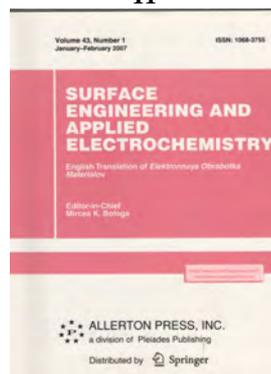
12



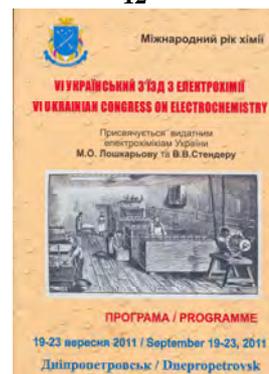
13



14



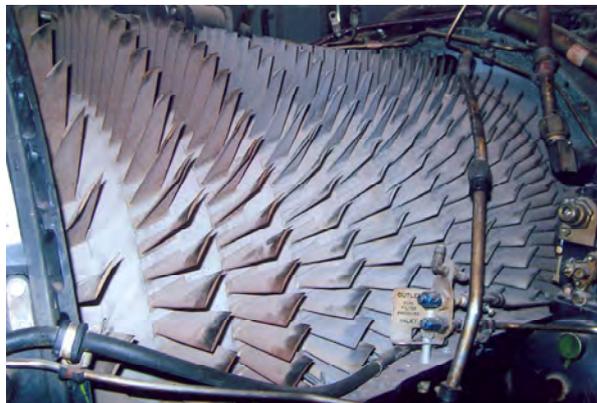
9



15



17



18



19



20

Подписи к фото

1. А.Н. Фрумкин (г. Кишинев, 1895, Тула, 1976) – один из крупнейших электрохимиков XX века.
2. А.И. Шлыгин (1905–1979) – первый заведующий кафедрой физической химии Кишиневского университета (1950–1953), один из крупнейших электрохимиков Советского Союза.
3. Я.И. Турьян с учениками.
4. Ю.С. Ляликов (1909–1976) – основатель и руководитель молдавской полярографической школы и исследований в области физико-химических методов анализа.
5. Ю.Н. Петров (1921–1990) – основатель и руководитель молдавской школы прикладной электрохимии (электрохимические методы восстановления и упрочнения деталей машин, электрохимическая размерная обработка металлов), академик АН МССР.
6. Б.Р. Лазаренко (1910–1979) – основатель и руководитель молдавской школы электротехнологов, первый директор Института прикладной физики АН МССР, Лауреат Государственной премии СССР, академик АН МССР.
7. П.Н. Белкин – один из основателей молдавской школы электрохимико-термической обработки металлов и сплавов, доктор технических наук, профессор.
8. М.К. Болога – основатель и руководитель молдавской школы электрических методов управления процессами тепло- и массопереноса, сменивший Б.Р. Лазаренко на посту директора ИПФ и главного редактора журнала “Электронная обработка материалов” (“Surface Engineering and Applied Electrochemistry”), академик АНМ.
9. В.Ф. Гологан – основатель и руководитель направления исследований в области управления электротехнологическими процессами методами регулирования шумов (в том числе – электрохимических систем), доктор-хабилитат технических наук, профессор, лауреат Государственной премии МССР.
10. М.Х. Кишиневский (1917–1993) – основатель и руководитель молдавской школы химической технологии, первый проректор по науке Кишиневского политехнического института (1964–1967), заслуженный деятель науки и техники МССР.
11. В.В. Ковалев – работал в области электроосаждения, экологического обеспечения электрохимических производств, создания безотходных и малоотходных технологий, доктор химических наук, заслуженный изобретатель СССР и Молдовы.
12. И.М. Тигиняну – основатель и руководитель молдавской школы электрохимического наноструктурирования, вице-президент АНМ, член-корреспондент АНМ.
13. А.И. Дикусар – заведующий лабораторией электрохимической обработки материалов Института прикладной физики АНМ, заместитель главного редактора журнала “Электронная обработка материалов” (Surface Engineering and Applied Electrochemistry), член-корреспондент АН Молдовы.

14. “Электронная обработка материалов” и его англоязычный аналог “Surface Engineering and Applied Electrochemistry” – молдавский журнал, входящий в базы данных SCI (ISI) (раздел “Electrochemistry”), Scopus (раздел “Surface, Coatings, Films), Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).
15. Программа VI Украинского электрохимического съезда.
17. Пористые наноструктуры, полученные анодным растворением (а, в, г) и нанотрубки из сплава Co-W, полученные катодным осаждением (б). (а) – поры, ориентированные по линиям тока; (в) – кристаллографически ориентированные поры; (г) – самоорганизация ориентированных по линиям тока пор с образованием квазипериодической пористой структуры на InP без использования литографии [14].
18. Турбина авиадвигателя и схема ЭХРО турбинных лопаток.
19. Электрохимический станок ЭХС – 5000.
20. Микродуговое окисление крупногабаритных алюминиевых деталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александр Наумович Фрумкин. *Очерки, воспоминания, материалы*. Ред. Я.П. Страдынь, М.: Наука, 1989. 432 с.
2. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов*. Кишинев: Штиинца, 1983. 208 с.
3. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*. Кишинев: Штиинца, 1989. 142 с.
4. Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*. М.: Наука, 1990. 272 с.
5. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А. Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Трошин А.Н. *Физико-химические методы в производстве газотурбинных двигателей*. Под ред. Б.П. Саушкина. М.: Дрофа, 2002. 656 с.
6. Белкин П.Н. *Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов*. М.: Мир, 2005. 336 с.
7. Суминов И., Белкин П., Эпельфельд А., Людин В., Крит Б., Борисов А. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. В двух томах. Под общ. ред. И. Суминова. М.: Техносфера, 2011. том I, 464 с., том II, 512 с.
8. Болога М.К., Гроссу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен*. М.: Кишинев, Штиинца, 1977. 320 с.
9. Tanasesescu F.T., Bologa M., Cramariuc R. *Electrotehnologii. Procesarea materialelor și tehnologii electrochimice*. vol.2. Bucuresti, Editura Academiei Romane. 2002. 441 p.
10. Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivashku S.Kh. Influence of the Composition of the Solution of the Process of Copper Deposition while Using the Inductive-capacitive Devise. *Electrolisis. Theory, Types and Application*. USA. Nova Publishers, 2010. p. 479–492.
11. Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н. *Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах*. М.: Наука, 1990. 295 с.
12. Ковалева О.В. *Технология и экологическая безопасность гальванотехники*. Кишинев. СЕР USM, 2008. 373 p.
13. Tighineanu I., Langa S., Foll H., Ursachi V. *Porous III-V semiconductors*. Chisinau, Stiinta, 2005. 188 p.
14. Langa S., Tiginyanu I.M., Dikusar A.I. Electrochemical Nanostructuring. *Nanosciences and Nanotechnologies*. Ed. V. Kharkin, Ch. Bai, Osama O. Awadelkerim, S. Kapitsa. EOLSS, Eolss Publishers, Oxford, UK, 2011 [<http://www.eolss.net>].
15. Конунова Г.А., Дикусар А.И. Журнал “Электронная обработка материалов”. Новый этап развития. *ЭОМ*. 2011, **47**(4), 56–59.
16. Душевский И.В. *Исследование влияния условий электролиза на механические свойства железных покрытий, полученных из органических электролитов (применительно к ремонту машин)*. Автореф. дис. к.т.н. Кишинев, 1966.
17. Сидельникова С.П. *Исследование процесса электрохимического осаждения железа из метилсульфатных электролитов*. Автореф. дис. к.х.н., Кишинев, 1974
18. Levich B.G. Palladium Medal Address. *J. Electrochem. Soc.* 1974, **121**(1), 15С–18С.
19. Бардин М.Б., Дикусар А.И., Кишиневский М.Х. Исследование массопереноса при турбулентном режиме течения к стационарному дисковому электроду в сосуде с механическим перемешиванием. *Электрохимия*, 1970, **6**(2), 212–215.
20. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic Instability of Electrode Processes. Part I. Theoretical Analysis. *J. Electroanal. Chem.* 1986, **207**(1), 1–11.
21. Datta M., Romankiw L.T. Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in Electronic Industry. *J. Electrochem. Soc.* 1989, **136**(6), 285С–293С.
22. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic Treatment of Strengthening the Electrochemical Coatings in Electrolytes for Electrochemical Microvashining: I. Micromachining Of Co-W Coatings in Nitrate and Nitrate–alkaline Solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011, **47**(4), 295–307.
23. Пригожин И.Р., Стенгерс И. *Порядок из хаоса*. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
24. Landolt D., Muller R.H., Tobias C.W. *Transport Processes in ECM. Fundamentals of Electrochemical Machining*. Ed. by Ch.L. Faust, Princeton: 1971. 200–226.
25. Dikusar A.I., Mustiatse A.N., Yuschenko S.P. The Thermokinetic Instability of the Surface-Covering Layers during High-Rate Anodic Dissolution Controlled by Mass Transfer. *Russian J. of Electrochemistry*. 1997, **33**(2), 163–172.

Summary

The paper deals with the background of the developments in electrochemistry and electrochemical technologies in Moldova. Specific examples are given to demonstrate that the idea of Aleksandr Naumovich Frumkin regarding the necessity to widen the notion “electrochemistry” can be used to describe the of process of emerging the respective Moldovan scientific schools and directions of investigations. The contribution of electrochemists from Moldova into the global electrochemical research area is illustrated by the results obtained. In addition, the state-of-the-art of electrochemical technologies in the Republic of Moldova is discussed.
