МИНОБРНАУКИ РОССИИ

# Известия

## Юго-Западного государственного университета

## Серия: Техника и технологии

**Научный журнал**

Том 11 № 1 / 2021

# Proceedings

## of the Southwest State University

## Series: Engineering and Technologies

**Scientific Journal**

Vol. 11 № 1 / 2021

# Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии (IzvestiyaYugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii)

Научный рецензируемый журнал

Основан в 2011 г.


Цель издания – публичное представление научно-технической общественности научных результатов фундаментальных, проблемно-ориентированных научных исследований в таких областях, как металловедение и термическая обработка металлов и сплавов, порошковая металлургия и композиционные материалы, физика конденсированного состояния, физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика, аналитическая химия, органическая химия.

В журнале публикуются оригинальные работы, обзорные статьи, рецензии и обсуждения, соответствующие тематике издания.

Публикация статей в журнале для авторов бесплатна.

Целевая аудитория: научные работники, профессорско-преподавательский состав образовательных учреждений, экспертное сообщество, молодые ученые, аспиранты, заинтересованные представители широкой общественности.

Журнал придерживается политики открытого доступа. Полнотекстовые версии статей доступны на сайте журнала, научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU.

Журнал включен в перечень ведущих научных журналов и изданий ВАК Минобрнауки России, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора наук, кандидата наук по следующим научным специальностям:

Физика: 01.04.07; 01.04.15.

Металлургия и материаловедение: 05.16.01; 05.16.06.

Химические науки: 02.00.02; 02.00.03.


**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР**

**Емельянов Сергей Геннадьевич,** д-р техн. наук, профессор, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, ректор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия)

**ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА**

**Агеев Евгений Викторович,** д-р техн. наук, профессор; ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия)

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

**Бертрам Торстен**, д-р техн. наук, профессор, Институт теории управления и системного проектирования Технического университета (г. Дортмунд, Германия);

**Буга Сергей Геннадьевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор, ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (г. Москва, Россия);

**Гвоздев Александр Евгеньевич**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого» (г. Тула, Россия);

**Голев Игорь Михайлович**, канд. физ.-мат. наук, профессор, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж, Россия);

**Димитров Любомир Ванков**, д-р техн. наук, профессор, Технический университет Софии (г. София, Болгария);

**Еремеева Жанна Владимировна**, д-р техн. наук, профессор, Научно-исследовательский технологический университет МИСиС (г. Москва, Россия);

**Иванов Анатолий Михайлович** д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

**Ивахненко Александр Геннадьевич**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

**Игнатенко Николай Михайлович**, д-р физ.-мат. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г.Курск, Россия);

**Колмыков Валерий Иванович**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

**Кузьменко Александр Павлович**, д-р физ.-мат. наук, профессор,ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

**Латыпов Рашит Абдулхакович**, д-р техн. наук, профессор, Московский политехнический университет (г. Москва, Россия);

**Локтионова Оксана Геннадьевна**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

**Миргород Юрий Александрович**, д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

**Миронович Людмила Максимовна**, д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

**Пановко Григорий Яковлевич**, д-р техн. наук, профессор, Институт машиноведения РАН (г. Москва, Россия);

**Хохлов Николай Александрович**, д-р физ.-мат. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия)

**Учредитель и издатель:**
ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»
**Адрес учредителя, издателя и редакции**
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.
**Телефон**: (4712) 22-25-26.
**Факс:** (4712) 50-48-00.
**E-mail**: rio_kursk@mail.ru

**Наименование органа, зарегистрировавшего издание:**
Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (ПИ №ФС77-44619от 15.04.11).

**ISSN** 2223-1528 (Print)

**Сайт журнала: https:**//swsu.ru/izvestiya/seriesivt/

© Юго-Западный государственный университет, 2021

Материалы журнала доступны подлицензией Creative Commons Attribution 4.0 License

**Типография**:
Полиграфический центр Юго-Западного государственного университета, 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

16+

**Подписка и распространение**:
журнал распространяется по подписке.
Подписной индекс журнала 44288 в объединенном каталоге «Пресса России».

**Периодичность:** четыре раза в год

**Свободная цена.**

Оригинал-макет подготовлен О.В. Кофановой

Подписано в печать 05.03.2021.
Дата выхода в свет 11.03.2021. Формат 60x84/8.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 16,4.
Тираж 1000 экз. Заказ 4.

# Proceedings of the Southwest StateUniversity. Series: Engineering and Technologies (IzvestiyaYugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii)

Peer-reviewed scientific journal

Published since 2011


These Proceedings present the results of scientific fundamental and applied research in such areas as metallurgy and thermal processing of metals and alloys, powder metallurgy and composite materials, physics of the concentrated state, physics and technology of nanostructures, atomic and molecular physics, analytical chemistry, organic chemistry.

The journal publishes scientific articles, critical reviews, reports and discussions in the above mentioned areas.

All papers are published free of charge.

Target readers are scientists, university professors and teachers, experts, young scholars, graduate and post-graduate students, stakeholders and interested public.

The Editorial Board of the journal pursues open access policy. Complete articles are available at the journal web-site and at eLIBRARY.RU .

The journal is included into the Register of the Top Scientific Journals of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation as a journal recommended for the publication of the findings made by the scientists working on a doctorial or candidate thesis in the following areas:

Physics: 01.04.07; 01.04.15.

Metallurgy and Materials Sciences: 05.16.01; 05.16.06.

Chemical Sciences: 02.00.02; 02.00.03.


**EDITOR-IN-CHIEF**

**Sergei G. Emelianov,** Doctor of Engineering Sciences**,** a Holder of the Russian Government Prize in the Field of Science and Engineering, Rector of the Southwest State University (Kursk, Russia)

**DEPUTY EDITOR**

**Yevgenii V. Ageev**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia)

**EDITORIAL BOARD**

**Torsten Bertram**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Institute of Control Theory and System Design, Technical University of Dortmund (Dortmund, Germany);

**Sergei G. Buga**, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Federal State Budgetary Scientific Institution Institute of Technology Superhard and New Carbon Materials (Moscow, Russia);

**Igor' M. Golev**, Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy named afret Professor N. E. Zhukovsky and Gagarin» (Voronezh, Russia);

**Aleksandr E. Gvozdev**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, L. N. Tolstoy Tula State Pedagogical University (Tula, Russia);

**Lyubomir V. Dimitrov**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Technical University of Sofia (Sofia, Bulgaria);

**Zhanna V. Eremeeva**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Research Technological University MISIS (Moscow, Russia);

**Nikolai M. Ignatenko**, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Alexander G. Ivakhnenk**o, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Anatolii M. Ivanov**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Valerii I. Kolmykov**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Nikolai A. Khokhlov**, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Aleksandr P. Kuz'menko**, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Rashit A. Latypov**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Moscow Polytechnic University (Moscow, Russia);

**Oksana G. Loktionova**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Yurii A. Mirgorod**, Doctor of ChemicalSciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Lyudmila M. Mironovich**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

**Grigorii Ya. Panovko**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia);

**Founder and Publisher :**
"Southwest State University"

**Official address of the Founder, Publisher and Editorial Office**
305040, Russia, Kursk, ul. 50 Let Oktyabrya, 94.
**Phone**: (+74712) 22-25-26.
**Fax:** (+74712) 50-48-00.
**E-mail**: rio_kursk@mail.ru

**The Journal is officially registered by:**
The Federal Supervising Authority in the Field of Communication, Information Technology and Mass media
(PI №FS77-44619 of 15.04.11).

**ISSN** 2223-1528 (Print)

**Web-site: https:**//swsu.ru/izvestiya/seriesivt/

© Southwest State University, 2021

Publications are available in accordance with the Creative Commons Attribution 4.0 License

**Printing office**:
Printing Center
of the Southwest State University,
305040, Russia, Kursk,
ul. 50 Let Oktyabrya, 94

16+

**Subscription and distribution**:
the journal is distributed by subscription.
Subscription index 44288
in the General Catalogue "Pressa Rossii"

**Frequency:** four times a year

**Free-of-control price.**

Original lay-out design: O. Kofanova

Sent to the printing 05.03.2021.
Release date 11.03.2021. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 16,4.
Circulation 1000 copies. Order 4.

# СОДЕРЖАНИЕ

**МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ..... 8**

Оригинальные статьи

О природе повышенной склонности хромистых сталей к карбидообразованию при цементации ..... 8
*Пивовар Н. А., Грашков С. А., Агеев Е. В.*

Оценка энергозатрат при получении шихты для производства безвольфрамового твердого сплава электродиспергированием ..... 21
*Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Сабельников Б. Н.*

Разработка рекомендаций по оптимизации химического состава сварочной проволоки Св-08Г2С при ее производстве ..... 36
*Протопопов Е. А., Агеев Е. В., Гвоздев А. Е., Евдокимов Е. Г.*

**ФИЗИКА ..... 49**

Оригинальные статьи

Влияние примеси $SiO_2$ на трансформируемость тетрагональной фазы циркониевой керамики, армированной частицами $Al_2O_3$ ..... 49
*Дмитриевский А. А., Жигачева Д. Г., Ефремова Н. Ю., Овчинников П. Н., Григорьев Г. В.*

Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия в окислительной реакции Фентона ..... 63
*Пугачевский М. А., Мамонтов В. А., Кузьменко А. П., Неручев Ю. А.*

Влияние структуры и параметров магнитной жидкости на магнитофорез в тонком слое ..... 77
*Ряполов П. А., Полунин В. М., Баштовой В. Г., Соколов Е. А., Шельдешова Е. В.*

Определение модового состава изгибных колебаний пластин с использованием комплексного спектрального анализа ..... 93
*Жуков Е. А., Адамова М. Е., Жукова В. И., Кузьменко А. П.*

Динамика немагнитных жидких и газообразных включений в магнитной жидкости в магнитном поле кольцевого магнита ..... 105
*Ряполов П. А., Соколов Е. А.*

**ХИМИЯ ..... 117**

Оригинальные статьи

Адсорбция прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем из водных растворов ..... 117
*Лысенко А. В., Левина К. А., Кувардин Н. В.*

Синтез и химические превращения акридона-9 ..... 134
*Миронович Л. М., Антонова С. А.*

**К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ ..... 146**

# CONTENT

**METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE ..... 8**

Original articles

On the Nature of the Increased Propensity of Chromium Steels to Carbide Formation During Cementation ..... 9
*Pivovar N. A., Grashkov S. A., Ageev E. V.*

Comparative Analysis of the Process of Obtaining a Charge for a Tungsten-Free CST Hard Alloy by Means of Electroerosive Dispersion in Carbon-and oxygen-containing Working Fluids ..... 21
*Ageeva E. V., Loktionova O. G., Sabelnikov B. N.*

Development of Recommendations for Optimizing the Chemical Composition of the Sv-08G2C Welding Wire in its Production ..... 35
*Protopopov E. A., Ageev E. V., Gvozdev A. Y., Evdokimov E. G.*

**PHYSICS ..... 49**

Original articles

Influence of $SiO_2$ Impurity on Transformability of Tetragonal Phase of Zirconia Toughened by $Al_2O_3$ Particles ... 47
*Dmitrievskiy A. A., Zhigacheva D. G., Efremova N. Yu., Ovchinnikov P. N., Grigoriev G. V.*

Study of Antioxidant Properties of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in the Oxidative Reaction of Fenton .... 61
*Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Neruchev Y. A.*

Influence of the Structure and Parameters of a Magnetic Fluid on Magnetophoresis in a thin Layer ..... 75
*Ryapolov P. A., Polunin V. M., Bashtovoi V. G., Sokolov E. A., Sheldeshova E. V.*

Determination of the Mode Composition of Bending Vibrations of Plates Using Complex Spectral Analysis..... 90
*Zhukov E. A., Adamova M. E., Zhukova V. I., Kuz'menko A. P.*

Dynamics of Nonmagnetic Liquid and Gaseous Inclusions in a magnetic Fluidin the Magnetic Field of a Ring Magnet ..... 102
*Ryapolov P. A., Sokolov E. A.*

**CHEMISTRY ..... 117**

Original articles

Adsorption of Direct Light-Resistant Dyes by Cellulose Raw Materials from Aqueous Solutions..... 114
*Lysenko A. V., Levina K. A., Kuvardin N. V.*

Synthesis and Chemical Transformations of Acridone-9..... 130
*Mironovich L. M., Antonova S. A.*

**Informationfor Authors ..... 146**

Оригинальная статья / Original article

УДК 669-1

# О природе повышенной склонности хромистых сталей к карбидообразованию при цементации

**Н. А. Пивовар[1], С. А. Грашков[1], Е. В. Агеев[2] ✉**

[1] Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова
ул. К. Маркса, 70, г. Курск 305021, Российская Федерация

[2] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

***Цель.*** *Исследование склонности хромистых сталей к карбидообразованию при цементации и установление факторов, определяющих повышенную склонность хромистых сталей к карбидообразованию.*
***Методы.*** *Для исследования выплавлено в индукционной печи 12 плавок по 0,5 кг сплавов железа с марганцем, хромом и ванадием. Шихтой служили технически чистое железо и ферросплавы указанных металлов. Цементацию проводили в древесно-угольном карбюризаторе (размер зерен 1…3 мм), содержавшем 30% $BaCO_3$. Режим цементации: 920°С – 6 ч, охлаждение на воздухе в нераспакованном контейнере.*
***Результаты.*** *Отмечено, что выделению цементита в зернистой форме способствуют большие положительные отклонения от идеальности в твердых растворах хрома в железе. Коэффициент активности хрома в сплавах Fe-Cr значительно выше единицы и составляет при 1000°С для сплавов, содержащих менее 10% Cr, 2,38. Большая величина коэффициента активности хрома свидетельствует о сильной тенденции к расслоению растворов Fe-Cr на две фазы и образованию флуктуаций хрома, на которых зарождение карбидов облегчено. Марганец стабилизирует цементит настолько слабо, что последний, как и в нелегированном аустените, не может образоваться в зернистой форме. Ванадий, в противоположность хрому и марганцу, не стабилизирует цементит, так как практически не растворяется в нем (растворимость V в $Fe_3C$ составляет всего 0,4…0,5%, а образует более стойкий по сравнению с карбидами хрома карбид VC. По этой причине $Fe_3C$ в ванадиевой стали при цементации не образуется, а общее содержание карбидной фазы, образовавшейся в процессе цементации, определяется содержанием карбидных частиц VC, которое определяется содержанием ванадия в стали.*
***Заключение.*** *Повышенная склонность хромистых сталей к карбидообразованию при цементации обусловлена стабилизацией цементита хромом. В результате растворения хрома величина $\Delta G^0$ цементита возрастает настолько, что становится энергетически возможным его образование в зернистой форме. Образованию цементита в зернистой форме в хромистых сталях способствует также значительная величина коэффициента термодинамической активности хрома в аустените.*

***Ключевые слова:*** *карбидообразование; хромистые стали; цементация; зернистая форма; цементованный слой.*

© Пивовар Н. А., Грашков С. А., Агеев Е. В., 2021

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

***Для цитирования:*** Пивовар Н. А., Грашков С. А., Агеев Е. В. О природе повышенной склонности хромистых сталей к карбидообразованию при цементации // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 1. С. 8–20.

*Поступила в редакцию 24.12.2020* *Подписана в печать 27.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

# On the Nature of the Increased Propensity of Chromium Steels to Carbide Formation During Cementation

**Natalia A. Pivovar [1], Sergey A. Grashkov [1], Evgeniy V. Ageev[2] ✉**

[1] Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov
70 K. Marx str., Kursk 305021, Russian Federation

[2] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉e-mail: ageev_ev@mail.ru

## Abstract

***The purpose.*** *Investigation of the propensity of chromium steels to carbide formation during cementation and determination of the factors determining the increased propensity of chromium steels to carbide formation.*

***Methods.*** *For the study, 12 melts of 0.5 kg of iron alloys with manganese, chromium and vanadium were melted in an induction furnace. The charge was technically pure iron and ferroalloys of these metals. Cementation was carried out in a wood-coal carburetor (grain size 1...3 mm) containing 30% of $VaSO_3$. Cementation mode: 920°C - 6 h, air cooling in an unpacked container.*

***Results.*** *It is noted that the release of cementite in the granular form is facilitated by large positive deviations from the ideal in solid solutions of chromium in iron. The activity coefficient of chromium in Fe-Cr alloys is much higher than unity and is at 1000°C for alloys containing less than 10% Cr, 2.38. A large value of the chromium activity coefficient indicates a strong tendency for the separation of Fe-Cr solutions into two phases and the formation of chromium fluctuations, on which the nucleation of carbides is facilitated. Manganese stabilizes cementite so weakly that the latter, as in unalloyed austenite, cannot form in a granular form. Vanadium, in contrast to chromium and manganese, does not stabilize cementite, since it practically does not dissolve in it (the solubility of V in $Fe_3C$ is only 0.4...0.5%, and forms a more stable carbide VC compared to chromium carbides. For this reason, $Fe_3C$ is not formed in vanadium steel during carburization, and the total content of the carbide phase formed during carburization is determined by the content of carbide particles VC, which is determined by the content of vanadium in the steel.*

***Conclusion.*** *The increased tendency of chromium steels to carbide formation during cementation is due to the stabilization of cementite with chromium. As a result of the dissolution of chromium, the value $\Delta G_0$ of cementite increases so much that it becomes energetically possible to form it in a granular form. The formation of cementite in granular form in chromium steels is also facilitated by a significant value of the coefficient of thermodynamic activity of chromium in austenite.*

***Keywords:*** *carbide formation; chromium steels; cementation; granular form; cemented layer.*

***Conflict of interest:*** *The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

**For citation:** Pivovar N. A., Grashkov S. A., Ageev E. V. On the Nature of the Increased Propensity of Chromium Steels to Carbide Formation During Cementation. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(1): 8–20. (In Russ.)

*Received 24.12.2020* *Accepted 27.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

В настоящее время механизм влияния карбидообразующих элементов на цементацию стали изучен недостаточно [1–6]. Хром, занимающий промежуточное положение в ряду Fe, Mn, Cr, Mo, W, V, Ti, в котором железо и легирующие металлы приблизительно расположены в порядке возрастания стойкости образуемых ими в стали карбидов, наиболее сильно способствует усвоению углерода сталью и образованию скоплений карбидов в поверхностных объемах при цементации по сравнению со всеми карбидообразующими элементами [7–12].

В настоящей работе исследовано влияние марганца, хрома и ванадия на количество, форму и размер карбидов, образующихся в легированном аустените при цементации, с целью установления факторов, определяющих повышенную склонность хромистых сталей к карбидообразованию.

## Материалы и методы

Для исследования выплавлено в индукционной печи 12 плавок по 0,5 кг сплавов железа с марганцем, хромом и ванадием (табл. 1). Шихтой служили технически чистое железо и ферросплавы указанных металлов. Цементацию проводили в древесно-угольном карбюризаторе (размер зерен 1…3 мм), содержавшем 30% $BaCO_3$. Режим цементации: 920°С – 6 ч, охлаждение на воздухе в нераспакованном контейнере.

**Таблица 1.** Состав исследованных сплавов железа

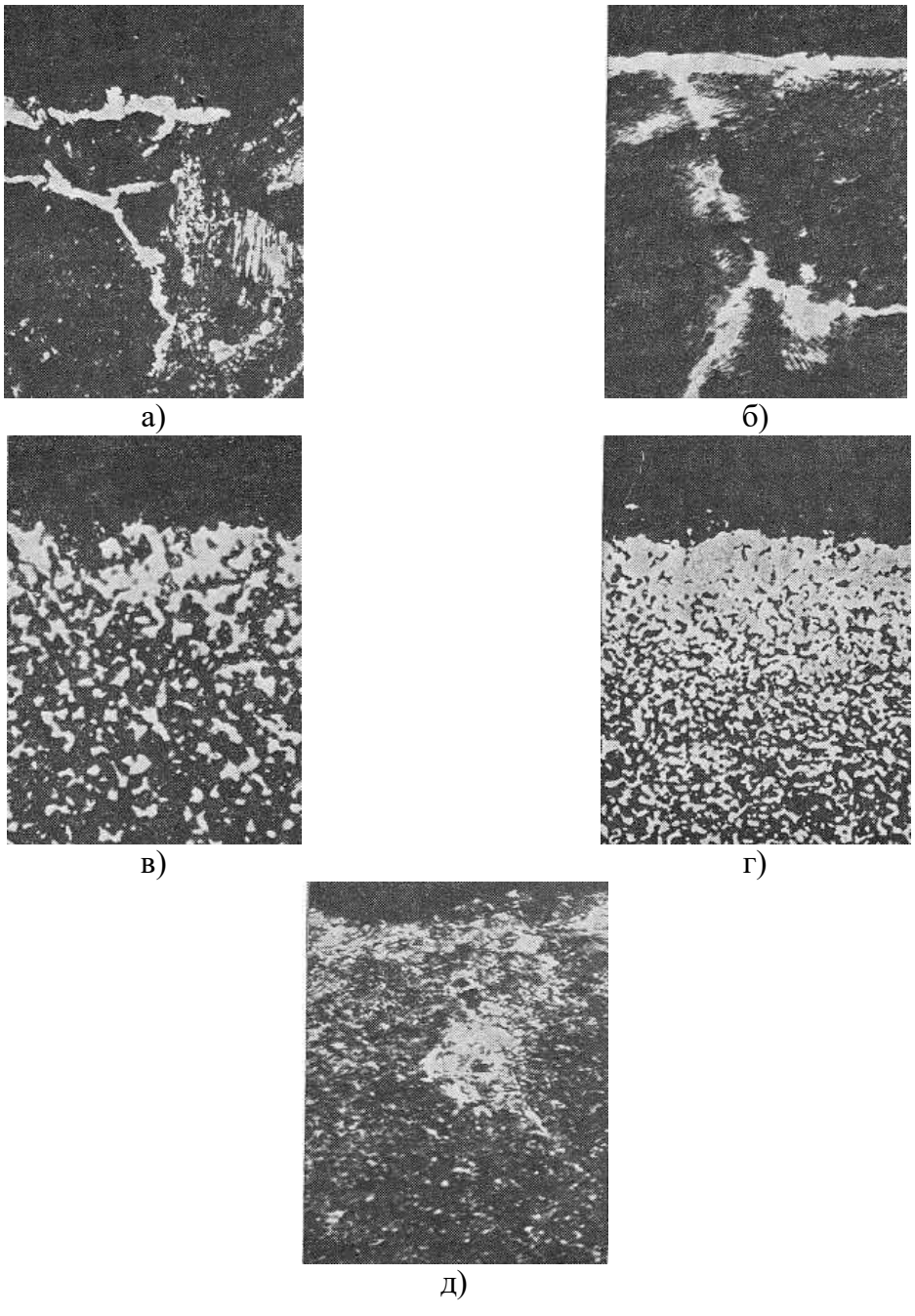
**Table 1.** The composition of the investigated alloys of iron

| Сплав | Содержание в сплавах, вес. % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Mn | Cr | V | Другие элементы |
| 1 | 0,7 | - | - | 0,025…0,030 C |
| 2 | 1,5 | - | - | 0,10…0,15 Mn |
| 3 | 3,3 | - | - | 0,17…0,20 Si |
| 4 | 5,1 | - | - | 0,02…0,03 S |
| 5 | - | 1,1 | - | 0,009…0,010 P |
| 6 | - | 3,1 | - | |
| 7 | - | 4,8 | - | |
| 8 | - | 7,7 | - | |
| 9 | - | - | 0,4 | |
| 10 | - | - | 1,0 | |
| 11 | - | - | 1,9 | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 12 | - | - | 3,8 | |

**Результаты и их обсуждение**

Металлографический анализ цементованных образцов показал, что углеродный потенциал карбюризатора был выше растворимости углерода в аустените всех сплавов, и во всех образцах в процессе цементации образовалась карбидоаустенитная зона (рис. 1). Однако форма, размеры и количество карбидов оказались несравнимыми для всех трех групп легированных сплавов.



а) б) в) г) д)

**Рис. 1.** Микроструктура (х500) цементованных образцов: а – технически чистого железа; б – сплава 3; в – сплава 6; г – сплава 8; д – сплава 11 (номера сплавов приведены в таблице 1)

**Fig. 1.** Microstructure (x500) of cemented samples: а – technically pure iron; б – alloy 3; в – alloy 6; г – alloy 8; д – alloy 11 (alloy numbers are given in Table 1)

В цементованных образцах, содержащих марганец, зернистые карбиды отсутствуют, образовалась лишь карбидная пленка, переходящая в карбидную сетку. Толщина пленки и карбидных прожилок в сетке увеличивается с возрастанием содержания марганца в сплаве, при этом увеличивается и размер зерна аустенита.

В образцах, легированных хромом, наоборот, образовались только зернистые карбиды (размером до ~5 мкм), причем с увеличением содержания хрома размеры карбидов уменьшаются, а общее содержание карбидов в наружной зоне цементованного слоя резко возрастает (рис. 2). Следует отметить, что в цементованных образцах, содержащих 1,1 и 3,1% Cr, содержание карбидов по глубине слоя изменяется постепенно, и лишь при содержании хрома в сплаве 4,8% и более образуется поверхностная зона глубиной до 0,1 мм, состоящая почти исключительно из карбидов, за которой содержание карбидов резко падает. Фазовый рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой в этой зоне является цементит, в более глубоких слоях (до 0,4 мм) преобладает карбид типа $Cr_7C_3$. В цементованных слоях образцов, содержащих 1,1 и 3,1% Cr, цементит является единственной карбидной фазой.

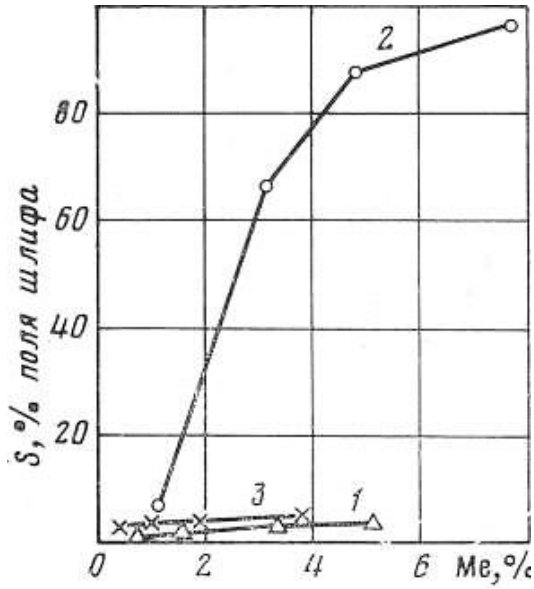



**Рис. 2.** Зависимость содержания карбидов (S) в структуре цементованных слоев на глубине 0,05…0,10 мм от концентрации легирующего металла (Me) в сплавах железа с Mn (1), Cr (2) и V (3)

**Fig. 2.** Dependence of the content of carbides (S) in the structure of cemented layers at a depth of 0.05...0.10 mm on the concentration of alloying metal (Me) in iron alloys with Mp (1), Sg (2) and V (3)

В ванадийсодержащих образцах образовались точечные и иглообразные карбиды, причем площадь, занимаемая карбидами в поле шлифа, как и в образцах с марганцем, незначительна (не превышает 5%).

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет зак-лючить, что основным фактором, предопределяющим повышенную склонность хромистых сталей к карбидообразованию при цементации, является стабилизация цементита растворенным в нем хромом (в цементит может растворяться до 17–20% Cr), в результате чего становится возможным его выделение и рост в зернистой форме, как и специальных карбидов. Если содержание образующихся в цементованном слое специальных карбидов ограничивается содержанием в стали легирующих элементов, которое обычно невелико по сравнению с содержанием железа, то содержание цементита ничем не ограничивается, т. к. на его образование расходуется железо, составляющее основу сплава. Поскольку диффузия углерода, определяющая кинетику роста зерен цементита, протекает значительно быстрее диффузии легирующих элементов, определяющей рост специальных карбидов, зерна цементита вырастают в процессе цементации до значительно больших размеров по сравнению со специальными карбидами.

Экспериментальные данные об изменении термодинамической активности углерода в сплавах Fe-Cr-C и Fe-Mn-C в процессе их науглероживания позволяют ориентировочно оценить величину изменения свободной энергии при образовании легированного цементита (Fe, $Cr)_3C$ и (Fe, $Mn)_3C$, по которой можно судить о его стабильности.

В таблице 2 приведены результаты приближенных вычислений $\Delta G^0$, выполненных с использованием уравнения

$$\Delta G^0_{Me3C} = RTln[(a^{\gamma}_{Me})^3 \ (a^{\gamma}_{C})],$$

где $\Delta G^0$ме$_3$с – изобарно-изотермический потенциал образования легированного цементита; $a^{\gamma}_{Me}$ – термодинамическая активность металла в легированном аустените (ориентировочно принята равной сумме атомных долей железа и легирующего металла в аустените); $a^{\gamma}_{C}$ – термодинамическая активность углерода, при которой начинается выделение цементита из аустенита при науглероживании последнего.

**Таблица 2.** Термодинамические свойства легированного цементита

**Table 2.** Thermodynamic properties of alloyed cementite

| Система | $T$, К | $-G^0_T$, ккал/моль | $a^{\gamma}_C$, источник |
|---|---|---|---|
| Fe-C | 1173 | 0,32 | 1,00 |
| (Fe +4,28% Mn)-C | | 0,63 | 0,89 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| (Fe +8,75% Mn)-C | | 1,15 | 0,71 |
| Fe-C | 1273 | 0,58 | 1,00 |
| (Fe +1,10% Cr)-C | | 1,55 | 0,65 |
| (Fe +3,14% Cr)-C | | 2,70 | 0,40 |
| (Fe +3,85% Cr)-C | | 2,87 | 0,40 |

Сравнение приведенных в таблице 2 величин $\Delta G^0$ и $a^{\gamma}_C$ для $(Fe, Mn)_3C$ и $(Fe, Cr)_3C$ с соответствующими термодинамическими характеристиками нелегированного цементита при 900 и 1000°С показывает, что хром стабилизирует цементит сильнее, чем марганец, хотя и растворяется в нем меньше (марганец растворяется в цементите неограниченно).

Следует отметить, что по экспериментальным данным величина $a^{\gamma}_C$, при которой начинается выделение цементита в сплавах Fe-Cr-C при 1000°С, уменьшается с возрастанием легирования лишь примерно до 4% Cr, достигая значения 0,40. При более высоких содержаниях хрома из аустенита в первую очередь выделяется более стойкий карбид $(Cr, Fe)_7C_3$, началу выделения которого соответствуют более низкие значения $a^{\gamma}_C$. Лишь после того, как в результате дальнейшего науглероживания аустенита $a^{\gamma}_C$ увеличится примерно до 0,40, из него начинает выделяться легированный цементит. Если бы хром не понижал активности углерода в аустените и не растворялся в цементите, то дальнейшее науглероживание сплава не приводило бы к повышению активности углерода в аустените и усвоение углерода сплавом резко сократилось бы. Однако в связи с тем, что хром является металлом, заметно понижающим термодинамическую активность углерода в аустените и в значительных количествах растворяется в цементите, выделение и рост зерен последнего сопровождается созданием градиента активности углерода в наружной зоне, стимулирующим дальнейшее поглощение углерода аустенитом.

Следует также отметить, что выделению цементита в зернистой форме способствуют большие положительные отклонения от идеальности в твердых растворах хрома в железе. Коэффициент активности хрома в сплавах Fe-Cr значительно выше единицы и составляет при 1000°С для сплавов, содержащих менее 10% Cr, 2,38. Большая величина коэффициента активности хрома свидетельствует о сильной тенденции к расслоению растворов Fe-Cr на две фазы и образованию флуктуаций хрома, на которых зарождение карбидов облегчено.

Марганец, как видно из таблицы 2, стабилизирует цементит настолько слабо, что последний, как и в нелегированном аустените, не может образоваться в зернистой форме. Ванадий, в противоположность хрому и марганцу, не стабилизирует цементит, т. к. практи-

чески не растворяется в нем (растворимость V в $Fe_3C$ составляет всего 0,4–0,5%), а образует более стойкий по сравнению с карбидами хрома карбид VC. По этой причине $Fe_3C$ в ванадиевой стали при цементации не образуется, а общее содержание карбидной фазы, образовавшейся в процессе цементации, определяется содержанием карбидных частиц VC, которое определяется содержанием ванадия в стали.

Данные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки металлических сплавов и композиционных материалов [13–20].

**Выводы**

1. Исследовано влияние марганца, хрома и ванадия на процессы карбидообразования в сталях при цементации.

2. Повышенная склонность хромистых сталей к карбидообразованию при цементации обусловлена стабилизацией цементита хромом. В результате растворения хрома величина $\Delta G^0$ цементита возрастает настолько, что становится энергетически возможным его образование в зернистой форме.

3. Образованию цементита в зернистой форме в хромистых сталях способствует также значительная величина коэффициента термодинамической активности хрома в аустените.

## Список литературы

1. Комаров А. О., Белкин П. Н. Влияние поверхностно-активных веществ на характеристики анодной цементации конструкционных сталей // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 2. С. 46–49.

2. Кулинский А. Д., Попов А. В. Контроль качества цементации деталей металлорежущих станков с помощью распределений скачков намагниченности по полям старта // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2006. № 4 (24). С. 21–25.

3. Анализ эффективности газовых сред при вакуумной цементации / А. И. Мордовин, Л. П. Фомина, А. Е. Смирнов, Н. М. Рыжов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 11 (47). С. 31–35.

4. Цементация и нитроцементация теплостойких сталей в технологической атмосфере на основе азота / Л. П. Фомина, Р. С. Фахуртдинов, А. Е. Смирнов, В. Р. Васильев, А. И. Мордовин // Технология машиностроения. 2006. № 11. С. 14–18.

5. Степанкин И. Н., Поздняков Е. П. К вопросу влияния предварительной термической обработки и поверхностного упрочнения на структуру, микротвердость и стой-

кость к контактному изнашиванию стали Х12М, упрочненной низкотемпературной нитроцементацией // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П. О. Сухого. 2016. № 2 (65). С. 36–44.

6. Чертов В. М. Особенности цементации мелких деталей // Технология машиностроения. 2006. № 3. С. 11–13.

7. Ахмедпашаев М. У. Механизм карбидообразования при цементации сложнолегированных материалов на основе железа // Технология металлов. 2006. № 10. С. 21–23.

8. Рыжова М. Ю. Оптимальный расход углеводорода насыщающей газовой среды при цементации // Технология металлов. 2006. № 3. С. 6–10.

9. Повышение экологической чистоты цементации стали за счет использования пастообразных карбюризаторов повышенной активности / Д. В. Калмыков, Д. И. Губин, И. И. Губин, О. В. Летова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 3. С. 29–31.

10. Тарасов А. Н. Структура и свойства диффузионных слоев, формирующихся на легированных сталях при цементации в активированных древесно-угольных смесях // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 2 (620). С. 32–35.

11. Алиев А. А., Ампилогов А. Ю., Алиев А. А.Цементация и нитроцементация автотракторных деталей в кипящем слое // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 4 (646). С. 31–33.

12. Повышение износостойкости восстановленных деталей цементацией при ремонте машин / М. А. Барабаш, Д. В. Колмыков, А. Н. Гончаров, В. И. Колмыков // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 5 (53). С. 44–47.

13. Перспективные стали для кожухов доменных агрегатов / Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, А. Н. Сергеев, И. В. Тихонова, С. Н. Кутепов, О. В. Кузовлева, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 2(23). С. 6–15.

14. Принятие решений по статистическим моделям в управлении качеством продукции / Г. М. Журавлев, А. Е. Гвоздев, С. В. Сапожников, С. Н. Кутепов, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 5(74). С. 78–92.

15. Диффузия водорода в сварных соединениях конструкционных сталей / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 6(75). С. 85–95.

16. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5 (44), ч. 2. С. 99–102.

17. Оценка эффективности применения твердосплавных электроэрозионных порошков в качестве электродного материала / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов,

Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2012. № 1. С. 19–22.

18. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1(40), ч. 1. С. 182–189.

19. Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5 (38), ч. 1. С. 138а–144.

20. Получение твердосплавных изделий холодным изостатическим прессованием электроэрозионных порошков и их исследование / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, П. И. Бурак, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5 (50). С. 116–125.

## References

1. Komarov A. O., Belkin P. N. Vliyanie poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na kharakteristiki anodnoi tsementatsii konstruktsionnykh stalei [The influence of surfactants on the characteristics of anodic cementation of structural steels]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2008, no. 2, pp. 46–49.

2. Kulinsky A. D., Popov A. V. Kontrol' kachestva tsementatsii detalei metallorezhushchikh stankov s pomoshch'yu raspredelenii skachkov namagnichennosti po polyam starta [Quality control of cementation of metal-cutting machine tool parts with the help of distributions of magnetization jumps over the start fields]. *Vestnik Rostovskogo gosudarstvennogo universiteta putei soobshcheniya = Bulletin of the Rostov State University of Railway Transport*, 2006, no. 4 (24), pp. 21–25.

3. Mordovin A. I., Fomina L. P., Smirnov A. E., Ryzhov N. M. Analiz effektivnosti gazovykh sred pri vakuumnoi tsementatsii [Analysis of the efficiency of gas media in vacuum cementation]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Strengthening technologies and coatings*, 2008, no. 11 (47), pp. 31–35.

4. Fomina L. P., Fakhurtdinov P. S., Smirnov A. E., Vasiliev V. P., Mordovin A. I. Tsementatsiya i nitpotsementatsiya teplostoikikh stalei v tekhnologicheskoi atmosfepe na osnove azota [Cementation and nitrocementation of heat-resistant steels in a technological atmosphere based on nitrogen]. *Tekhnologiya mashinostroeniya = Technology of Mechanical Engineering*, 2006, no. 11, pp. 14–18.

5. Stepankin I. N., Pozdnyakov E. P. K voprosu vliyaniya predvaritel'noi termicheskoi obrabotki i poverkhnostnogo uprochneniya na strukturu, mikrotverdost' i stoikost' k kontaktnomu iznashivaniyu stali X12M, uprochnennoi nizkotemperaturnoi nitrotsementatsiei [On the question of the influence of preliminary heat treatment and surface hardening on the structure, microhardness and resistance to contact wear of steel X12M, hardened by low-temperature nitrocementation]. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. P. O. Sukhogo = Bulletin of the Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoi*, 2016, no. 2 (65), pp. 36–44. (In Russ.)

6. Chertov V. M. Osobennosti tsementatsii melkikh detalei [Features of cementation of small parts]. *Tekhnologiya mashinostroeniya = Technology of mechanical engineering*, 2006, no. 3, pp. 11–13.

7. Akhmedpashaev M. U. Mekhanizm kapbidoobpazovaniya ppi tsementatsii slozhnolegipovannykh matepialov na osnove zheleza [The mechanism of carbide formation during cementation of complex alloyed materials based on iron]. *Tekhnologiya metallov = Techno-logy of metals*, 2006, no. 10, pp. 21–23.

8. Ryzhova M. Yu. Optimal'nyi paskhod uglevodopoda nasyshchayushchei gazovoi spedy ppi tsementatsii [Optimal consumption of hydrocarbon of the saturating gas medium during cementation]. *Tekhnologiya metallov = Technology of metals*, 2006, no. 3, pp. 6–10.

9. Kalmykov D. V., Gubin D. I., Gubin I. I., Letova O. V. Povyshenie ekologicheskoi chistoty tsementatsii stali za schet ispol'zovaniya pastoobraznykh karbyurizatorov povyshennoi aktivnosti [Improving the ecological purity of steel cementation through the use of pasty carburetors of increased activity]. *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse = Environmental protection in the oil and gas complex*, 2007, no. 3, pp. 29–31. (In Russ.)

10. Tarasov A. N. Struktura i svoistva diffuzionnykh sloev, formiruyushchikhsya na legirovannykh stalyakh pri tsementatsii v aktivirovannykh drevesno-ugol'nykh smesyakh [Structure and properties of diffusion layers formed on alloyed steels during cementation in activated wood-coal mixtures]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 2007, no. 2 (620), pp. 32–35.

11. Aliev A. A., Ampilogov A. Yu., Aliev A. A. Tsementatsiya i nitrotsementatsiya avtotraktornykh detalei v kipyashchem sloe [Cementation and nitrocementation of automotive parts in a boiling layer]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 2009, no. 4 (646), pp. 31–33.

12. Barabash M. A., Kolmykov D. V., Goncharov A. N., Kolmykov V. I. Povyshenie iznosostoikosti vosstanovlennykh detalei tsementatsiei pri remonte mashin [Improving the wear resistance of restored parts by cementation during the repair of machines]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Strengthening technologies and coatings*, 2009, no. 5 (53), pp. 44–47.

13. Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Sergeev A. N., Tikhonova I. V., Kutepov S. N., Kuzovleva O. V., Ageev E. V. Perspektivnye stali dlya kozhukhov domennykh agregatov [Perspektivnye stali dlya kozhukhov blast-furnace aggregates]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceeding of the Southwes State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 2 (23), pp. 6–15.

14. Zhuravlev G. M., Gvozdev A. E., Sapozhnikov S. V., Kutepov S. N., Ageev E. V. Prinyatie reshenii po statisticheskim modelyam v upravlenii kachestvom produktsii [Decision-making on statistical models in product quality management]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwes State University*, 2017, vol. 21, no. 5 (74), pp. 78–92.

15. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V. Diffuziya vodoroda v svarnykh soedineniyakh konstruktsionnykh stalei [Diffusion of hydrogen in welded joints of structural steels]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2017, vol. 21, no. 6 (75), pp. 85–95.

16. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov [Conducting X-ray spectral microanalysis of hard-alloy electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.

17. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeneniya tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodnogo materiala [Evaluation of the effectiveness of the use of hard-alloy electroerosive powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceeding of the Southwes State University. Series: Engineering and Technologies*, 2012, no. 1, pp. 19–22.

18. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste - a promising material for restoring parts of automotive equipment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2012, no. 1 (40), pt. 1, pp. 182–189.

19. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava [Investigation of the chemical composition of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2011, no. 5 (38), pt. 1, pp. 138a–144.

20. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdosplavnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledovanie [Obtaining hard-alloy products by cold isostatic pressing of electroerosive powders and their research]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2013, no. 5 (50), pp. 116–125. (In Russ.)

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Пивовар Наталья Анатольевна,** кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и машин в агроинженерии, ФГБОУ ВО «Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова», г. Курск, Российская Федерация
e-mail: pivovar-58@mail.ru

**Natalia A. Pivovar,** Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Processes and Machines in Agricultural Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation
e-mail: pivovar-58@mail.ru

**Грашков Сергей Александрович,** кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и машин в агроинженерии, ФГБОУ ВО «Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова», г. Курск, Российская Федерация
e-mail: rigii46@mail.ru

**Sergey A. Grashkov**, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Processes and Machines in Agricultural Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation
e-mail: rigii46@mail.ru

**Агеев Евгений Викторович,** доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageev_ev@mail.ru
ORCID: 0000-0002-3862-8624

**Evgeny V. Ageev,** Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: ageev_ev@mail.ru
ORCID: 0000-0002-3862-8624

**Оригинальная статья / Original article**

УДК 621.762

# Оценка энергозатрат при получении шихты для производства безвольфрамового твердого сплава электродиспергированием

**Е. В. Агеева [1] ✉, О. Г. Локтионова[1], Сабельников Б. Н.[1]**

[1] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

***Цель.*** *Проведение сравнительного анализа затрат электроэнергии на получение шихты методом электроэрозионного диспергирования для производства безвольфрамового твердого сплава, а также сравнение физико-механических свойств полученных электроэрозией порошковых материалов и сплава из них.*

***Методы.*** *Для получения экспериментальных порошковых материалов (шихты) использовались: установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов (патент РФ 2449859), отходы безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16 (ГОСТ 26530-85), рабочие жидкости – углеродсодержащая (спирт этиловый, ГОСТ 26530-85) и кислородсодержащая (вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72). С помощью растрового электронного микроскопа QUANTA 600 FEG исследовалась морфология экспериментального электроэрозионного порошкового материала сплава КНТ16. С помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX» исследовался элементный состав полученного порошкового материала методом электроэрозии сплава КНТ16. Проведено определение распределения по размерам микрочастиц экспериментального электроэрозионного порошкового материала сплава КНТ16.*

***Результаты.*** *В ходе проведения исследования было установлено, что: при диспергировании в углеродсодержащей рабочей жидкости затраты электроэнергии ниже по сравнению с кислородсодержащей; частицы полученного в ходе проведения эксперимента порошкового материала имеют преимущественно сферическую и эллиптическую форму; основными химическими элементами шихты, полученной в спирте этиловом, являются: Ti (66,1 %); Ni (20,02 %); C (7,41 %); Mo (6,47 %); средний размер частиц полученного электроэрозией порошкового материала составил 18,69 мкм.*

***Заключение.*** *Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что диспергирование электроэрозией твердого сплава без вольфрама марки КНТ16 в углеродсодержащей рабочей среде этилового спирта является менее энергоемким по сравнению с аналогичным процессом, протекающим в кислородсодержащей рабочей среде дистиллированной воды.*

*По представленным результатам морфологических исследований, элементного и размерного анализа можно сделать вывод, что шихта, полученная в ходе эксперимента, пригодна для получения спеченных образцов и их дальнейшего изучения.*

***Ключевые слова:*** *безвольфрамовый твердый сплав; электроэнергия; карбонитрид титана; микроструктура; элементный состав; гранулометрический состав.*

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

© Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Сабельников Б. Н., 2021

**Для цитирования:** Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Сабельников Б. Н. Оценка энергозатрат при получении шихты для производства безвольфрамового твердого сплава электродиспергированием // Известия Юго-Западногогосударственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 21–34.

*Поступила в редакцию 21.12.2020* *Подписана в печать 19.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

# Comparative Analysis of the Process of Obtaining a Charge for a Tungsten-Free CST Hard Alloy by Means of Electroerosive Dispersion in Carbon-and oxygen-containing Working Fluids

**Ekaterina V. Ageeva [1] ✉, Oksana G. Loktionova [1], Boris N. Sabelnikov [1]**

[1] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

## Abstract

***The purpose.*** *A comparative analysis of the cost of electricity for a charge by the method of electroerosion dispersion for the production of hard alloy, and the comparison of physical and mechanical properties obtained EDM powder materials, and alloy of them.*

***Methods.*** *To obtain experimental powder materials (charge), an installation for producing nanodisperse powders from conductive materials (patent RU 2449859), waste of a tungsten - free hard alloy of the KNT16 brand (GOST 26530-85), working fluids carbon - (ethyl alcohol, GOST 26530-85) and oxygen-containing (distilled water GOST 6709-72) were used.*

*Using a scanning electron microscope "QUANTA 600 FEG", the morphology of an experimental electroerosive powder material of the KNT16 alloy was studied.*

*The elemental composition of the resulting powder material was studied by electroerosion of the KNT16 alloy using an energy-dispersion X-ray analyzer manufactured by EDAX.*

*The size distribution of microparticles of the experimental electroerosive powder material of the KNT16 alloy is determined.*

***Results.*** *In the course of the study, it was found that: when dispersed in a carbon-containing working fluid, the energy costs are lower compared to the oxygen-containing one; the particles of the powder material obtained during the experiment have a predominantly spherical and elliptical shape; the main chemical elements of the charge obtained in ethyl alcohol are: Ti (66.1%); Ni (20.02 %); C (7.41 %); Mo (6.47 %); the average particle size of the powder material obtained by electroerosion was 18.69 microns.*

***Conclusion.*** *The results obtained allow us to conclude that the dispersion by electroerosion of a tungsten-free hard alloy of the KNT16 brand in a carbon-containing working fluid of ethyl alcohol is less energy-consuming compared to the same process occurring in an oxygen-containing working medium of distilled water. According to the presented results of morphological studies, elemental and dimensional analysis, it can be concluded that the charge obtained during the experiment is suitable for obtaining sintered samples and their further study.*

***Keywords:*** *tungsten-free hard alloy; electric power; titanium carbonitride; microstructure; elemental composition; granulometric composition.*

***Conflict of interest:*** *The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

**For citation:** Ageeva E. V., Loktionova O. G., Sabelnikov B. N. Comparative Analysis of the Process of Obtaining a Charge for a Tungsten-Free CST Hard Alloy by Means of Electroerosive Dispersion in Carbon-and oxygen-containing Working Fluids. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(1): 21–34. (In Russ.)

*Received 21.12.2020* *Accepted 19.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

В настоящее время безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) нашли широкое распространение в качестве режущего инструмента, самым распространенным из них является сплав КНТ16. Данный сплав обладает очень высокой твердостью и износостойкостью, что затрудняет процесс его переработки и повторного использования. Актуальность рециклинга данного сплава связана с наличием в его составе дорогостоящих легирующих компонентов, таких как Ti, Ni, Mo [1–6].

Одним из наиболее перспективных и промышленно не применяемых методов измельчения любого токопроводящего материала вне зависимости от его твердости и других свойств является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД). Однако состав, структура и свойства диспергированых электроэрозией частиц сплава КНТ 16, а также безвольфрамовых твердых сплавов, полученных на их основе, практически не изучены [7–13].

На сегодняшний день в современной научно-технической литературе отсутствуют полноценные сведения об использовании диспергированных электроэрозией частиц сплава КНТ16 в качестве шихты для производства твердых сплавов и металлообрабатывающего инструмента из них. Для этих целей требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему переработки отходов безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16 и повторное его использование в различных отраслях промышленности, преимущественно в изготовлении металлообрабатывающего инструмента.

*Целью* настоящей работы являлось проведение сравнительного анализа затрат электроэнергии на получение шихты методом электроэрозионного диспергирования для производства безвольфрамового твердого сплава, а также сравнение физико-механических свойств, полученных электроэрозией порошковых материалов, и сплава из них.

## Материалы и методы

Для получения экспериментальных порошковых материалов (шихты) согласно блок-схеме (рис. 1) использовались: установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов (патент РФ 2449859) [14–20], представленная на рисунке 2, отходы безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16 (ГОСТ 26530-85) (рис. 3), рабочие жидкости – углеродсодержащая (спирт этиловый, ГОСТ 26530-85) и кислородсодержащая (вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72).

С помощью растрового электронного микроскопа QUANTA 600 FEG (рис. 4) исследовалась микроструктура экспериментального электроэрозионного порошкового материала, полученного из БВТС КНТ 16.

**Рис. 1.** Блок-схема получения экспериментального порошкового материала (шихты) методом ЭЭД БВТС марки КНТ16

**Fig. 1.** Block diagram of obtaining an experimental powder material (charge) by the EED TFHA method of the KNT16 brand

**Рис. 2.** Внешний вид установки для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов

**Fig. 2.** Appearance of the plant for the production of nanodisperse powders from conductive materials

**Рис. 3.** Внешний вид отходов безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16

**Fig. 3.** Appearance of the waste of a tungsten-free hard alloy of the KNT16 brand

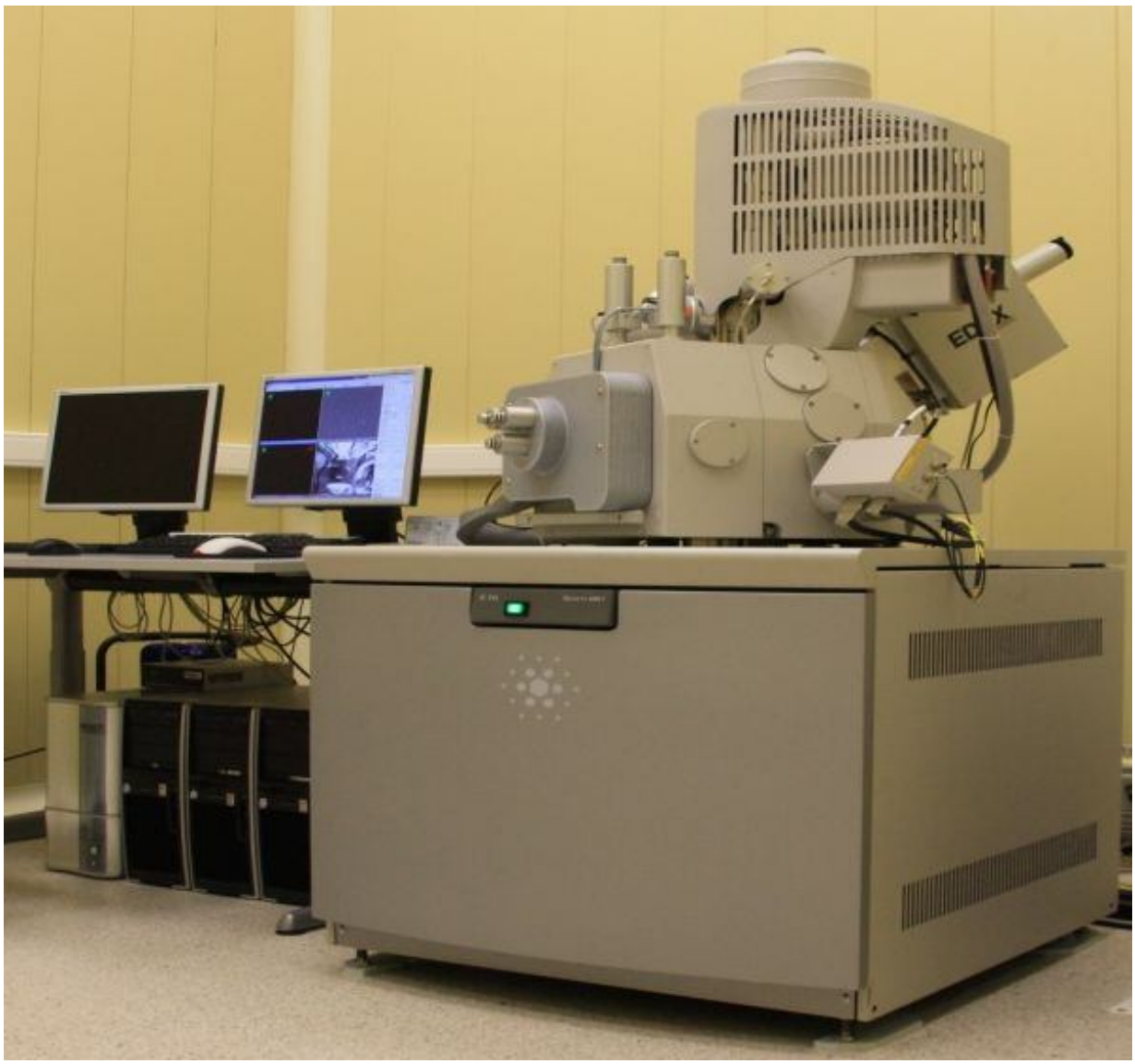


**Рис. 4.** Растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG

**Fig. 4.** Scanning electron microscope QUANTA 600 FEG

С помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX» исследовался элементный состав полученной шихты методом электроэрозии сплава КНТ16.

Проведено определение распределения по размерам микрочастиц экспериментального электроэрозионного порошкового материала сплава КНТ16.

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследования морфологии экспериментально полученной электроэрозией шихты сплава КНТ16 представлены на рисунке 5. Частицы имеют преимущественно правильную сферическую и эллиптическую форму.

Рабочие параметры установки, при которых проводился эксперимент, и количество затраченной при этом электроэнергии представлены в таблице 1.

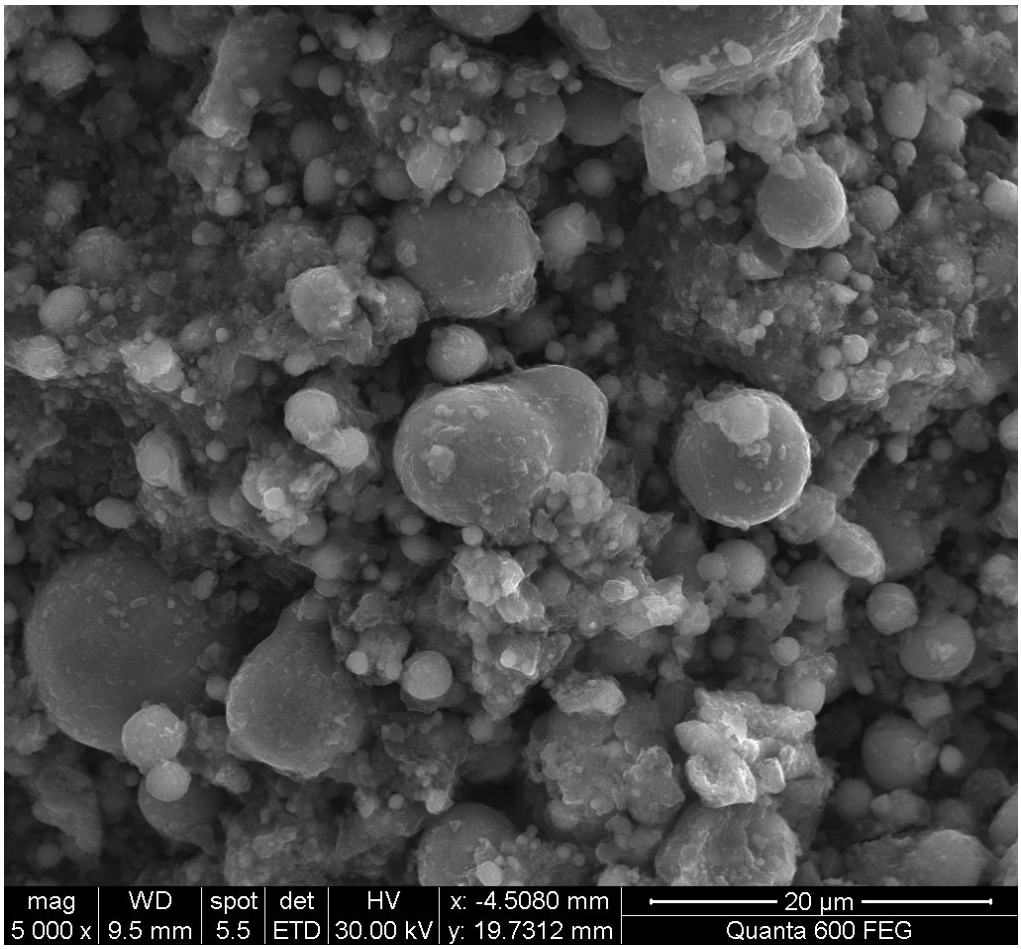



**Рис. 5.** Морфология экспериментального электроэрозионного порошкового материала сплава КНТ16

**Fig. 5.** Morphology of the experimental electroerosive powder material of the KNT16 alloy

**Таблица 1.** Рабочие параметры установки, при которых проводился эксперимент, и количество затраченной при этом электроэнергии

**Table 1.** Operating parameters of the plant, at which the experiment was conducted, and the amount of electricity consumed in this process

| № п/п | Рабочие параметры установки | | | Затраты электроэнергии на получение 1 г ПМ, кВт·ч | |
|---|---|---|---|---|---|
| | напряжение, В | частота, Гц | емкость разрядных конденсаторов, мкФ | в спирте этиловом | в воде дистиллированной |
| 1 | 100 | 100 | 25,5 | 0,1 | 0,18 |
| 2 | 150 | 100 | 25,5 | 0,07 | 0,21 |
| 3 | 200 | 100 | 25,5 | 0,065 | 0,113 |
| 4 | 200 | 100 | 45,5 | 0,07 | 0,1 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 200 | 100 | 65,5 | 0,09 | 0,09 |
| 6 | 200 | 180 | 65,5 | 0,12 | 0,15 |
| 7 | 200 | 260 | 65,5 | 0,125 | 0,153 |

Данные, полученные в ходе проведения эксперимента, для наглядности сравнения представлены в виде графиков (рис. 6).

Установлен элементный состав полученного в ходе проведения эксперимента электроэрозионного ПМ из отходов БВТС марки КНТ16, результаты представлены в таблице 2.

На рисунке 7 приведены результаты измерения размера электроэрозионных частиц, полученных диспергированием безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16.

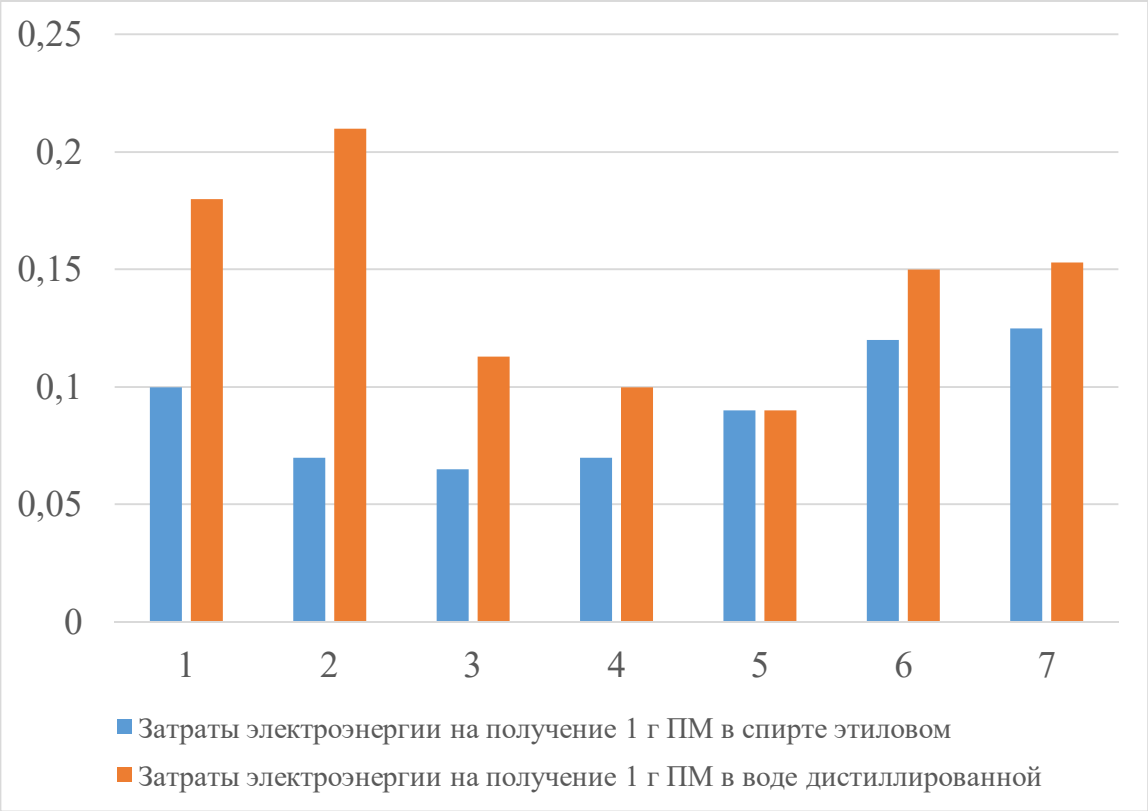



**Рис. 6.** Данные, полученные в ходе проведения эксперимента

**Fig. 6.** Data obtained during the experiment

**Таблица 2.** Элементный состав электроэрозионного ПМ БВТС марки КНТ16

**Table 2.** Elemental composition of electroerosive PM BVTM of the KNT16 brand

| Элемент | Массовая доля, % |
|---|---|

| | |
|---|---|
| Титан (Ti) | 60,78 |
| Никель (Ni) | 17,94 |
| Углерод (C) | 12,22 |
| Молибден (Mo) | 5,28 |

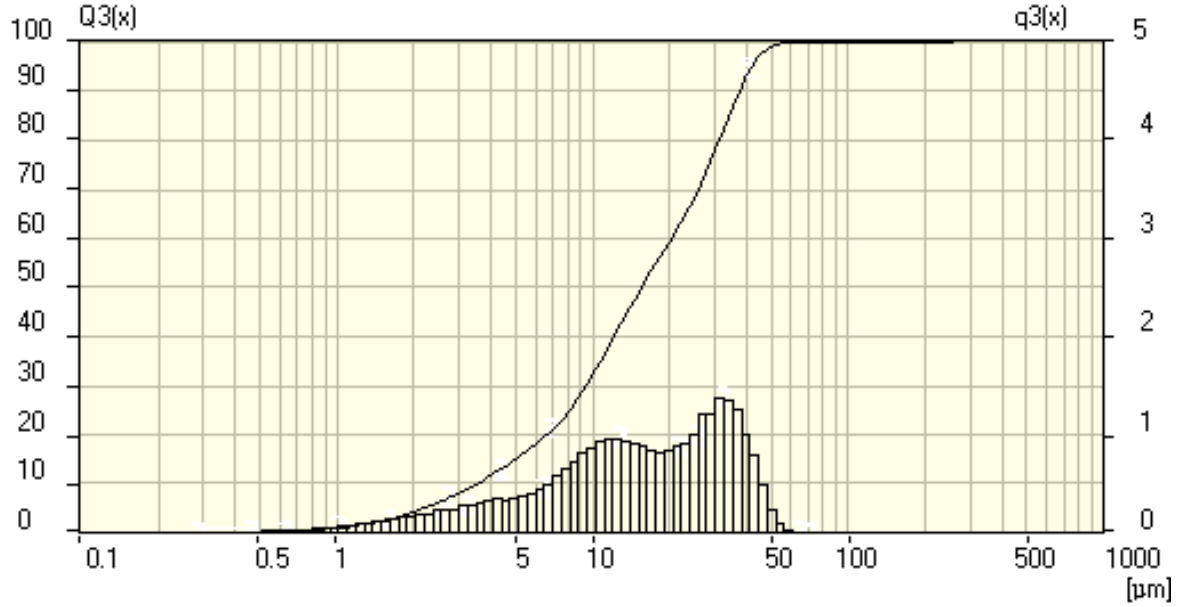



**Рис. 7.** Распределение по размерам электроэрозионных микрочастиц порошка сплава КНТ16

**Fig. 7.** Size distribution of electroerosive microparticles of the KNT16 alloy powder

Установлено, что средний размер частиц составляет 18,69 мкм, арифметическое значение 18,691 мкм.

## Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что диспергирование электроэрозией безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16 в углеродсодержащей рабочей жидкости спирта этилового менее энергозатратно по сравнению с тем же процессом, протекающем в кислородсодержащей рабочей среде воды дистиллированной.

Согласно представленным результатам исследований морфологии, элементного и размерного анализа можно сделать вывод, что полученная в ходе проведения эксперимента шихта является пригодной для получения спеченных образцов и их дальнейшего исследования.

## Список литературы

1. Упрочнение быстроизнашивающихся поверхностей безвольфрамовыми твердыми сплавами и карбидсодержащими сталями / В. А. Маслюк, Г. А. Баглюк, С. Г. Напара-Волгина, Р. В. Яковенко // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 1 (25). С. 42–48.

2. Акимов В. В. Исследование микротвердости безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2005. № 3 (23), ч. 1. С. 121–124.

3. Электрохимическая обработка безвольфрамовых твердых сплавов / Х. М. Рахимянов, Б. А. Красильников, В. В. Янпольский, Д. Б. Красильников // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2010. № 3 (48). С. 3–7.

4. Сафонов С. О., Федоров Д. В. Традиционные и передовые методы создания безвольфрамовых твердых сплавов // Механики XXI веку. 2007. № 6. С. 273–276.

5. Качество поверхности после алмазной обработки безвольфрамовых твердых сплавов / А. С. Янюшкин, П. В. Архипов, Д. В. Лобанов, В. Ю. Попов, Е. Д. Лосев // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2016. № 1 (55). С. 20–24.

6. Панов В. С., Ниткин Н. М. Безвольфрамовые твердые сплавы // Нанотехнологии: наука и производство. 2017. № 3. С. 65–70.

7. Свойства порошков из отходов твердых сплавов ВК8 и Т15К6, полученных методом электроэрозионного диспергирования / Р. А. Латыпов, А. Б. Коростелев, Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 7. С. 2–6.

8. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5 (44), ч. 2. С. 99–102.

9. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Метод получения наноструктурных порошков на основе системы WC-Co и устройство для его осуществления // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2010. № 5 (283). С. 39–42.

10. Оценка эффективности применения твердосплавных электроэрозионных порошков в качестве электродного материала / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2012. № 1. С. 19–22.

11. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1 (40), ч. 1. С. 182–189.

12. Получение твердосплавных изделий холодным изостатическим прессованием электроэрозионных порошков и их исследование / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, П. И. Бурак, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5 (50). С. 116–125.

13. Рентгеноструктурный анализ порошков, полученных электроэрозионным диспергированием сплава ВНЖ / Е. В. Агеева, В. Л. Селютин, А. А. Горохов, В. В. Куц //

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 3 (24). С. 60–68.

14. Оценка влияния жидкого смазочного композиционного материала с наночастицами геомодификатора на трение в подшипниковом узле / А. Д. Бреки, О. В. Толочко, Н. Е. Стариков, Д. А. Провоторов, Н. Н. Сергеев, Е. В. Агеев, А. Е. Гвоздев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2015. № 3 (16). С. 17–23.

15. Электрохимическая обработка безвольфрамовых твердых сплавов / Х. М. Рахимянов, Б. А. Красильников, В. В. Янпольский, Д. Б. Красильников // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2010. № 3 (48). С. 3–7.

16. Эффективность применения безвольфрамового твердого сплава ТН 20 при резании нержавеющих сталей с опережающим пластическим деформированием / Ю. Н. Полянчиков, Д. В. Крайнев, П. А. Норченко, А. Р. Ингеманссон, С. О. Щедриков, А. С. Иночкин // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2010. № 12 (72). С. 43–45.

17. Повышение эффективности отделочно-упрочняющей электромеханической обработки применением инструментальных материалов из безвольфрамовых твердых сплавов / Г. Д. Федотов, А. В. Морозов, В. П. Табаков, А. И. Аникеев // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. № 3 (111). С. 24–30.

18. Моховиков А. А., Шамарин Н. Н. Исследование стойкости безвольфрамового твердого сплава на основе карбида титана в условиях резания // Инженерный вестник Дона. 2015. № 2 (36), ч. 2. С. 41.

19. Исследование поверхности безвольфрамового твердого сплава, шлифованного комбинированным методом / А. С. Янюшкин, С. А. Якимов, Н. П. Петров, П. В. Архипов // Системы. Методы. Технологии. 2009. № 2 (2). С. 70–77.

20. Пат. 2449859 Рос. Федерация, МПК B 22 F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.

## References

1. Maslyuk V. A., Baglyuk G. A., Napara-Volgina S. G., Yakovenko R. V. Uprochnenie bystroiznashivayushchikhsya poverkhnostei bezvol'framovymi tverdymi splavami i karbidsoderzhashchimi stalyami [Hardening of fast-wearing surfaces with tungsten-free hard alloys and carbide-containing]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Strengthening technilogies and contings*, 2007, no. 1 (25), pp. 42–48.

2. Akimov, V. V. Issledovanie mikrotverdosti bezvol'framovykh tverdykh splavov na osnove karbida titana [Investigation of microhardness of tungsten-free hard alloys based on titanium carbide]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Irkutsk State Technical University*, 2005, no. 3 (23), pt. 1, pp. 121–124.

3. Rakhimyanov Kh. M., Krasilnikov B. A., Yanpolsky V. V., Krasilnikov D. B. Elektrokhimicheskaya obrabotka bezvol'framovykh tverdykh splavov [Electrochemical processing of tungsten-free hard alloys]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal processing (technology, equipment, tools)*, 2010, no. 3 (48), pp. 3–7.

4. Safonov S. O., Fedorov D. V. Traditsionnye i peredovye metody sozdaniya bezvol'framovykh tverdykh splavov [Traditional and advanced methods for creating tungsten-free hard alloys]. *Mekhaniki XXI veku = Mechanics of the XXI century*, 2007, no. 6, pp. 273–276.

5. Yanyushkin A. S., Arkhipov P. V., Lobanov D. V., Popov V. Yu., Losev E. D. Kachestvo poverkhnosti posle almaznoi obrabotki bezvol'framovykh tverdykh splavov [Surface quality after diamond processing of tungsten-free hard alloys]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii = Intensive technologies in mechanical engineering*, 2016, no. 1 (55), pp. 20–24.

6. Panov V. S., Nitkin N. M. Bezvol'framovye tverdye splavy [Tungsten-free Hard alloys]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2017, no. 3, pp. 65–70.

7. Latypov R. A., Korostelev A. B., Ageev E. V., Semenikhin B. A. Svoistva poroshkov iz otkhodov tverdykh splavov VK8 i T15K6, poluchennykh metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [Properties of powders from solid alloy waste VK8 and T15K6 obtained by the method of electroerosive dispersion]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All materials. Encyclopedic reference book*, 2010, no. 7, pp. 2–6.

8. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov [Conducting X-ray spectral microanalysis of hard-alloy electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.

9. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Metod polucheniya nanostrukturnykh poroshkov na osnove sistemy WC-Co i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya [A method for obtaining nanostructured powders based on the WC-Co system and a device for its implementation]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii = Fundamental and applied problems of engineering and technology*, 2010, no. 5 (283), pp. 39–42.

10. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeneniya tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodnogo materiala [Evaluation of the effectiveness of the use of hard-alloy electroerosive powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya:*

*Tekhnika i tekhnologii = Proceeding of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2012, no. 1, pp. 19–22.

11. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste - a promising material for restoring parts of automotive equipment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2012, no. 1 (40), pt. 1, pp. 182–189.

12. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdosplavnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledovanie [Obtaining hard-alloy products by cold isostatic pressing of electroerosive powders and their research]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2013, no. 5 (50), pp. 116–125.

13. Ageeva E. V., Selyutin V. L., Gorokhov A. A., Kuts V. V. Rentgenostrukturnyi analiz poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem splava VNZh [Roentgenostructural analysis of powders obtained by electroerosive dispersion of the VNJ alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceeding of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 3 (24), pp. 60–68.

14. Breki A. D., Tolochko O. V., Starikov N. E., Provotorov D. A., Sergeev N. N., Ageev E. V., Gvozdev A. E. Otsenka vliyaniya zhidkogo smazochnogo kompozitsionnogo materiala s nanochastitsami geomodifikatora na trenie v podshipnikovom uzle [Evaluation of the effect of a liquid lubricating composite material with geomodifier nanoparticles on friction in a bearing unit]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceeding of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2015, no. 3 (16), pp. 17–23.

15. Rakhimyanov Kh. M., Krasilnikov B. A., Yanpolsky V. V., Krasilnikov D. B. Elektrokhimicheskaya obrabotka bezvol'framovykh tverdykh splavov [Electrochemical processing of tungsten-free hard alloys]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrument) = Metal processing (technology, equipment, tools)*, 2010, no. 3 (48), pp. 3–7.

16. Polyanchikov Yu. N., Krainev D. V., Norchenko P. A., Ingemansson A. R., Shchedrikov S. O., Inochkin A. S. Effektivnost' primeneniya bezvol'framovogo tverdogo splava TN 20 pri rezanii nerzhaveyushchikh stalei s operezhayushchim plasticheskim deformirovaniem [The effectiveness of the use of tungsten-free hard alloy tn 20 in cutting stainless steels with advanced plastic deformation]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of Southwest State University*, 2010, no. 12 (72), pp. 43–45.

17. Fedotov G. D., Morozov A.V., Tabakov V. P., Anikeev A. I. Povyshenie effektivnosti otdelochno-uprochnyayushchei elektromekhanicheskoi obrabotki primeneniem instrumental'nykh materialov iz bezvol'framovykh tverdykh splavov [Improving the efficiency of finishing and strengthening electromechanical processing using tool materials from tungsten-free hard alloys]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Strengthening technologies and coatings*, 2014, no. 3 (111), pp. 24–30.

18. Mokhovikov A. A., Shamarin N. N. Issledovanie stoikosti bezvol'framovogo tverdogo splava na osnove karbida titana v usloviyakh rezaniya [Investigation of the resistance of a tungsten-free hard alloy based on titanium carbide under cutting conditions]. *Inzhenernyi vestnik Dona = Engineering Bulletin of the Don*, 2015, no. 2 (36), pt. 2, pp. 41.

19. Yanyushkin A. S., Yakimov S. A., Petrov N. P., Arkhipov P. V. Issledovanie poverkhnosti bezvol'framogogo tverdogo splava, shlifovannogo kombinirovannym metodom [Investigation of the surface of a tungsten-free hard alloy polished by a combined method]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii = Systems. Methods. Technology*, 2009, no. 2 (2), pp. 70–77.

20. Ageev E. V. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Installation for obtaining nanodisperse powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2012.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Агеева Екатерина Владимировна,** кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageeva-ev@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-8457-6565

**Ekaterina V. Ageeva,** Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ageeva-ev@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-8457-6565

**Оксана Геннадьевна Локтионова,** доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: log7.9@mail.ru

**Oksana G. Loktionova,** Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: log7.9@mail.ru

**Сабельников Борис Николаевич**, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный

**Boris N. Sabelnikov**, Post-Graduate Student of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University,

университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: sabelnikovboris1@mail.ru

Kursk, RussianFederation,
e-mail: sabelnikovboris1@mail.ru

**Оригинальная статья / Original article**

УДК 669.017:621.791.042.2

# Разработка рекомендаций по оптимизации химического состава сварочной проволоки Св-08Г2С при ее производстве

**Е. А. Протопопов[1], Е. В. Агеев[2] ✉, А. Е. Гвоздев[3], Е. Г. Евдокимов[1]**

[1] Тульский государственный университет
пр. Ленина, 92, г. Тула, 30012, Российская Федерация

[2] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

[3] Тульский государственный педагогический университет имени Л. Н. Толстого
пр. Ленина, 125, г. Тула, 30026, Российская Федерация

✉ e-mail: ageev-ev@mail.ru

Резюме

***Цель исследования.*** *Разработка рекомендаций для оптимизации химического состава выплавляемой стали, предназначенной для изготовления сварочной проволоки Св-08Г2С, по критерию гарантированного получения заданного значения ударной вязкости металла, наплавляемого данной проволокой при дуговой сварке в защитном газе.*

***Методы.*** *Рассмотрены уравнения, отражающие статистически значимую корреляцию в выборке из 22 низколегированных конструкционных сталей между приведенными обобщенными отношениями степеней металличности и ковалентности для совокупности межатомных связей в данных сталях с их ударной вязкостью. Предложено использовать регрессионные зависимости, связывающие отношение приведенных обобщенных степеней металличности и ковалентности для совокупности межатомных связей в металле сварочных проволок с ударной вязкостью металла, который наплавлен при дуговой сварке в защитном газе данными проволоками.*

***Результаты.*** *Установлено относительное влияние мольных долей химических элементов (в пределах возможного варьирования их массового содержания в сварочной проволоке Св-08Г2С, регламентированного ГОСТ 2246) при различных температурах на ударную вязкость металла, наплавленного в углекислом газе проволокой Св-08Г2С. Показано, что заданное значение ударной вязкости наплавленного металла может обеспечиваться при различном содержании легирующих элементов и примесей в сварочной проволоке Св-08Г2С, но при этом отношение приведенных обобщенных степеней металличности и ковалентности для совокупности межатомных связей в металле проволоки остается неизменным. Показано, что при выплавке стали, предназначенной для производства сварочной проволоки Св-08Г2С, для обеспечения гарантированного требуемого значения ударной вязкости металла, наплавляемого данной сварочной проволокой, требуется путем варьирования химического состава (в пределах, определяемых ГОСТ 2246) обеспечивать в различных плавках заданную величину отношения приведенных обобщенных степеней металличности и ковалентности для совокупности межатомных связей в выплавляемой стали.*

***Заключение.*** *Разработан алгоритм, отражающий разработанные рекомендации по оптимизации химического состава сварочной проволоки Св-08Г2С при ее выплавке по критерию обеспечения заданной ударной вязкости металла, наплавленного данной проволокой при дуговой сварке в защитном газе.*

***Ключевые слова:*** *химический состав; ударная вязкость; легирующие элементы; сварочная проволока; наплавленный металл.*

© Протопопов Е. А., Агеев Е. В., Гвоздев А. Е., Евдокимов Е. Г., 2021

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

***Для цитирования:*** Разработка рекомендаций по оптимизации химического состава сварочной проволоки Св-08Г2С при ее производстве / Е. А. Протопопов, Е. В. Агеев, А. Е. Гвоздев, Е. Г. Евдокимов // Известия Юго-Западногого сударственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 35–46.

*Поступила в редакцию 28.12.2020* *Подписана в печать 27.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

# Development of Recommendations for Optimizing the Chemical Composition of the Sv-08G2C Welding Wire in its Production

**Evgeny A. Protopopov[1], Evgeny V. Ageev[2] ✉, Alexander Y. Gvozdev[3], Evgeny G. Evdokimov[1]**

[1] Tula State University
92 Lenin ave., Tula 30012, Russian Federation

[2] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

[3] Tula State Pedagogical University named after L. N. Tolstoy
125 Lenin ave., Tula 30026, Russian Federation

✉ e-mail: ageev-ev@mail.ru

## Abstract

***The purpose.*** *The aim of the work is to develop recommendations for the optimization of the chemical composition of the steel to be produced, intended for the manufacture of welding wire Sv-08G2S, by the criterion of guaranteed production of a given value of the impact toughness of the metal deposited by the wire during arc welding in shielding gas.*
***Methods.*** *The equations reflecting statistically significant correlation in the sample of 22 low-alloy structural steels between the generalized relations of metallicity and covalency for the set of interatomic bonds in these steels with their impact viscosity are considered. It is proposed to use a regression dependence, linking the respect to the generalized degrees of metallicness and covalently for the totality of interatomic bonds in the metal of welding wires with impact toughness of metal weld in arc welding in the protective gas data wires.*
***Results.*** *The relative influence of molar fractions of chemical elements (within the limits of possible variation of their mass content in the welding wire Sv-08G2S, regulated by GOST 2246) at different temperatures on the toughness of the metal deposited in carbon dioxide by the wire Sv-08G2S. It is shown that the set value of the impact toughness of the deposited metal can be provided at different content of alloying elements and impurities in the welding wire Sv-08G2S, but the ratio of the generalized degrees of metallicity and covalency for the set of interatomic bonds in the metal wire remains unchanged. It is shown that when smelting steel intended for the production of welding wire Sv-08G2S, to ensure the guaranteed required value of the impact strength of the metal deposited by the welding wire, it is required by varying the chemical composition (within the limits determined by GOST 2246) to provide in various smelters the specified value of the ratio of the generalized degrees of metallicity and covalency for the set of interatomic bonds in the smelted steel.*
***Conclusion.*** *The algorithm reflecting the developed recommendations on optimization of chemical composition of welding wire Sv-08G2S at its smelting by criterion of providing the set shock viscosity of the metal deposited by this wire at arc welding in shielding gas is developed.*

***Keywords:*** *chemical composition; impact strength; alloying elements; welding wire; weld metal.*

***Conflict of interest:*** *The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

**For citation:** Protopopov E. A., Ageev E. V., Gvozdev A. Y., Evdokimov E. G. Development of Recommendations for Optimizing the Chemical Composition of the Sv-08G2C Welding Wire in its Production. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(1): 35–46. (In Russ.)

*Received 28.12.2020* *Accepted 27.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

Сварочная проволока Св-08Г2С имеет порог хладноломкости –80ºС [1]. Этот показатель ниже, чем предельная температура (–70ºС), до которой нормируется ударная вязкость ответственных металлоконструкций [2]. Поэтому при дуговой сварке в среде аргона или смеси аргона с 50% углекислого газа допустимо применение проволоки Св-08Г2С при изготовлении конструкций из сталей 09Г2С, 10Г2, 10Г2С1 и 09Г2СЮЧ с температурой эксплуатации сварных соединений до –70ºС [3]. При сварке данной проволокой указанных сталей в углекислом газе полученные сварные соединения после нормализации допустимо эксплуатировать при температурах не ниже –70ºС [3].

Таким образом, применение сварочной проволоки Св-08Г2С для получения сварных соединений, эксплуатируемых при температурах не ниже –70ºС, не имеет принципиальных ограничений. Однако сварочно-технологические свойства проволоки Св-08Г2С могут существенно различаться в зависимости от химического состава плавки, а также из-за присутствия случайных примесей, не нормируемых ГОСТ 2246 или техническими условиями производителей проволоки [4; 5].

Из вышеизложенного следует, что основной проблемой использования проволоки Св-08Г2С для сварки в защитном газе соединений, эксплуатируемых при пониженных температурах, является обеспечение требуемого и стабильного уровня ударной вязкости металла сварного шва при использовании проволоки Св-08Г2С различных производителей или одного производителя, но разных плавок. Это обусловливает как актуальность, так и научно-практическую значимость проведения работ по разработке рекомендаций для оптимизации химического состава выплавляемой стали, предназначенной для изготовления сварочной проволоки Св-08Г2С, по критерию гарантированного получения заданного значения ударной вязкости металла, наплавляемого данной проволокой при дуговой сварке в защитном газе. Разработке таких рекомендаций посвящена данная статья.

## Материалы и методы

Ударная вязкость зависит от ряда факторов: химического состава исследуемого материала, микро- и макроструктуры, вида концентратора и др. [6] Для сварных соединений конструкционных низколегированных сталей, полученных дуговой сваркой в смеси защитных газов (80% Ar + 20% $CO_2$) с применением сварочной проволоки Св-08Г2С, высокие механические показатели при испытаниях на ударный изгиб при пониженных температурах обеспечиваются при наличии в сварном шве структуры игольчатого феррита [7]. Но для серийно выпускаемых изделий, в том числе сварных металлоконструкций, параметры различных технологических переделов их получения стабильны и неизменны, а также постоянны геометрия изделия, структура и фазовый состав металла в готовом изделии. При этом, как установлено ИФТПС РАН, вязкоупругий переход углеродистых и низколегированных сталей вызван интенсивным образованием ковалентных связей, что обусловлено изменением электронной конфигурации атомов в зависимости от температуры [8].

В работе [9] рассмотрен метод оценки ударной вязкости низколегированных сталей, основанный на использовании приведенного обобщенного отношения степеней металличности и ковалентности межатомных связей.

В соответствии с [9] ударная вязкость низколегированной стали для образцов с *U*-образным надрезом определяется по уравнению

$$\mathrm{KCU} = k_{\mathrm{KCU}} \left( \frac{C_m}{C_k} \right)_{\mathrm{пр}} + a , \qquad (1)$$

где $k_{\mathrm{KCU}}$, $a$ – коэффициенты; $\left(C_m / C_k\right)_{\mathrm{пр}}$ – приведенное обобщенное отношение степеней металличности и ковалентности для совокупности межатомных связей в низколегированной стали.

$$\left( \frac{C_m}{C_k} \right)_{\mathrm{пр}} = \sum_{i=1}^{N} \left[ \frac{\alpha_i(T)}{\alpha_i^{293}} \frac{C_{m_i}}{C_{k_i}} X_{\mathrm{эi}}\, k_{\mathrm{эi}}\left(X_{\mathrm{эi}}\right) \right] + \sum_{j=1}^{M} \left[ \frac{C_{m_j}}{C_{k_j}} X_{\mathrm{эj}}\, k_{\mathrm{эj}}\left(X_{\mathrm{эj}}\right) \right], \qquad (2)$$

где $i, j$ – индексы атомов соответственно замещения и внедрения; $X_{\mathrm{эi}}$, $X_{\mathrm{эj}}$ – мольная доля соответственно *i*-го и *j*-го компонентов стали; $k_{\mathrm{эi}}\left(X_{\mathrm{эi}}\right)$, $k_{\mathrm{эj}}\left(X_{\mathrm{эj}}\right)$ – зависимости, учитывающие нелинейное влияние концентрации соответственно *i*-го и *j*-го элементов на величину ударной вязкости; $\alpha_i(T)$ – температурная зависимость линейного коэффициента термического расширения *i*-го элемента в температурном интервале от +20°С до –60°С; $\alpha_i^{293}$ – значение линейного коэффициента термического расширения *i*-го элемента при +20°С; $C_{m_i} / C_{k_i}$, $C_{m_j} / C_{k_j}$ – отношения степеней металличности и степеней ковалентности

межатомных связей железо – *i*-й или *j*-й элемент.

Как известно, универсальных зависимостей для сравнения ударной вязкости, определенной на образцах Менаже и Шарпи, не существует. Но для низколегированных конструкционных сталей такой пересчет возможен по регрессионной зависимости с $R = 0{,}9$ [10]:

$$\mathrm{KCV} = \left(1{,}6 \cdot 10^{-5}\right)\mathrm{KCU}^3 - \left(1{,}5 \cdot 10^{-3}\right)\mathrm{KCU}^2 + \left(4{,}8 \cdot 10^{-1}\right)\mathrm{KCU}. \quad (3)$$

## Результаты и их обсуждение

Для разработки рекомендаций по оптимизации химического состава выплавляемой стали, предназначенной для изготовления сварочной проволоки Св-08Г2С, по критерию гарантированного получения заданного значения ударной вязкости металла, наплавляемого данной проволокой при дуговой сварке в защитных газах, целесообразно связать уравнением регрессии вида (1) параметр $\left(C_m / C_k\right)_{\text{пр}}$ металла сварочной проволоки с ударной вязкостью (KCU) наплавленного металла.

В рассматриваемом случае представляет интерес влияние химических элементов, допустимый интервал содержания которых в сварочной проволоке Св-08Г2С регламентирован ГОСТ 2246, на ударную вязкость металла, наплавленного при сварке в углекислом газе данной сварочной проволокой. Соответствующие графики, полученные из уравнений (1)–(2), с учетом коэффициентов перехода основных химических элементов при сварке в углекислом газе согласно [11] приведены на рисунке 1 [12].

Содержание химических элементов при выплавке стали, предназначенной для последующего изготовления сварочной проволоки Св-08Г2С, является основным варьируемым фактором данного передела. При проведении плавки технологически достигается содержание элементов в пределах, задаваемых ГОСТ 2246, после чего осуществляется разливка выплавленной стали в машинах непрерывной разливки. На данной стадии технологического процесса изготовления сварочной проволоки и на его последующих стадиях (получение катанки и, затем, волочение до требуемого диаметра проволоки) химический состав стали не изменяется.

Однако, как это следует из (1)–(2) и видно из рисунка 1, требуемая ударная вязкость наплавленного металла может быть обеспечена при различных вариантах содержания химических элементов в сварочной проволоке Св-08Г2С в пределах их допустимых массовых концентраций, определяемых ГОСТ 2246. Но параметр $\left(C_m / C_k\right)_{\text{пр}}$, вычисляемый по (2) для всех возможных рассматриваемых вариантов содержания химических элементов, имеет только одно значение, однозначно связанное с ударной вязкостью наплавленного металла.

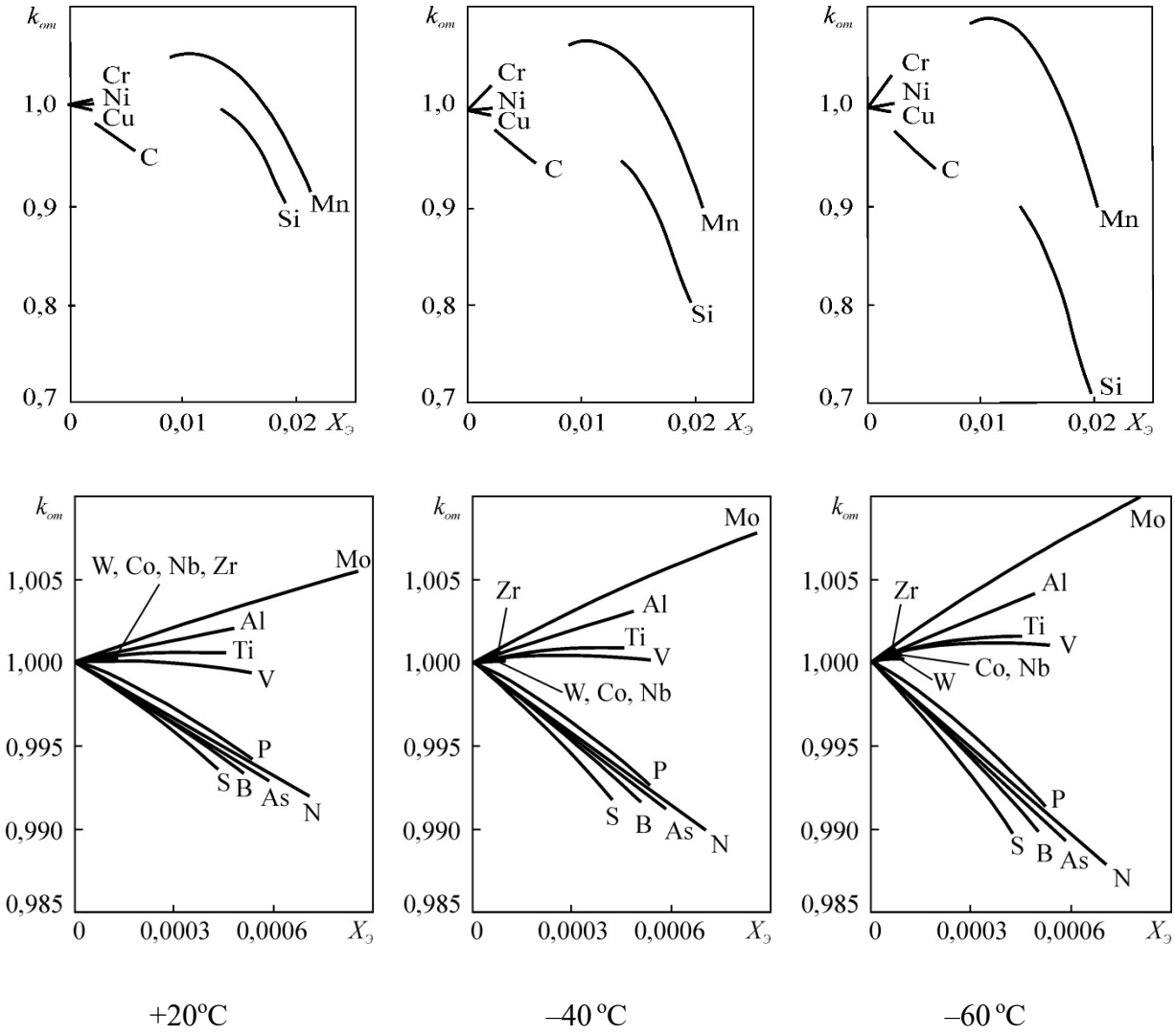



**Рис. 1.** Относительное влияние мольных долей химических элементов (в пределах возможного варьирования их массового содержания в сварочной проволоке Св-08Г2С, регламентированного ГОСТ 2246) при различных температурах на ударную вязкость металла, наплавленного в углекислом газе проволокой Св-08Г2С [12]

**Fig. 1.** Relative influence of molar fractions of chemical elements (within the limits of possible variation of their mass content in welding wire Sv-08G2S, regulated by GOST 2246) at different temperatures on the impact strength of metal deposited in carbon dioxide with wire Sv-08G2S [12]

Из вышеизложенного следует, что при выплавке стали, предназначенной для производства сварочной проволоки Св-08Г2С, для обеспечения гарантированного требуемого значения ударной вязкости металла, наплавляемого данной сварочной проволокой, требуется путем варьирования химического состава (в пределах, определяемых ГОСТ 2246) обеспечивать в различных плавках заданную величину параметра $\left(C_m / C_k\right)_{\text{пр}}$. Соответствующий алгоритм, иллюстрирующий рекомендации по оптимизации химического состава сварочной проволоки Св-08Г2С при ее производстве, приведен на рисунке 2.

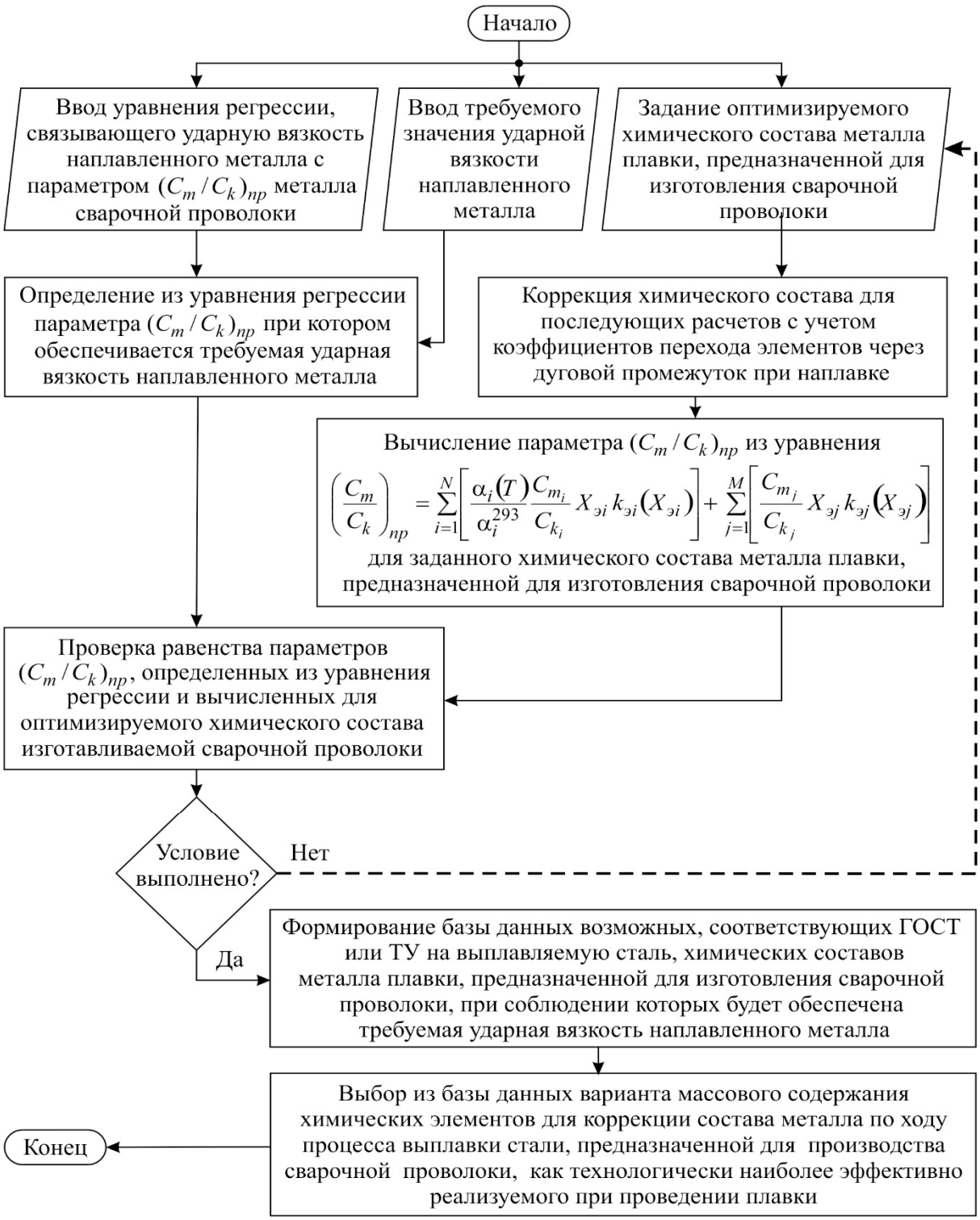



**Рис. 2.** Блок-схема алгоритма выбора химического состава стали 08Г2С, предназначенной для производства сварочной проволоки Св-08Г2С при ее выплавке, по критерию обеспечения заданной ударной вязкости металла, наплавленного данной проволокой при дуговой сварке в защитном газе

**Fig. 2.** Block diagram of the algorithm for choosing the chemical composition of 08G2S steel intended for the production of Sv-08G2S welding wire during its melting, according to the criterion of ensuring the specified impact strength of a metal deposited with this wire during gas-shielded arc welding

Данные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки металлических сплавов и композиционных материалов [13–20].

## Выводы

Таким образом, для обеспечения стабильности (от плавки к плавке) заданного значения ударной вязкости металла, наплавляемого при дуговой сварке в защитном газе сварочной проволокой Св-08Г2С, необходимо поддерживать в выплавляемой для производства данной проволоки стали требуемое значение параметра $\left(C_m / C_k\right)_{\text{пр}}$ путем варьирования (в пределах допустимого) химического состава стали.

## Список литературы

1. Структура и свойства проволоки из стали 08Г2С после электростимулированного волочения / Е. В. Громов, В. И. Данилов, В. Л. Целлермаер, О. В. Сизова // Физика металлов и металловедение. 1992. № 3. С. 129–135.

2. Металлические конструкции: в 3 т. Т. 1: Общая часть: справочник проектировщика / под общ. ред. В. В. Кузнецова; ЦНИИпроектстальконструкция им. Р. П. Мельникова. М.: Изд-во АСВ, 1998. 576 с.

3. СТО 00220368-012-2008. Сварка сосудов, аппаратов и трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей. Волгоград: ОАО «ВНИИПТхимнефтеаппаратуры», 2008. 39 с.

4. Повышение качества сварочной проволоки из стали марки Св-08Г2С в условиях ОАО «ММК» и ОАО «ММК-МЕТИЗ» / А. С. Гульцин, А. А. Соколов, М. В. Зайцева, Д. Р. Бакаев // Горный журнал. 2013. № 3. Спец. вып. С. 75–79.

5. Электродная проволока Св-08Г2С-С для сварки в газовых смесях на основе аргона и углекислого газа / А. В. Сурков, П. Н. Кипиани, Ю. С. Волобуев, В. В. Яковлев // Сварочное производство. 2009. № 5. С. 33–37.

6. Солнцев Ю. П., Андреев А. К., Сердитов А. Е. Хладостойкие и износостойкие литейные стали. СПб.: Химиздат, 2007. 336 с.

7. Скутин В. С. Разработка технологии сварки контейнеров для хранения и транспортировки отработанного ядерного топлива, обеспечивающей хладостойкость сварных соединений при температурах до минус 50°С: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2015. 222 с.

8. Ларионов В. П. Хладостойкость материалов и элементов конструкций результаты и перспективы: монография. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 2005. 290 с.

9. Протопопов Е. А. Оценка ударной вязкости низколегированных сталей // Заготовительные производства в машиностроении. 2010. № 10. С. 35–38.

10. Сравнение критических температур хрупкости, определенных на образцах с различными концентраторами напряжений / В. Е. Башмаков, М. Н. Георгиев, В. П. Колодюк, Н. Я. Межова // Заводская лаборатория. 1983. № 9. С. 77–81.

11. Grong O. Metallurgical Modelling of Welding. Trondheim: Norwegian Institute of Technology, 1994. 581 p.

12. Effect of the chemical composition of the Sv-08G2S welding wire on the impact toughness of deposited metal / E. A. Protopopov, A. A. Protopopov, A. I. Valter, P. I. Malenko, V. N. Panin // Welding International. 2017. Vol. 31, No. 9. P.703–707.

13. Перспективные стали для кожухов доменных агрегатов / Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, А. Н. Сергеев, И. В. Тихонова, С. Н. Кутепов, О. В. Кузовлева, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 2(23). С. 6–15.

14. Принятие решений по статистическим моделям в управлении качеством продукции / Г. М. Журавлев, А. Е. Гвоздев, С. В. Сапожников, С. Н. Кутепов, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 5(74). С. 78–92.

15. Диффузия водорода в сварных соединениях конструкционных сталей / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 6(75). С. 85–95.

16. Агеев Е. В., Латыпова Г. Р., Давыдов А. А., Агеева Е. В. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5 (44), ч. 2. С. 99–102.

17. Оценка эффективности применения твердосплавных электроэрозионных порошков в качестве электродного материала / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2012. № 1. С. 19–22.

18. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1 (40), ч. 1. С. 182–189.

19. Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5(38), ч. 1. С. 138а–144.

20. Получение твердосплавных изделий холодным изостатическим прессованием электроэрозионных порошков и их исследование / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, П. И. Бурак, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5 (50). С. 116–125.

## References

1. Gromov E. V., Danilov V. I., Zellermayer V. L., Sizova O. V. Struktura i svoystva provoloki iz stali 08G2S posle elektrostimulirovannogo volocheniya [Structure and properties of wire made of 08G2S steel after electrostimulated drawing]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallurgy*, 1992, vol. 3, pp. 129–135.

2. Metallicheskiye konstruktsii. T. 1. Obshchaya chast': spravochnik proyektirovshchika [Metal constructions. Vol. 1. General part: designer's guide]; ed. by V. V. Kuznetsov. Moscow, ASV Publ., 1998. 576 p.

3. STO 00220368-012-2008. Svarka sosudov, apparatov i truboprovodov iz uglerodistykh i nizkolegirovannykh staley [STO 00220368-012-2008. Welding of vessels, apparatus and pipelines from carbon and low-alloy steels]. Volgograd, JSC "VNIIPTkhimnefteapparatury", 2008. 39 p.

4. Gultsin A. S., Sokolov A. A., Zaitseva M. V., Bakaev D. R. Povysheniye kachestva svarochnoy provoloki iz stali marki Sv-08G2S v usloviyakh OAO "MMK» i OAO «MMK-METIZ" [Improving the quality of steel welding wire Sv-08G2S in the conditions of OAO "MMK" and OAO "MMK-METIZ"]. *Gornyi zhurnal = Mining magazine*, 2013, vol. 3, Special issue, pp. 75–79.

5. Surkov A. V., Kipiani P. N., Volobuev Yu. S., Yakovlev V. V. Elektrodnaya provoloka Sv-08G2S-S dlya svarki v gazovykh smesyakh na osnove argona i uglekislogo gaza [Sv-08G2S-S electrode wire for gas-shielded welding based on argon and carbon dioxide]. *Varochnoe proizvodstvo = Welding production*, 2009, vol. 5, pp. 33–37. (In Russ.)

6. Solntsev Yu. P., Andreev A. K., Serditov A. E. Khladostoykiye i iznosostoykiye liteynyye stali [Cold-resistant and wearproof casting steels]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2007. 336 p.

7. Skutin V. S. Razrabotka tekhnologii svarki konteynerov dlya khraneniya i transportirovki otrabotannogo yadernogo topliva, obespechivayushchey khladostoykost' svarnykh soyedineniy pri temperaturakh do minus 50 °C. Diss. kand. tekhn. nauk [Development of welding technology for containers for storage and transportation of spent nuclear fuel, which ensures the cold resistance of welded joints at temperatures up to minus 50 °C. Cand. eng. sci. diss.]. St. Petersburg, 2015. 222 p.

8. Larionov V. P. Khladostoykost' materialov i elementov konstruktsiy rezul'taty i perspektivy [Cold resistance of materials and structural elements, results and prospects]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. Otd-nie, 2005. 290 p.

9. Protopopov E. A. Otsenka udarnoy vyazkosti nizkolegirovannykh staley [Estimation of impact strength of low alloy steels]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Blank production in mechanical engineering*, 2010, vol. 10, pp. 35–38.

10. Bashmakov V. E., Georgiev M. N., Kolodyuk V. P., Mezhova N. Ya. Sravneniye kriticheskikh temperatur khrupkosti, opredelennykh na obraztsakh s razlichnymi kontsentratorami napryazheniy [Comparison of critical brittle temperatures determined on samples with different stress concentrators]. *Zavodskaya laboratoriya= Factory laboratory*, 1983, vol. 9, pp. 77–81.

11. Grong O. Metallurgical Modelling of Welding. Trondheim, Norwegian Institute of Technology, 1994. 581 p.

12. Protopopov E. A., Protopopov A. A., Valter A. I., Malenko P. I., Panin V. N. [Effect of the chemical composition of the Sv-08G2S welding wire on the impact toughness of deposited metal]. *Welding International*, 2017, vol. 31, no. 9, pp. 703–707.

13. Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Sergeev A. N., Tikhonova I. V., Kutepov S. N., Kuzovleva O. V., Ageev E. V. Perspektivnye stali dlya kozhukhov domennykh agregatov [Perspective steels for the casing of blast-furnace aggregates]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceeding of the Southwes State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 2 (23), pp. 6–15.

14. Zhuravlev G. M., Gvozdev A. E., Sapozhnikov S. V., Kutepov S. N., Ageev E. V. Prinyatie reshenii po statisticheskim modelyam v upravlenii kachestvom produktsii [Decision-making on statistical models in product quality management]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of Southwest State University*, 2017, vol. 21, no. 5 (74). pp. 78–92.

15. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V. Diffuziya vodoroda v svarnykh soedineniyakh konstruktsionnykh stalei [Diffusion of hydrogen in welded joints of structural steels]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwes State University*, 2017, vol. 21, no. 6 (75), pp. 85–95.

16. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov [Conducting X-ray spectral microanalysis of hard-alloy electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.

17. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeneniya tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodnogo materiala [Evaluation of the effectiveness of the use of hard-alloy electroerosive powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proce-edings of Southwest State University*, 2012, no. 1, pp. 19–22.

18. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste - a promising material for restoring parts of automotive equipment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 1 (40), pt. 1, pp. 182–189.

19. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozion-nym dispergirovaniem tverdogo splava [A study of the chemical composition of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proce-edings of Southwest State University*, 2011, no. 5 (38), pt. 1, pp. 138a–144.

20. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdosplavnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledovanie [Obtaining hard-alloy products by cold isostatic pressing of electroerosive powders and their research]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of Southwest State University*, 2013, no. 5 (50), pp. 116–125.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Протопопов Евгений Александрович,** ассистент кафедры сварки, литья и технологии конструкционных материалов, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», г. Тула, Российская Федерация, e-mail: pea_12@mail.ru

**Evgeny A. Protopopov**, Assistant of the Department of Welding, Casting and Technology of Structural Materials, Tula State University, Tula, Russian Federation, e-mail: pea_12@mail.ru

**Агеев Евгений Викторович,** доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageev_ev@mail.ru ORCID: 0000-0002-3862-8624

**Evgeny V. Ageev,** Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ageev_ev@mail.ru ORCID: 0000-0002-3862-8624

**Гвоздев Александр Евгеньевич,** доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого», г. Тула, Российская Федерация, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru ORCID: 0000-0002-9292-1813

**Alexander Y. Gvozdev**, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher of the Tolstoy Tula State Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru ORCID: 0000-0002-9292-1813

**Евдокимов Евгений Георгиевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры сварки, литья и технологии конструкционных материалов, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», г. Тула, Российская Федерация, e-mail: pea_12@mail.ru

**Evgeny G. Evdokimov**, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Welding, Casting and Technology of Structural Materials, Tula State University, Tula, Russian Federation, e-mail: pea_12@mail.ru

# ФИЗИКА

# PHYSICS

Оригинальная статья / Original article

УДК: 539.5

# Влияние примеси $SiO_2$ на трансформируемость тетрагональной фазы циркониевой керамики, армированной частицами $Al_2O_3$

**А. А. Дмитриевский[1] ✉, Д. Г. Жигачева[1], Н. Ю. Ефремова[1], П. Н. Овчинников[1], Г. В. Григорьев[1]**

[1] Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина
ул. Интернациональная, 33, г. Тамбов, 392000, Российская Федерация

✉ e-mail: aadmitr@yandex.ru

Резюме

***Целью*** *работы являлось исследование влияния концентрации добавки диоксида кремния на трансформируемость при сосредоточенных нагрузках тетрагональной фазы диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция, упрочненного оксидом алюминия.*

***Методы.*** *Для исследования фазовых превращений в области локальной деформации использовали метод пятициклового индентирования с нарастающей нагрузкой. Об эффективности тетрагонально-моноклинных превращений судили по количественной оценке отношений энергии гистерезисных потерь к энергии пластической деформации δ, рассчитываемых из данных P-h-диаграмм.*

***Результаты.*** *Установлено, что повышение концентрации от 0 до 5 мол.% примеси $SiO_2$ в циркониевой керамике (стабилизированной CaO и содержащей 5 вес.% $Al_2O_3$) вызывает увеличение значений δ, то есть рост гистерезисных потерь, регистрируемых при повторном внедрении индентора в сформированный отпечаток. Причиной наблюдаемых гистерезисных потерь являются тетрагонально-моноклинные превращения $t\text{-}ZrO_2 \rightarrow m\text{-}ZrO_2$. Следовательно, введение примеси $SiO_2$ способствует повышению трансформируемости тетрагональной фазы диоксида циркония. Причиной этому может являться взаимодействие $SiO_2$ и CaO с образованием силикатов кальция и, как следствие, нарушение баланса в концентрациях $ZrO_2$ и его стабилизатора CaO.*

***Заключение.*** *Повышение трансформируемости тетрагональной фазы $t\text{-}ZrO_2$ при введении примеси $SiO_2$ способствует усилению роли трансформационного механизма упрочнения циркониевой керамики, армированной частицами $Al_2O_3$, что обеспечивает значительное увеличение (более чем на 70%) ее вязкости разрушения. Однако превышение критического значения концентрации примеси $SiO_2$ вызывает самопроизвольное (в отсутствие механических нагрузок) $t\text{-}ZrO_2 \rightarrow m\text{-}ZrO_2$ превращение, резко снижающее роль трансформационного механизма упрочнения и ухудшающее прочностные свойства исследуемой керамики.*

***Ключевые слова:*** *композиционная керамика; диоксид циркония; диоксид кремния; фазовые превращения; трансформационный механизм упрочнения; вязкость разрушения; многоцикловое индентирование.*

© Дмитриевский А. А., Жигачева Д. Г., Ефремова Н. Ю., Овчинников П. Н., Григорьев Г. В., 2021

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

***Благодарность:*** *Результаты были получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г. Р. Державина.*

**Для цитирования:** Влияние примеси $SiO_2$ на трансформируемость тетрагональной фазы циркониевой керамики, армированной частицами $Al_2O_3$ / А. А. Дмитриевский, Д. Г. Жигачева, Н. Ю. Ефремова, П. Н. Овчинников, Г. В. Григорьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 47–60.

*Поступила в редакцию 27.11.2020* *Подписана в печать 30.12.2020* *Опубликована 11.03.2021*

# Influence of $SiO_2$ Impurity on Transformability of Tetragonal Phase of Zirconia Toughened by $Al_2O_3$ Particles

**Alexander A. Dmitrievskiy ✉ [1], Darya G. Zhigacheva[1], Nadezhda Yu. Efremova[1], Pyotr N. Ovchinnikov[1], Grigory V. Grigoriev[1]**

[1] Tambov State University named after G.R. Derzhavin
33 International str., Tambov 392000, Russian Federation

✉ e-mail: aadmitr@yandex.ru

## Abstract

***The purpose of this work*** *was to study the influence of silica additive on transformability (at concentrated loads) of the tetragonal phase of zirconia stabilized with calcium oxide, toughened by aluminum oxide.*
***Methods.*** *To study of phase transformations in the area of local deformation, a five-cycle indentation method with an increasing load was used. The effectiveness of tetragonal-monoclinic transformations was judged by the quantitative evaluation of the ratios of hysteresis loss energy to plastic deformation energy δ calculated from P-h diagrams.*
***Results.*** *It has been found that increase of $SiO_2$ impurity concentration from 0 to 5 mol.% in zirconia (stabilized by CaO and containing 5 wt.% $Al_2O_3$) causes an increase in the values of δ, that is, an increase in hysteresis losses recorded when the indenter is repenetration into the formed imprint. The reason of observed hysteresis losses are tetragonal-monoclinic transformations t-$ZrO_2$ → m-$ZrO_2$. Therefore, the introduction of $SiO_2$ impurity contributes to improving the transformability of zirconia tetragonal phase. The reason for this may be the interaction of $SiO_2$ and CaO with the formation of calcium silicates and, as a result, imbalance in the concentrations of $ZrO_2$ and its stabilizer CaO.*
***Conclusion.*** *Increasing the transformability of the t-$ZrO_2$ tetragonal phase with the introduction of $SiO_2$ impurity enhances the role of transformation toughening in zirconia reinforced with $Al_2O_3$ particles, which provides a significant increase (by more than 70 %) of its fracture toughness. However, exceeding the critical value of $SiO_2$ impurity concentration causes spontaneous (in the absence of mechanical loads) t-$ZrO_2$ → m-$ZrO_2$ transformation, which abruptly reduce the role of the transformation toughening and worsens the strength properties of the studied ceramics.*

***Keywords:*** *composite ceramics; zirconia; silica; phase transformations; transformation toughening; fracture toughness; multi-cycle indentation.*

***Conflict of interest:*** *The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

***Acknowlegement:*** *The results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of the TSU named after G. R. Derzhavin.*

***For citation:*** Dmitrievskiy A. A., Zhigacheva D. G., Efremova N. Yu., Ovchinnikov P. N., Grigoriev G. V. Influence of $SiO_2$ Impurity on Transformability of Tetragonal Phase of Zirconia Toughened by $Al_2O_3$ Particles. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(1): 47–60. (In Russ.)

*Received 27.11.2020* *Accepted 30.12.2020* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

Современный этап развития промышленности и техники диктует необходимость разработки новых материалов с уникальными свойствами, обеспечивающих зачастую противоречивые требования, предъявляемые к функциональным свойствам изделий на их основе. Применительно к конструкционным материалам такие требования подразумевают достижение высокой прочности при сохранении достаточного запаса пластичности. Всевозможные способы обработки традиционных материалов не решают поставленных задач. Поэтому современную промышленность невозможно представить без применения композиционных материалов, свойства которых превосходят индивидуальные качества их компонентов (традиционных материалов).

При разработке композитов еще большее значение приобретает одно из основополагающих соотношений физического материаловедения «состав – структура – свойства». Другими словами, сегодня разработка композиционного материала с заданными свойствами подразумевает подбор компонентов (установление необходимого химического состава и оптимальной концентрации наполнителей) и обеспечение определенной структуры (комплекс технологических операций, способствующих достижению заданной геометрии структурных элементов матричного материала и наполнителя и их пространственного распределения).

Такая стратегия позволила существенно улучшить комплекс механических свойств циркониевой керамики путем ее армирования частицами оксида алюминия. Увеличение твердости циркониевой керамики при равномерном распределении частиц $Al_2O_3$ достигается за счет высокой твердости оксида алюминия. Повышение вязкости разрушения циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия, или ATZ-керамики (Alumina-Toughened Zirconia), наблюдается в результате действия дисперсионного механизма упрочнения [1–3] помимо трансформационного механизма, присущего циркониевой керамике [4–7]. Трансформационный механизм упрочнения циркониевой керамики связан с превращением (вызванным растягивающими механическими

напряжениями в вершине развивающейся трещины) метастабильной (при комнатной температуре) тетрагональной фазы *t*-$ZrO_2$ в моноклинную фазу *m*-$ZrO_2$ (термодинамически более устойчивую). Тетрагонально-моноклинное фазовое превращение вызывает изменение удельного объема доли материала, участвующего в *t*→*m* переходе, и возникновение сжимающих механических напряжений по берегам развивающейся трещины. Результатом является ее торможение [8; 9]. Дисперсионный механизм упрочнения обусловлен диссипацией энергии распространяющейся трещины при ее отклонении от начального направления в результате огибания более твердых частиц-включений, например, кристаллитов $Al_2O_3$.

Дополнительного улучшения механических свойств композиционной керамики можно достичь путем введения в нее третьего компонента (добавки) [10–12]. Так, в [12] было показано, что введение диоксида кремния (в концентрации 5 мол. %) приводит к увеличению вязкости разрушения ATZ-керамики от 7,1 МПа·м$^{0,5}$ до 12,4 МПа·м$^{0,5}$ при незначительном снижении ее твердости (от 12,7 ГПа до 10,9 ГПа). Влияние дополнительной (менее твердой) примеси на эффективность дисперсионного механизма упрочнения маловероятно. Следовательно, необходима детализация данных о влиянии концентрации диоксида кремния на эффективность трансформационного механизма упрочнения ATZ-керамики. В связи с этим *целью* работы являлось исследование влияния концентрации добавки диоксида кремния на трансформируемость при сосредоточенных на-грузках тетрагональной фазы диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция, упрочненного оксидом алюминия.

## Материалы и методы

Образцы для исследований ATZ+$SiO_2$-керамики изготавливали из порошков диоксида циркония (Sigma-Aldrich), оксида алюминия (Hongwu), оксида кальция (Reachem) и диоксида кремния (Sigma-Aldrich). Концентрацию стабилизатора (оксида кальция) относительно $ZrO_2$ выдерживали постоянной: $C_{CaO}$ = 6,5 мол. %. В полученную смесь добавляли оксид алюминия ($C_{Al2O3}$ = 5,8 мол. %). В соответствии с данными [12–15] такие пропорции обеспечивают высокое соотношение вязкости разрушения и твердости ATZ и ATZ+$SiO_2$-керамики. Концентрацию $C_{SiO2}$ (относительно смеси CaO + $ZrO_2$ + + $Al_2O_3$) варьировали в интервале от 0 до 5 мол. %.

Последовательность процедур и технологические режимы (помол, компактирование, спекание) и используемое оборудование для изготовления образцов ATZ+$SiO_2$-керамики детально описаны в работах [12; 13].

Индентирование образцов (регистрацию *P*-*h*-диаграмм) проводили в режиме пятициклового нагружения на базе наноиндентометра NanoIndenter G200

(MTS NanoInstruments). При этом в качестве индентора использовали пирамиду Берковича. Многоцикловое индентирование с регистрацией *P-h*-диаграмм является одним из наиболее информативных методов диагностики механических свойств в области локальной деформации и сопутствующих фазовых превращений материала. Этот метод подразумевает повторение нескольких циклов нагрузки-разгрузки индентора (с нарастающей величиной приложенной к нему силы) без смещения образца. В этом случае в материалах, для которых характерны фазовые превращения при сосредоточенных нагрузках, между плечом разгрузки предыдущего цикла и плечом нагрузки последующего цикла *P-h*-диаграмм образуются гистерезисные петли (рис. 1). Согласно [16] площадь гистерезисной петли характеризует долю новой фазы. В предположении, что причиной наб-людаемых гистерезисных потерь является фазовое тетрагонально-моноклин-ное превращение, относительная доля материала, претерпевшего фазовый переход, пропорциональна величине δ, рассчитываемой по аналогии с [16] из следующего выражения:

$$\delta = \frac{W_{loop}}{W_P} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где $W_{loop}$ – энергия гистерезисных потерь в данном цикле, а $W_P$ – энергия пластической деформации. Значения $W_{loop}$ и $W_P$ могут быть определены путем численного интегрирования данных *P-h*-диаграмм (вставка к рис. 1).

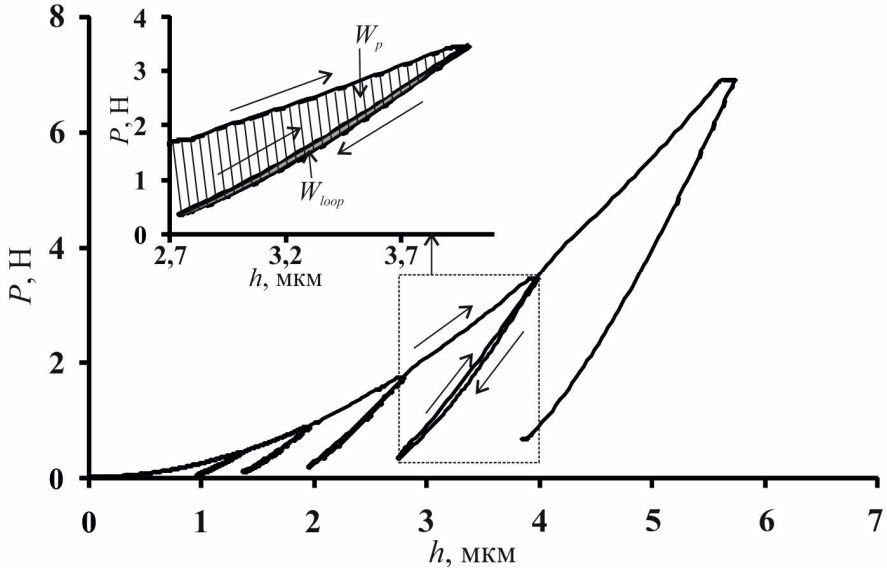



**Рис. 1.** Характерная *P-h*-диаграмма, зарегистрированная в процессе пятициклового индентирования ATZ+$SiO_2$-керамики ($C_{SiO2}$ = 4 мол.%). На врезке представлена детализация гистерезисной петли

**Fig. 1.** Characteristic *P-h* diagram recorded during the five-cycle indentation of ATZ+$SiO_2$ ceramics (with $C_{SiO2}$ = 4 mol.%). The inset shows the detail of the hysteresis loop

Анализ *P-h*-диаграмм, регистрируемых при пятицикловом индентировании, позволяет определять значения твердости и модуля Юнга, соответствующих 5 заданным глубинам внедрения индентора. Кроме того, величину твердости (используя индентор Виккерса) *H* тестировали с использованием автоматизированного микротвердомера Duramin – A300 (EmcoTest) при нагрузках 50 Н.

Вязкость разрушения $K_C$ рассчитывали, используя выражение, предложенное в [17]:

$$K_C = 0{,}016\left(\frac{E}{H}\right)^{0,5}\frac{P}{c^{1,5}}, \qquad (2)$$

где *E* – модуль Юнга; *P* – максимальная нагрузка на индентор (50 Н); *c* – длина радиальных трещин около отпечатка. Измерение длин радиальных трещин производили с использованием оптического микроскопа AxioObserver.A1m (Carl Zeiss).

## Результаты и их обсуждение

Метод пятициклового индентирования дает возможность определять значения твердости при разных глубинах внедрения индентора, соответствующих пяти циклам нагружения (рис. 1). Это эквивалентно диагностике свойств различных по толщине приповерхностных слоев. На рисунке 2, *а* приведены в соответствие зависимости твердости *H* ATZ+$SiO_2$-керамики от концентрации в ней диоксида кремния $C_{SiO2}$, полученные при различных глубинах внедрения индентора $h_1 – h_6$. Отметим, что зависимости $H(C_{SiO2})$ при $h_1 – h_5$ были получены путем пятициклового индентирования пирамидой Берковича (NanoIndenter G200), а зависимость $H(C_{SiO2})$, соответствующая $h_6$, была получена индентированием пирамидой Виккерса (Duramin – A300). При этом, согласно рисунку 1, $h_1 \approx 1{,}3$ мкм, $h_2 \approx 1{,}95$ мкм, $h_3 \approx 2{,}75$ мкм, $h_4 \approx 4{,}0$ мкм, $h_5 \approx 5{,}75$ мкм, а $h_6 \approx 12$ мкм – значение, полученное путем пересчета данных о диагоналях отпечатка индентора.

Из рисунка 2, *а* видно, что независимо от значения *h* все семейство зависимостей $H(C_{SiO2})$ имеет одинаковый двухстадийный характер. Это свидетельствует об отсутствии влияния формы индентора и глубины его внедрения на качественный вид зависимости. Отметим, что на первой стадии (при $C_{SiO2} < 4$ мол. %) твердость ATZ+$SiO_2$-керамики слабо зависит от концентрации примеси диоксида кремния, незначительно уменьшаясь с ростом $C_{SiO2}$. На второй стадии (при $C_{SiO2} > 4$ мол. %) наклон зависимости $H(C_{SiO2})$ существенно увеличивается, что свидетельствует об усилении влияния примеси $SiO_2$ на структурные характеристики и фазовый состав $ZrO_2$ [12].

Полученные данные демонстрируют, что с увеличением глубины внедрения индентора наблюдается уменьшение твердости ATZ+$SiO_2$-керамики независимо от содержания в ней диоксида кремния. Для наглядности на врезке к рисунку 2, *а* представлена зависимость

твердости $H$ от глубины внедрения индентора $h$, полученная на образцах ATZ+$SiO_2$-керамики с содержанием диоксида кремния $C_{SiO2}$ = 4 мол. %. Подобный вид зависимости $H(h)$ характерен не только для керамик [18; 19], но и для других материалов [20].

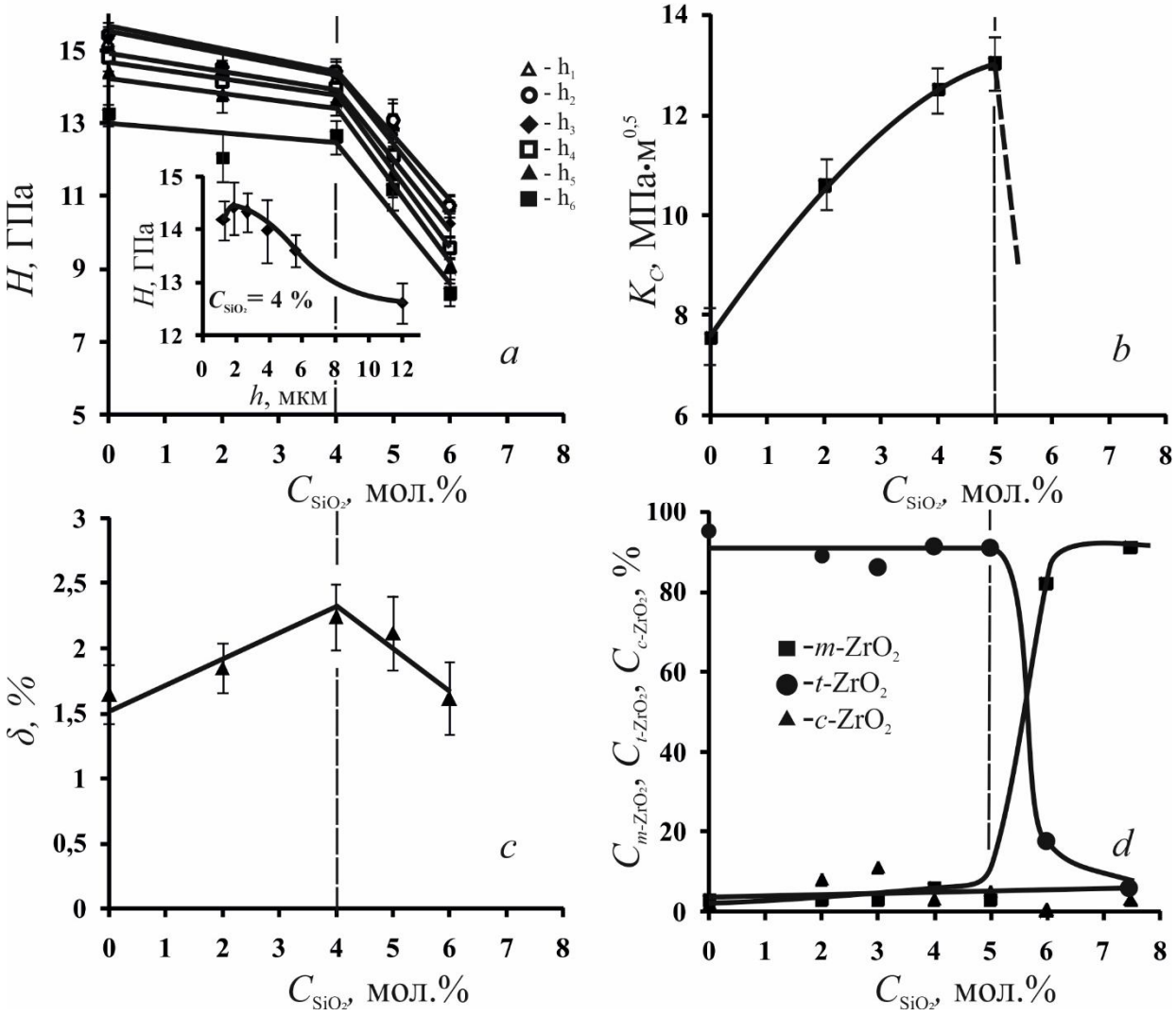



**Рис. 2.** Зависимости: a – твердости $H$, измеренной при разных глубинах внедрения индентора; $b$ – вязкости разрушения $K_C$; $c$ – значения δ; $d$ – относительных долей моноклинной $C_{m\text{-}ZrO2}$, тетрагональной $C_{t\text{-}ZrO2}$ и кубической $C_{c\text{-}ZrO2}$ фаз диоксида циркония от концентрации диоксида кремния $C_{SiO2}$ в ATZ+$SiO_2$-керамике. На врезке к рисунку «*a*» представлена зависимость твердости $H$ от глубины внедрения индентора $h$. Рисунок «*d*» адаптирован из [12]

**Fig. 2.** Dependences of: *a* – the hardness $H$ measured at different depths of indenter penetration; $b$ – the fracture toughness $K_C$; $c$ – the values of δ; $d$ – the relative fractions of monoclinic $C_{m\text{-}ZrO2}$, tetragonal $C_{t\text{-}ZrO2}$; cubic $C_{c\text{-}ZrO2}$ phases of zirconia on the concentration of silica $C_{SiO2}$ in ATZ+$SiO_2$ ceramics. The inset to figure "*a*" shows the dependence of the hardness $H$ on the penetration depth of the indenter $h$. Figure "*d*" is adapted from [12]

Другой важной характеристикой механических свойств конструкционных материалов является вязкость разрушения $K_C$, которая может быть рассчитана

по выражению (2). Как правило, изменение состава материала сопровождается противоположными по знаку изменениями значений твердости и вязкости разрушения. Действительно, повышение концентрации диоксида кремния (в диапазоне $0 < C_{SiO2} \leq 5$ мол. %) вызывает увеличение вязкости разрушения ATZ+$SiO_2$-керамики (см. рис. 2, *b*). Важно отметить, что вызванное введением примеси диоксида кремния (при концентрации $C_{SiO2} = 5$ мол. %) увеличение $K_C$ превышает 70%, в то время как уменьшение твердости не превышает 30–37% (в зависимости от глубины внедрения индентора). Таким образом, введение добавки диоксида кремния (с концентрацией $C_{SiO2}$ = 4–5 мол. %) в ATZ-керамику способствует улучшению соотношения твердость – вязкость разрушения. При $C_{SiO2} > 5$ мол. % наблюдается сильное растрескивание материала при внедрении индентора, что не позволяет достоверно определять величину $K_C$ и свидетельствует о резком снижении вязкости разрушения (пунктирная линия на графике зависимости $K_C(C_{SiO2})$). Столь резкое изменение характера зависимости $K_C(C_{SiO2})$ при $C_{SiO2} > 5$ мол. % может быть вызвано столь же резким снижением роли трансформационного механизма упрочнения, присущего циркониевой керамике.

О вкладе трансформационного механизма упрочнения в механические свойства циркониевой керамики можно судить по эффективности тетрагонально-моноклинных переходов в области локальной деформации (при формировании отпечатка индентора). Как было отмечено при описании материалов и методов, относительная доля материала (диоксида циркония), претерпевшего фазовый тетрагонально-моноклинный переход, пропорциональна величине δ, рассчитываемой из соотношения (1). На рисунке 2, *c* представлена зависимость величины δ от концентрации диоксида кремния в ATZ+$SiO_2$-керамике. Отметим, что значения δ рассчитывали для гистерезисных петель, образованных между плечом разгрузки четвертого цикла и плечом нагрузки пятого цикла *P*-*h*-диаграмм, регистрируемых при пятицикловом индентировании (вставка к рис. 1). Полученная таким образом и представленная на рисунке 2, *c* зависимость $\delta(C_{SiO2})$ имеет двухстадийный характер – немонотонна с максимумом при $C_{SiO2} = 4$ мол. %. Увеличение δ с ростом концентрации диоксида кремния (в диапазоне $0 < C_{SiO2} \leq 4$ мол. %) эквивалентно повышению трансформируемости тетрагональной фазы диоксида циркония в условиях сосредоточенных нагрузок. Другими словами, введение в ATZ-керамику малых концентраций примеси $SiO_2$ способствует снижению энергетического барьера для тетрагонально-моноклинного $t \rightarrow m$ перехода. Однако при

$C_{SiO2} \leq 4$ мол. % этого снижения оказывается недостаточно для самопроизвольных (в отсутствие механических воздействий) фазовых превращений. Об этом свидетельствуют зависимости относительных долей моноклинной, тетрагональной и кубической фаз $ZrO_2$ от концентрации диоксида циркония (см. рис. 2, *d*), полученные в [12].

Снижение энергетического порога для *t*→*m* перехода может быть обусловлено нарушением баланса в концентрациях диоксида циркония и стабилизатора его тетрагональной фазы – оксида кальция вследствие взаимодействия последнего с диоксидом кремния с образованием силикатов кальция. С этой точки зрения превышение критической концентрации $SiO_2$ приведет к дисбалансу концентраций $ZrO_2$ и CaO и, как следствие, к снижению энергетического порога до уровня, при котором окажется возможным самопроизвольный (не контролируемый) *t*→*m* переход. Дейст-вительно, при 5 мол. % < $C_{SiO2}$ < 6 мол. % наблюдается скачкообразное перераспределение относительных долей тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония (см. рис. 2, *d*) в образцах ATZ+$SiO_2$-керамики, не подвергавшихся механическим нагрузкам [12].

Резкое снижение относительной доли тетра-гональной фазы *t*-$ZrO_2$ (при $C_{SiO2} \geq 6$ мол. %) естественным образом приводит к уменьшению доли материала, претерпевающего *t*→*m* переход в условиях сосредоточенной нагрузки (в процессе индентирования). Результатом является уменьшение значений δ – изменение наклона зависимости $\delta(C_{SiO2})$ (см. рис. 2, *c*). Это, в свою очередь, свидетельствует о снижении роли трансформационного механизма упрочнения диоксида циркония, что и является причиной резкого ухудшения вязкости разрушения и твердости ATZ+$SiO_2$-керамики при превышении в ней порогового значения концентрации диоксида кремния (см. рис. 2, *b* и *a* соответственно).

## Выводы

В работе экспериментально (методом численного анализа гистерезисных петель при пятицикловом индентировании) исследована зависимость эффективности тетрагонально-моноклинных фазовых превращений диоксида циркония в условиях локального деформирования ATZ+$SiO_2$-керамики от концентрации диоксида кремния. Показано, что введение малых концентраций примеси $SiO_2$ ($C_{SiO2} \leq 4$ мол. %) способствует повышению трансформируемости тетрагональной фазы *t*-$ZrO_2$ в условиях механических нагрузок (за счет снижения энергетического барьера для *t*→*m* перехода), обеспечивая повышение роли трансформационного механизма упрочнения ATZ-керамики. Превышение пятипроцентного содержания диоксида кремния вызывает критическое снижение энергетического барьера и самопроизвольный (в отсутствие механических воздей-

ствий) $t \rightarrow m$ переход. Результатом является резкое снижение роли трансформационного механизма упрочнения и катастрофическое ухудшение вязкости разрушения ATZ+$SiO_2$-керамики.

## Список литературы

1. Lee J.-K., Kim M.-J., Lee E.-G. Influence of dispersed-alumina particle size on the fracture toughness of 3 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals (3Y-TZP) // Journal of Materials Science Letters. 2002. Vol. 21, No. 3. P. 259–261.

2. Zhang F., Lin L.-F., Wang E.-Z. Effect of micro-alumina content on mechanical properties of Al2O3/3Y-TZP composites // Ceramics International. 2015. Vol. 41. P. 12417–12425.

3. Kan Y. M., Kan Y. M., Jin X. H. The intrinsic toughening mechanisms in ceramic composites and their effecting factors // Journal of Ceramics. 1998. No. 19. P. 221–224.

4. Garvie R. C., Hannink R. H. J., Pascoe R. T. Ceramic Steel? // Nature. 1975. Vol. 258. P. 703–704.

5. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-Containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83, No. 3. P. 461–874.

6. Modeling of steady-state crack growth in shape memory alloys using a stationary method / S. Hazar, W. Zaki, Z. Moumni, G. Anlas // International Journal of Plasticity. 2015. Vol. 67. P. 26–38.

7. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio / B. Stawarczyk, M. Ozcan, L. Hallman, A. Ender, A. Mehl, C. H. F. Hammerlet // Clinical Oral Investigations. 2013. Vol. 17, No. 1. P. 269–274.

8. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Wiley, 2011. P. 173–214.

9. Heuer A. H. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 1987. Vol. 70, No. 10. P. 689–698.

10. Mecartney M. L. Influence of an amorphous second phase on the properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) // J. Am. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70. P. 54–58.

11. Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by the addition of silica / L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, G. Fantozzi // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. P. 401–407.

12. Влияние диоксида кремния на стабильность фазового состава и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, упрочненной оксидом алюминия / А. А. Дмитриевский, А. О. Жигачев, Д. Г. Жигачева, В. В. Родаев // Журнал технической физики. 2020. Т. 90, № 12. С. 2108–2117.

13. Структура и механические свойства композиционной керамики $CaO{-}ZrO_2{-}Al_2O_3$ при малых концентрациях корунда / А. А. Дмитриевский, А. О. Жигачев, Д. Г. Жигачева, А. И. Тюрин // Журнал технической физики. 2019. Т. 89, № 1. С. 107–111.

14. Головин Ю. И., Дмитриевский А. А. Эффекты влияния малых доз и интенсивностей радиационных и электромагнитных воздействий на свойства реальных кристаллов // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1, № 1. С. 11–20.

15. Влияние содержания корунда и температуры спекания на механические свойства керамических композитов $CaO{-}ZrO_2{-}Al_2O_3$ / А. А. Дмитриевский, А. И. Тюрин, А. О. Жигачев, Д. Г. Гусева, П. Н. Овчинников // Письма в журнал технической физики. 2018. Т. 44, № 4. С. 25–33.

16. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. С. 2113–2142.

17. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements / G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall // J. Am. Ceram. Soc. 1981. Vol. 64, No. 9. P. 533–538.

18. Maiti P., Ghosh J., Mukhopadhyay A.K. New observations and critical assessments of incipient plasticity events and indentation size effect in nanoindentation of ceramic nanocomposites // Ceramics International. 2020. Vol. 46, No. 3. P. 3144–3165.

19. Стойкость фазового состава и механических свойств наноструктурированных композиционных керамик на основе $CaO\text{-}ZrO_2$ к гидротермальным воздействиям / А. А. Дмитриевский, Д. Г. Жигачева, Н. Ю. Ефремова, А. В. Умрихин // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14, № 3–4. С. 39–45.

20. Механические свойства структур AlN/Si в условиях низкоинтенсивного бета-облучения / А. А. Дмитриевский, Н. Ю. Ефремова, Е. М. Вихляева, В. В. Коренков, А. В. Шуклинов, М. В. Бадылевич, Ю. Г. Федоренко // Известия РАН. Серия Физическая. 2010. Т. 74, № 2. С. 229–232.

## References

1. Lee J.-K., Kim M.-J., Lee E.-G. Influence of dispersed-alumina particle size on the fracture toughness of 3 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals (3Y-TZP). *Journal of Materials Science Letters*, 2002, vol. 21, no. 3, pp. 259–261.

2. Zhang F., Lin L.-F., Wang E.-Z. Effect of micro-alumina content on mechanical properties of $Al_2O_3$/3Y-TZP composites. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 12417–12425.

3. Kan Y. M., Kan Y. M., Jin X. H. The intrinsic toughening mechanisms in ceramic composites and their effecting factors. *Journal of Ceramics,* 1998, no. 19, pp. 221–224.

4. Garvie R. C., Hannink R. H. J., Pascoe R. T. Ceramic Steel? *Nature*, 1975, vol. 258, pp. 703–704.

5. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-CONTAINING CERAMICS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 3, pp. 461–874.

6. Hazar S., Zaki W., Moumni Z., Anlas G. Modeling of steady-state crack growth in shape memory alloys using a stationary method. *International Journal of Plasticity*, 2015, vol. 67, pp. 26–38.

7. Stawarczyk B., Ozcan M., Hallman L., Ender A., Mehl A., Hammerlet C. H. F. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clinical Oral Investigations*, 2013, vol. 17, no. 1, pp. 269–274.

8. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. *Wiley*, 2011, pp. 173–214.

9. Heuer A. H. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. of Am. Ceram. Soc.*, 1987, vol. 70, no. 10, pp. 689–698.

10. Mecartney M. L. Influence of an amorphous second phase on the properties of y ttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP). *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, vol. 70, pp. 54–58.

11. Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Fantozzi G. Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by the addition of silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 85, pp. 401–407.

12. Dmitrievskii A. A., Zhigachev A. O., Zhigacheva D. G., Rodaev V. V. Vliyanie dioksida kremniya na stabil'nost' fazovogo sostava i mekhanicheskie svoistva keramiki na osnove dioksida tsirkoniya, uprochnennoi oksidom alyuminiya [The influence of silicon dioxide on the stability of the phase composition and mechanical properties of alumina-toughened zirconia-based ceramics]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*, 2020, vol. 65, no. 12, pp. 2016–2025.

13. Dmitrievskii A. A., Zhigachev A. O., Zhigacheva D. G., Tyurin A. I. Struktura i mekhanicheskie svoistva kompozitsionnoi keramiki $CaO{-}ZrO_2{-}Al_2O_3$ pri malykh kontsentratsiyakh korunda [Structure and mechanical properties of composite ceramics $CaO\text{-}ZrO_2\text{-}Al_2O_3$ at low concentrations of corundum]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 86–91.

14. Golovin Yu. I., Dmitrievskii A. A. Effekty vliyaniya malykh doz i intensivnostey radiacionnykh i electromagnitnykh vozdeystviy na svoystva realnykh kristallov

[Effects of the influence of small doses and intensities of radiation and electromagnetic influences on the properties of real]. *Jurnal funkcionalnykh materialov = Journal of functional materials*, 2007, vol. 1, no. 1, pp. 11–20.

15. Dmitrievskii A. A., Tyurin A. I., Zhigachev A. O., Guseva D. G., Ovchinnikov P. N. Vliyanie soderzhaniya korunda i temperatury spekaniya na mekhanicheskie svoistva keramicheskikh kompozitov CaO−ZrO2−$Al_2O_3$ [The influence of corundum content and sintering temperature on the mechanical proper-ties of CaO–$ZrO_2$–$Al_2O_3$ ceramic composites]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2018, vol. 44, no. 2, pp. 141–144.

16. Golovin Yu. I. Nanoindentirovanie i mekhanicheskie svoistva tverdykh tel v submikroob"emakh, tonkikh pripoverkhnostnykh sloyakh i plenkakh [Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicro-volumes, thin near-surface layers, and films: A Review]. *Fizika tverdogo tela = Phys. Sol. State*, 2008, vol. 50, no. 12, pp. 2205–2236.

17. Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, vol. 64, no. 9, pp. 533–538.

18. Maiti P., Ghosh J., Mukhopadhyay A. K. New observations and critical assessments of incipient plasticity events and indentation size effect in nanoindentation of ceramic nanocomposites. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no. 3, pp. 3144–3165.

19. Dmitrievskiy A. A., Zhigacheva D. G., Efremova N. Y., Umrikhin A. V. Stoikost' fazovogo sostava i mekhanicheskikh svoistv nanostrukturirovannykh kompozitsionnykh keramik na osnove CaO-$ZrO_2$ k gidrotermal'nym vozdeistviyam [Phase composition stability of nanostructured composite ceramics based on CaO–$ZrO_2$ under hydrothermal impact]. *Rossiiskie nanotekhnologii = Nanotechnologies in Russia*, 2019, vol. 14, no. 3-4, pp. 125–131.

20. Dmitrievskiy A. A., Efremova N. Yu, Vihlyaeva E. M., Korenkov V. V., Shuklinov A. V., Badylevich M. V., Fedorenko Yu. G. Mekhanicheskie svoistva struktur AlN/Si v usloviyakh nizkointensivnogo beta-oblucheniya [Mechanical properties of AIN/Si struc-tures under conditions of lowflux beta irradiations]. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010, vol. 74, no. 2, pp. 209–212.

---

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Дмитриевский Александр Александрович**, доктор физико-математических наук, доцент, директор Центра коллективного

**Alexander A. Dmitrievskiy**, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Director of the Center for the Collective use of Scientific

пользования научным оборудованием, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов, Российская Федерация, e-mail: aadmitr@yandex.ru

Equipment Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, e-mail: aadmitr@yandex.ru

**Жигачева Дарья Геннадиевна**, инженер центра коллективного пользования научным оборудованием, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов, Российская Федерация, e-mail: dashadansec@mail.ru

**Darya G. Zhigacheva**, Engineer of of the Center for the Collective use of Scientific Equipment, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, e-mail: dashadansec@mail.ru

**Ефремова Надежда Юрьевна**, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и экспериментальной физики, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов, Российская Федерация, e-mail: netimfi@gmail.com

**Nadezhda Yu. Efremova**, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics) Associate Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, e-mail: netimfi@gmail.com

**Овчинников Петр Николаевич**, магистрант кафедры теоретической и экспериментальной физики, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов, Российская Федерация, e-mail: ovchinnikov.pyotr@mail.ru

**Pyotr N. Ovchinnikov**, Undergraduate of Department of Theoretical and Experimental Physics, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, e-mail: ovchinnikov.pyotr@mail.ru

**Григорьев Григорий Викторович**, аспирант кафедры теоретической и экспериментальной физики, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов, Российская Федерация, e-mail: bboykick@outlook.com

**Grigory V. Grigoriev**, Post-Graduate Student of Department of Theoretical and Experimental Physics, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, e-mail: bboykick@outlook.com

**Оригинальная статья / Original article**

УДК 546.655

# Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия в окислительной реакции Фентона

**М. А. Пугачевский[1] ✉, В. А. Мамонтов[1], А. П. Кузьменко[1], Ю. А. Неручев[2]**

[1] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

[2] Курский государственный университет
ул. Радищева, 33, г. Курск, 305000, Российская Федерация

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Резюме

***Цель.*** *Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия в условиях окислительной деградации органического красителя метиленового синего при протекании реакции Фентона в зависимости от их размерных и структурно-фазовых характеристик.*

***Методы****. Характеризация аблированных наночастиц диоксида церия с помощью просвечивающей электронной микроскопии, оснащенной энергетическим Ω-фильтром и сканирующим HAADF-детектором; исследование в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектров поглощения образцов с помощью оптического спектрофотометра; изучение антиоксидантной активности аблированных наночастиц в окислительной реакции Фентона на примере органического красителя метиленового синего в зависимости от содержания и размерного состава наночастиц диоксида церия.*

***Результаты.*** *Методом лазерной абляции получены наночастицы диоксида церия, обладающие выраженными антиоксидантными свойствами. С ростом содержания наночастиц $CeO_2$ антиокислительные свойства коллоидного раствора на их основе увеличиваются. Определены зависимости антиоксидантной активности наночастиц диоксида церия от их размерных и структурных характеристик. При увеличении содержания наночастиц диоксида церия в растворе идёт рост интенсивности процесса инактивирования гидроксильных радикалов, образующихся в процессе реакции Фентона. Данные, полученные в процессе исследований, свидетельствуют о наиболее высоких антиокислительных способностях растворов с наночастицами диоксида церия, которые подверглись центрифугированию при скорости 13400 об/мин.*

***Заключение.*** *Предложен новый способ получения нанодисперсных частиц оксида церия, обогащенных функциональными структурными дефектами. Наночастицы диоксида церия, аблированные импульсным лазерным излучением, являются новыми наноматериалами, представляющими собой антиоксиданты, способные инактивировать активные формы кислорода в окислительных процессах типа реакции Фентона. Данные свойства наночастиц диоксида церия определяются содержанием на их поверхности дефектов типа кислородная вакансия.*

***Ключевые слова:*** *наночастицы; диоксид церия; лазерная абляция; функциональные дефекты; антиоксидантные свойства; реакция Фентона.*

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

© Пугачевский М. А., Мамонтов В. А., Кузьменко А. П., Неручев Ю. А., 2021

***Финансирование:*** *Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00599. Работа выполнена также при поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 2020 № 0851-2020-0035).*

**Для цитирования**: Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия в окислительной реакции Фентона / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, А. П. Кузьменко, Ю. А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 61–74.

*Поступила в редакцию 18.12.2020* *Подписана в печать 15.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

# Study of Antioxidant Properties of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in the Oxidative Reaction of Fenton

**Maksim A. Pugachevskii[1]✉, Vladimir A. Mamontov[1], Aleksandr P. Kuzmenko[1], Yuriy A. Neruchev[2]**

[1] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

[2] Kursk State University
33 Radishcheva str., Kursk 305000, Russian Federation

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

## Abstract

***Purpose of the study****. Investigation of the antioxidant properties of ablated cerium dioxide nanoparticles under conditions of oxidative degradation of the organic dye methylene blue during the Fenton reaction, depending on their size and structural-phase characteristics.*

***Methods****. Characterization of ablated cerium dioxide nanoparticles using transmission electron microscopy equipped with an energy Ω-filter and a scanning HAADF detector; examination in the visible and ultraviolet range of the absorption spectra of samples using an optical spectrophotometer; study of the antioxidant activity of ablated nanoparticles in the Fenton oxidative reaction using the example of the organic dye methylene blue depending on the content and size composition of cerium dioxide nanoparticles.*

***Results****. Cerium dioxide nanoparticles with pronounced antioxidant properties have been obtained by laser ablation. With an increase in the content of $CeO_2$ nanoparticles, the antioxidant properties of a colloidal solution based on them increase. The dependences of the antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles on their dimensional and structural characteristics have been determined.*

***Conclusion****. A new method for obtaining nanodispersed particles of cerium oxide enriched with functional structural defects is proposed. Cerium dioxide nanoparticles, ablated by pulsed laser radiation, are new nanomaterials that are antioxidants capable of inactivating reactive oxygen species in oxidative processes such as the Fenton reaction.*

***Keywords:*** *cerium; dioxide nanoparticles; laser ablation; functional defects; antioxidant properties; Fenton reaction.*

***Conflict of interest:*** *The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

***Funding**: The reported study was funded by RFBR, project number 20-02-00599 A. This work was also supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (2020 No. 0851-2020-0035).*

**For citation:** Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Neruchev Yu. A. Study of Antioxidant Properties of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in the Oxidative Reaction of Fenton. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021;11(1): 61–74. (In Russ.)

*Received 18.12.2020* *Accepted 15.01.2021* *Published 26.02.2021*

***

## Введение

В настоящее время активно изучаются физико-химические свойства наночастиц диоксида церия, полученных различными методами. Данное обстоятельство обусловлено широкими перспективами применения наноструктурного $CeO_2$ в различных областях, таких как пирокатализ, солнечное экранирование, твердотельная энергетика и др. [1] Известно, что при переходе в нанокристаллическое состояние могут значительно варьироваться физико-хими-ческие свойства материалов: так, претерпевает изменение ширина запрещенной зоны, изменяется температура плавления, значительно увеличивается величина удельной поверхности. Эти сугубо квантовые эффекты могут способствовать расширению функциональности наноматериалов, таких как наноструктурный диоксид церия, в различных перспективных приложениях (на-пример, в биомедицинских).

В работах [2–4] указывается, что наноразмерный диоксид церия способен проявлять антиокислительные и противоопухолевые свойства, а в исследованиях [5–6] отмечаются способности наночастиц диоксида церия выполнять функции антиоксидантов, имитируя поведение ряда ферментов – каталазы и супероксиддисмутазы, что свидетельствует об его исключительной важности применения в медицине. Антиоксидантные свойства наноструктурного диоксида церия могут эффективно проявляться в окислительно-восстано-вительных реакциях, например фотокаталитических процессов в присутствии оксидов переходных металлов [7], а также окислительных деградациях по типу реакции Фентона.

Одной из особенностей перехода диоксида церия в наноразмерное состояние является появление кислородной нестехиометрии на поверхности наночастиц диоксида церия за счет восстановления ионов $Ce^{4+}$ до ионов $Ce^{3+}$. Существуют исследования, показывающие, что на поверхности наночастиц диоксида церия реализуется управляемый антиоксидантный цикл – основная причина инактивации активных форм кислорода, важнейший компонент химических окислительных процессов [8–10]. Метод лазерной абляции является одним из перспективных способов наноструктурирования вещества. Данным методом можно получать наночастицы оксидов

переходных металлов, обогащенные поверхностными структурными дефектами, что значительно повышает эффективность их функциональных, в частности антиоксидантных, свойств [11–15].

В данной работе приводятся результаты исследований фотокаталитической активности нанодисперсных частиц оксида церия, полученных методом лазерной абляции.

## Материалы и методы

Получение нанокристаллического диоксида церия осуществлялось методом лазерной абляции с помощью волоконного импульсного лазера, активированного диодной накачкой IPG Photonics с опцией «High Contrast» (длина волны излучения 1,06 мкм, интенсивность лазерного излучения ~$10^9$ Вт/м$^2$, длительность импульсов – 200 мкс, частота следования импульсов до 1 кГц). В результате действия сфокусированного лазерного излучения на цилиндрическую мишень диоксида церия аблированные наночастицы распылялись на предметные стекла, расположенные на расстоянии 10 мм от мишени. Время распыления варьировалось от 1 до 10 мин. В дальнейшем подложки с нанесёнными на них наночастицами диоксида церия диспергировались ультразвуком в деионизированной воде с целью формирования ультрадисперсных коллоидных растворов. Далее выполнялись эксперименты по исследованию антиокислительных свойств наночастиц $CeO_2$ на базе спектрофотометра СФ-2000, спектральный диапазон которого составляет 190…1100 нм.

Суть экспериментов заключалась в следующем: на органическом веществе проводилась реакция Фентона без и в присутствии наночастиц диоксида церия в системах при различных условиях. С помощью спектрофотометричес-кого метода выявлялись наличие и эффективность антиокислительных свойств $CeO_2$. В качестве органического вещества был использован краситель метиленовый синий. Диапазон измерения спектра метиленового синего составлял 550...750 нм. В водных растворах мономерная форма метиленового синего поглощает свет при длине волны $\lambda_{max}$ = 668 нм, димерная – при $\lambda_{max}$ = = 612 нм. Градуировочные кривые «содержание – оптическая плотность» строились по интенсивности пиков поглощения мономерных форм, для которых была характерна наименьшая метрологическая погрешность.

Антиоксидантные свойства наночастиц диоксида церия изучались в зависимости от их содержания, времени и режимов центрифугирования коллоидных растворов на их основе. Содержание наночастиц диоксида церия в исследуемых растворах изменялось от 20 до 1000 мг/л. Процесс центрифугирования выполнялся в высокоскоростной микроцентрифуге «Microspin Eppendorf». Режимы центрифугирования составляли от 5000 до 13400 об/мин, а время спиннинговой обработки варьировалось от 10 до 30 мин.

## Результаты и их обсуждение

Исследования просвечивающей электронной микроскопии (Zeiss Libra-120) показали (рис. 1), что размерный состав исходных аблированных наночастиц включает в себя размеры от 10 нм до нескольких микрометров. Ультразвуковое диспергирование и последующее центрифугирование позволяет ограничить предельный размер частиц в коллоидной системе вплоть до 30 нм [16]. Так, на рисунке 2 представлена функция распределения парных расстояний, определенная с помощью дифрактометра малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), от нанодисперсной системы частиц $CeO_2$, подвергнутой центрифугированию при 13400 об/мин в течение 30 мин. Согласно результатам предельный размер частиц в этом случае не превышает 30 нм.

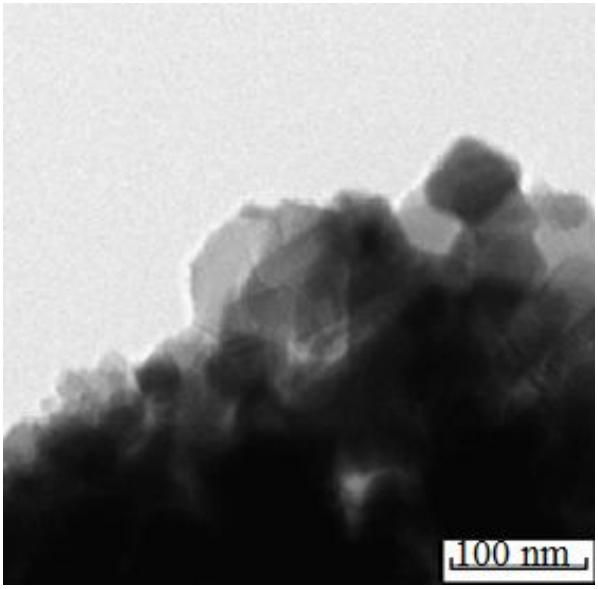



**Рис. 1.** Изображения просвечивающей электронной микроскопии от аблированных наночастиц $CeO_2$

**Fig. 1.** Transmission electron microscopy images from ablated CeO2 nanoparticles

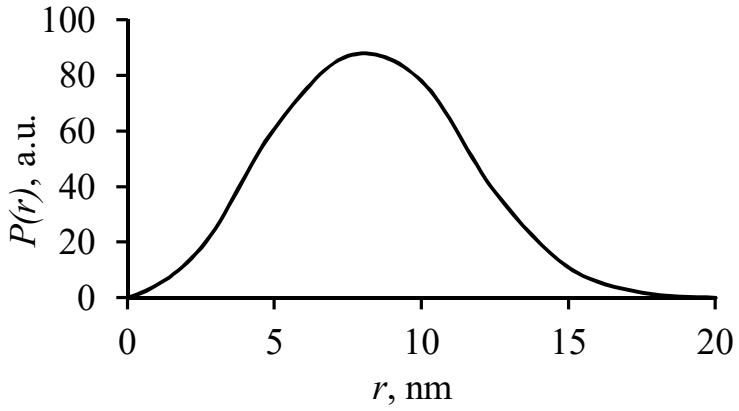



**Рис. 2.** Функция распределения парных расстояний по данным МУРР от аблированных наночастиц CeO2 после центрифугирования при 13400 об/мин

**Fig. 2.** Distribution function of paired distances according to MRR data from ablated $CeO_2$ nanoparticles after centrifugation at 13400 rpm

В экспериментах по окислительной деградации органического красителя метиленового синего в процессе реакции Фентона было установлено снижение оптической плотности раствора пропорционально содержанию пероксида водорода в исследуемом растворе (рис. 3). Из рисунка видно, что остаточная концентрация красителя снижается с увеличением содержания окислителя $H_2O_2$. При этом на максимумах пиков поглощения наблюдалось гипохромное (длинноволновое) смещение.

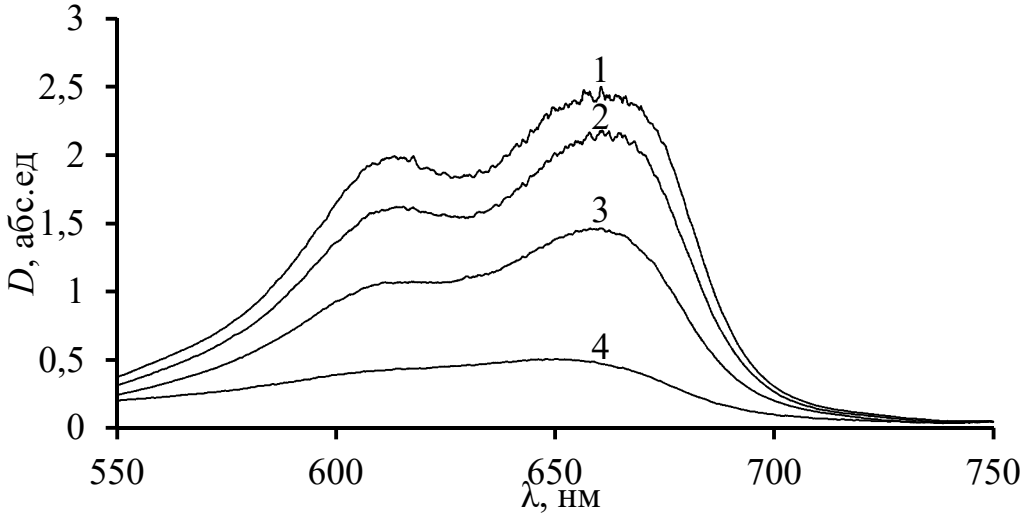



**Рис. 3.** Спектр поглощения раствора красителя метиленового синего в процессе проведения реакции Фентона при различном содержании пероксида водорода: 1 – $C(H_2O_2)$ = 0 моль/л, 2 – $C(H_2O_2)$ = $1{,}1\cdot10^{-4}$ моль/л; 3 – $C(H_2O_2)$ = $2{,}1\cdot10^{-4}$ моль/л; 4 – $C(H_2O_2)$ = $3{,}4\cdot10^{-4}$ моль/л, 5 – $C(H_2O_2)$ = $4{,}7\cdot10^{-4}$ моль/л

**Fig. 2.** Absorption spectrum of the methylene blue dye solution during the Fenton reaction at different hydrogen peroxide contents: 1 – C ($H_2O_2$)=0 mol/l; 2 – $C(H_2O_2)$ = $1.1\times10^{-4}$ mol/l; 3 – $C(H_2O_2)$ = $2.1\times10^{-4}$ mol/l; 4 – $C(H_2O_2)$=$3.4\times10^{-4}$ mol/l; 5-C ($H_2O_2$) = $4.7\times10^{-4}$ mol/l

При добавлении в раствор наночастиц диоксида церия степень окислительной деградации метиленового синего значительно уменьшалась, что можно наблюдать на рисунке 4. Из рисунка видно, что с ростом содержания наночастиц диоксида церия от 20 до 1000 мг/л антиоксидантный эффект увеличивался.

В работе также были проанализированы антиоксидантные свойства наночастиц диоксида церия в зависимости от скорости центрифугирования водных растворов на их основе. На рисунке 5 представлены графики концентрации раствора метиленового синего от содержания пероксида водорода в присутствии наночастиц $CeO_2$.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что наибольшая антиоксидантная активность проявляется в нанодисперсных растворах, центрифугированных при скорости 13400 об/мин. При нормировании полученных значений на

остаточную концентрацию частиц $CeO_2$ после центрифугирования антиоксидантный эффект оказывается еще более выраженным.

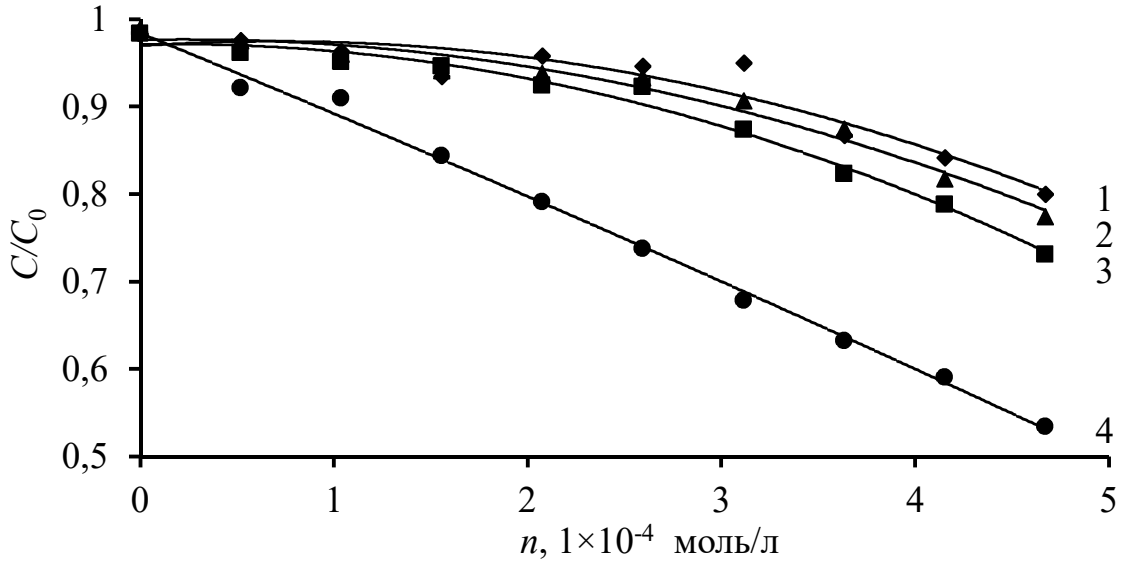



**Рис. 4.** Зависимость остаточной концентрации раствора метиленового синего от содержания пероксида водорода в присутствии наночастиц $CeO_2$ с концентрацией: 1 – 400 мг/л; 2 – 40 мг/л; 3 – 20 мг/л; 4 – без наночастиц $CeO_2$; сплошные линии – аппроксимирующие кривые

**Fig. 4.** Dependence of the residual concentration of the methylene blue solution on the content of hydrogen peroxide in the presence of $CeO_2$ nanoparticles with a concentration of: 1 – 400 mg/l; 2 – 40 mg/ l, 3-20 mg/l; 4 – without $CeO_2$ nanoparticles; solid lines – approximating curves

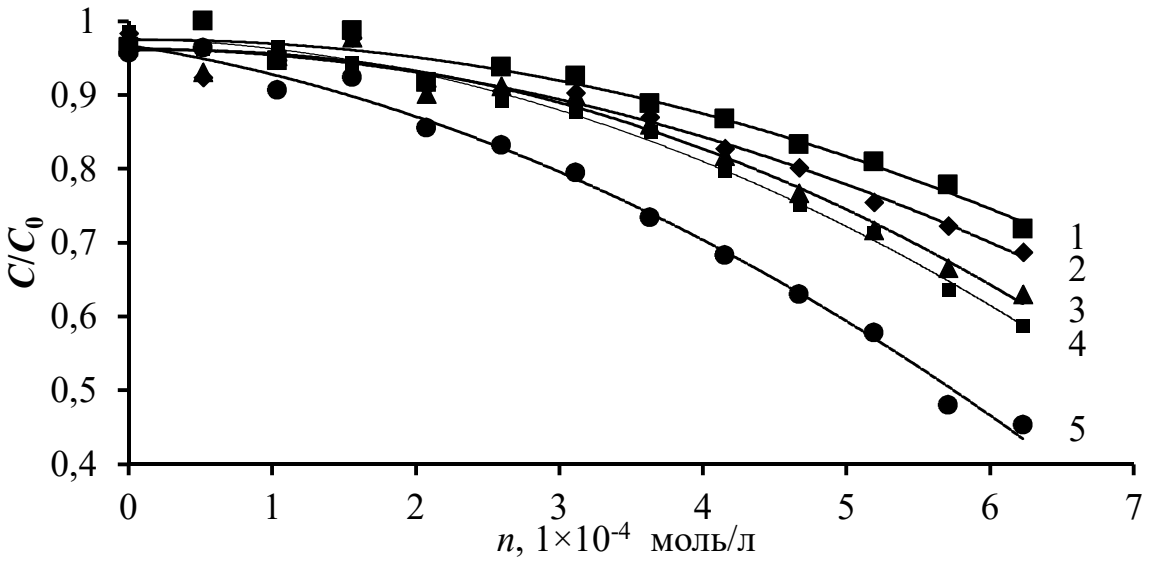



**Рис. 5.** Зависимость остаточной концентрации раствора метиленового синего от содержания пероксида водорода в присутствии наночастиц $CeO_2$ центрифугированных при скорости: 1 – 13400 об/мин;

2 – 10 000 об/мин; 3 – 5000 об/мин; 4 – без центрифугирования; 5 – без частиц $CeO_2$. Сплошные линии – аппроксимирующие кривые

**Fig. 5.** Dependence of the residual concentration of the methylene blue solution on the content of hydrogen peroxide in the presence of $CeO_2$ nanoparticles centrifuged at a speed of: 1 – 13,400 rpm; 2 – 10,000 rpm; 3 – 5000 rpm; 4 – without centrifugation; 5 – without $CeO_2$ particles. Solid lines-ap-proximating curves

Высокая антиоксидантная активность наночастиц, центрифугированных при скорости 13400 об/мин, может определяться большим содержанием функциональных дефектов на поверхности частиц нанодисперсного состава. Как показано в наших экспериментах [16] и работах других авторов [17–18], с уменьшением размеров частиц диоксида церия концентрация структурных дефектов в них, в частности вакансий кислорода, увеличивается. Поскольку при центрифугировании со скоростью 13400 об/мин предельный размер частиц $CeO_2$ в водных растворах уменьшается до 30 нм, то полученные частицы должны содержать наибольшее число структурных дефектов, что в конечном итоге определяет их отличительные антиоксидантные свойства. Кроме того, резко неравновесные условия лазерной абляции, в которых происходит формирование аблированных наночастиц, способствует повышенному обогащению их поверхностными структурными дефектами [19–21].

В процессе реакции Фентона формируется высокореакционный короткоживущий гидроксильный радикал $OH^*$, который является одним из самых опасных компонентов активных форм кислорода (АФК) [22–23]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^*OH + OH^- \quad (1)$$

Данный радикал окисляет многие органические вещества, что приводит, в частности, к обесцвечиванию органических красителей типа метиленового синего. По остаточной интенсивности цвета метиленового синего можно судить о его деградации и, соответственно, о количестве и активности АФК, что описывается уравнением реакции окислительной деградации красителя метиленового синего перекисью водорода имеющее следующий вид:

$$C_{16}H_{18}ClN_3S + 41H_2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 16CO_2 + 50H_2O + Cl + 3N + S \quad (2)$$

Наночастицы оксида церия могут служить мощным антиоксидантом окислительных процессов, препятствуя деградации органических соединений. В результате окислительно-восстано-вительных реакций степень окисления церия в $CeO_2$ может варьироваться между $Ce^{3+}$ и $Ce^{4+}$, что сопровождается порождением кислородных вакансий на поверхности и в объеме материала. Как было отмечено, эффективность работы окислительно-восстановительных циклов увеличивается с ростом количества кислородных вакансий на поверхности $CeO_2$. На основе обратимого перехода

между $CeO_2$ и $Ce_2O_3$ на поверхности наночастиц диоксида церия реализуется антиоксидантный цикл, эффективно устраняющий губительные для живых организмов активные формы кислорода (АФК), такие как супероксид $O_2^-$, пероксид водорода $H_2O_2$, а также высокореакционный короткоживущий гидроксильный радикал $OH^*$.

В представленных результатах наглядно продемонстрировано, что наночастицы $CeO_2$, полученные методом лазерной абляции, обладают хорошими антиоксидантными свойствами. При этом установлено, что с уменьшением размерного состава аблированных частиц до предельных размеров 30 нм их антиоксидантная активность значительно увеличивается.

**Выводы**

1. Наночастицы диоксида церия, полученные методом лазерной абляции, проявляют антиоксидантные свойства в процессах окислительной деградации органического красителя метиленового синего по типу реакции Фентона.

2. С ростом содержания в водном растворе наночастиц диоксида церия от 20 до 1000 мг/л интенсивность антиоксидантного процесса увеличивается.

3. Наибольшая антиоксидантная активность проявляется в нанодисперсных растворах частиц $CeO_2$, обработанных в микроцентрифуге при скорости 13400 об/мин.

4. Высокая антиоксидантная активность наночастиц определяется большим содержанием функциональных дефектов на поверхности наночастиц, полученных в резко неравновесных условиях лазерной абляции.

## Список литературы

1. Cerium oxide ($CeO_2$): synthesis, properties and applications / E. Aneggi, C. de Leitenburg, M. Boaro, P. Fornasiero, A. Trovarell; ed. by S. Scirè, L. Palmisan. Elsevier Science, 2020. P. 45–108, 109–167.

2. Vazirov R. A., Sokovnin S. Y., Ulitko M. Radiomodification of cell cultures of line Hela by cerium oxide nanoparticles to X-ray irradiation // Radiation and Applications. 2017. Vol. 2, is. 2. P. 139–141. DOI: 10.21175/RadJ.2017.02.029

3. Antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles and nanorods in scavenging hydroxyl radicals / A. Filippi, F. Liu, J. Wilson [et al.] // RSC Advances. 2019. Vol. 9. P. 11077–11081.

4. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement / P. Eriksson, A. A. Tal, A. Skallberget [et al.] // Sci. Rep. 2018. Vol. 8(1). P. 1–12. DOI: 10.1038/s41598-018-25390-2

5. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles / R. A. Vazirov, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, I. N. Bazhukova, N. Pizurova,

M. V. Kuznetsov // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1115, is. 3. P. 1–6. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032094

6. The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria / E. G. Heckert, A. S. Karakoti, S. Seal, W. T. Self // Biomaterials. 2008. Vol. 29, is. 18. P. 2705–2709. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.03.014

7. Фотокаталитические свойства нанокомпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ и трубчатых наноструктур оксидов меди и никеля на их основе / М. А. Пугачевский, Чжо Аунг Хеин, В. А. Мамонтов, Мьо Мин Тан, А. П. Кузьменко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 3. С. 72–85.

8. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria / A. B. Barancvicov, O. S. Ivanova, V. K. Ivanov, Y. D. Tretyakov // CrystEngComm. 2010. No. 12. P. 3531–3533. DOI: 10.1039/cOce00245c

9. Oxygen-vacancy engineering of cerium-oxide nanoparticles for antioxidant activity / C. Gunawan, M. S. Lord, E. Lovell [et al.] // ACS Omega. 2019. Vol. 4, 5. P. 473–9479.

10. Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application / K. RB. Singh, V. Nayak, T. Sarkar, R. P. Singh // Royal Society of Chemistry. 2020. Vol. 10(45). P. 27194–27214. DOI: 10.1039/d0ra04736h

11. Antibacterial and cytotoxic activities of cerium oxide nanoparticlesprepared by laser ablation in liquid / S. A. Abid, A. A. Taha, R. A. Ismail, M. H. Mohsin // Environmental Science and Pollution Research. 2020. Vol. 27(24). P. 30479–30489. DOI: 10.1007/s11356-020-09332-9

12. Lapin I. N., Shabalina A. V., Svetlichnyi V. A. Synthesis and characterization of $CeO_2$ // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 683. P. 281–287. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.281

13. Yoshihiro T., Fumitaka M. Formation of wide bandgap cerium oxide nanoparticles by laser ablation in aqueous solution // Chemical Physics Letters. 2014. Vol. 599. P. 110–115. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.03.026

14. Synthesis routes of $CeO_2$ nanoparticles dedicated to organophosphorus degradation: a benchmark / I. Trenque, G. C. Magnano, J. Bárta [et al.] // CrystEngComm. 2020. Vol. 22(10). P. 1725–1737. DOI: 10.1039/C9CE01898K

15. Аунг Ней Вин, Мамонтов В. А., Пугачевский М. А. Формирование наночастиц $CeO_2$ методом лазерной абляции // Нанотехнологии: образование, наука, инновации: сборник статей X Всероссийской научно-практической конференции / отв. ред. П. А. Белов. Курск: Курск. гос. ун-т, 2019. С. 132–134.

16. Получение аблированных частиц $CeO_2$ с нанодисперсным распределением по составу / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, Ней Вин Аунг, А. С. Чекаданов,

А. П. Кузьменко // Письма в журнал технической физики. 2020. Т. 46, вып. 20. С. 38–41. DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286

17. Oxidation state and lattice expansion of $CeO_{2-x}$ nanoparticles as a function of particle size / L. J. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, M. Suenaga // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 125415-1.

18. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide / S. Deshpande, S. Patil, S. V. N. T. Kuchibhatla, S. Seal // Appl. Phys. 2005. Vol. 87. P. 133113. DOI: 10.1063/1.2061873

19. Theoretical and experimental studies of structural defects in $CeO_2$ nanoparticles / M. A. Pugachevskii, A. N. Chibisov, A. P. Kuzmenko, A. S. Fedorov // Solid state phenomena. 2020. Vol. 312. P. 68–73. DOI: 10.4028/www.sceintific.net/SSP.312.68

20. Пугачевский М. А., Панфилов В. И. Оптические свойства наночастиц $HfO_2$, аблированных лазерным излучением // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С. 586–589.

21. PugachevskiiM. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium dioxide nanoparticles // Technical Physics Letters. 2013. Vol. 39, No. 1. P. 36–38. DOI: 10.1134/s1063785013010239

22. Пат. 2484832 Российская Федерация, МПК A 61 33/24, A 61 K47/36. Способ получения покрытого стабилизирующей оболочкой нанокристаллического диоксида церия / Щербаков А. Б. [и др.]; заявитель ФГБУН ИОНХ РАН. № 2012112921/15; заявл. 04.04.12; опубл. 20.06.13, Бюл. № 17. 19 с.: ил.

23. Solís-López M., Durán-Moreno A., Rigas F. Assessment of copper slag as a sustainable fenton-type photocatalyst for water disinfection // Water Reclamation and Sustainability. Elsevier Science, 2014. P. 199–227.

## References

1. Aneggi E., Leitenburg C. de, Boaro M., Fornasiero P., Trovarell A. Cerium Oxide ($CeO_2$): synthesis, properties and applications; ed. by S. Scirè, L. Palmisano. Elsevier Science, 2020, pp. 45–108, 109–167.

2. Vazirov R. A., Sokovnin S. Y., Ulitko M. Radiomodification of cell cultures of line Hela by cerium oxide nanoparticles to X-ray irradiation. *Radiation and Applications*, 2017, vol. 2, is. 2, pp. 139–141. doi: 10.21175/RadJ.2017.02.029

3. Filippi A., Liu F., Wilson J., eds. Antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles and nanorods in scavenging hydroxyl radicals. *RSC Advances*, 2019, vol. 9, pp. 11077–11081.

4. Eriksson P., Tal A. A., Skallberget A., eds. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement. *Sci. Rep*., 2018, vol. 8, pp. 1–12. doi: 10.1038/s41598-018-25390-2

5. Vazirov R. A., Sokovnin S. Y., Ilves V. G., Bazhukova I. N., Pizurova N., Kuznetsov M. V. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 115, is. 3, pp. 1–6. doi: 10.1088/1742-6596/1115/3/032094

6. Heckert E. G, Karakoti A. S., Seal S., Self W. T. The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria. *Biomaterials*, 2008, vol. 29, is. 18, pp. 2705–2709. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.03.014

7. Pugachevskii, M. A., Chzho Aung Khein, Mamontov V. A., Mio Min Tan, Kuz'menko A. P. Fotokataliticheskiye svoystva nanokompozitov CuO/f-MUNT i NiO/f-MUNT i trubchatykh nanostruktur oksidov medi i nikelya na ikh osnove [Photocatalytic properties of CuO/f-MUNT and NiO/f-MUNT nanocomposites and tubular nanostructures of copper and nickel oxides based on them]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 72–85.

8. Baranchicov A. B., Ivanova O. S., Ivanov V. K., Tretyakov Y. D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria. *CrystEngComm*, 2010, no. 12, pp. 3531–3533. doi: 10.1039/c0ce00245c

9. Gunawan C., Lord M. S., Lovell E., eds. Oxygen-vacancy engineering of cerium-oxide nanoparticles for antioxidant activity. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, 5, pp. 9473–9479.

10. Singh K., Nayak RB. V., Sarkar T., Singh R. P. Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application. *Royal Society of Chemistry*, 2020, vol. 10, pp. 27194–27214. doi: 10.1039/d0ra04736h

11. Abid S. A., Taha A. A., Ismail R. A., Mohsin M. H. Antibacterial and cytotoxic activities of cerium oxide nanoparticlesprepared by laser ablation in liquid. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27(24), pp. 30479–30489. doi: 10.1007/s11356-020-09332-9

12. Lapin I. N., Shabalina A. V., Svetlichnyi V. A. Synthesis and Characterization of $CeO_2$. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 683, pp. 281–287. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.281

13. Yoshihiro T., Fumitaka M. Formation of wide bandgap cerium oxide nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 2014, vol. 599, pp. 110–115. doi: 10.1016/j.cplett.2014.03.026

14. Trenque I., Magnano G. C., Bárta J., eds. Synthesis routes of $CeO_2$ nanoparticles dedicated to organophosphorus degradation: a benchmark. *CrystEngComm*, 2020, vol. 22, pp. 1725–1737. doi: 10.1039/c9cE01898K

15. Aung Ney Vin, Mamontov V. A., Pugachevskii M. A. [Formation of CeO2 nanoparticles by laser ablation]. Nanotekhnologii: obrazovaniye, nauka, innovatsii. Sbornik statey X

Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [Nanotechnologies: education, science, innovations. Collection of articles of the X All-Russian Scientific and Practical Conference]; ed. by P. A. Belov. Kursk, Kursk st. Univ. Publ., 2019, pp. 132–134. (In Russ.)

16. Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Ney Vin Aung, Chekadanov A. S., Kuzmenko A. P. Polucheniye ablirovannykh chastits $CeO_2$ s nanodispersnym raspredeleniyem po sostavu [Preparation of ablated $CeO_2$ particles with nanodisperse distribution by composition]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2020, vol. 46, is. 20, pp. 38–41. doi: 10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286

17. Wu L. J., Wiesmann H. J., Moodenbaugh A. R., Klie R. F., Zhu Y., Welch D. O., Suenaga M. Oxidation state and lattice expansion of $CeO_{2-x}$ nanoparticles as a function of particle size. *Phys. Rev*. B., 2004, vol. 69, pp. 125415-1.

18. Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S. V. N. T., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Appl. Phys.*, 2005, vol. 87, pp. 133113. doi: 10.1063/1.2061873

19. Pugachevskii M. A., Chibisov A. N., Kuzmenko A. P., Fedorov A. S. Theoretical and Experimental Studies of Structural Defects in $CeO_2$ nanoparticles. *Solid state phenomena*, 2020, vol. 312, pp. 68–73. doi: 10.4028/www.sceintific.net/SSP.312.68

20. Pugachevskii M. A., Panfilov V. I. Opticheskiye svoystva nanochastits $HfO_2$, ablirovannykh lazernym izlucheniyem [Optical properties of $HfO_2$ nanoparticles ablated by laser radiation]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii = Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, no. 4, pp. 586–589.

21. Pugachevskii M. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium di-oxide nanoparticles. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, no. 1, pp. 36–38. doi: 10.1134/s1063785013010239

22. Shcherbakov A. B., eds. Sposob polucheniya pokrytogo stabiliziruyushchey obolochkoy nanokristallicheskogo dioksida tseriya [Method for producing nanocrystalline cerium dioxide coated with a stabilizing shell]. Patent RF, no. 2484832, 2013.

23. Solís-López M., Durán-Moreno A., Rigas F. Assessment of copper slag as a sustainable fenton-type photocatalyst for water disinfection. Water Reclamation and Sustainability. Elsevier Sciences, 2014, pp. 199–227.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Пугачевский Максим Александрович**, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»,

**Maksim A. Pugachevsky**, Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian

г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: pmaximal@mail.ru

**Мамонтов Владимир Александрович,**
магистрант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru

**Кузьменко Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, директор Регионального центра нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: apk3527@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7089-0692

**Неручев Юрий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Курский государственный университет»,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: yuan2003@mail.ru

Federation,
e-mail: pmaximal@mail.ru

**Vladimir A. Mamontov**, Undergraduate of the Department of the of Nanotechnology and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru

**Alexander P. Kuzmenko**, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: apk3527@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7089-0692

**Yurii A. Neruchev**, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Kursk State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: yuan2003@mail.ru

**Оригинальная статья / Original article**

УДК 538.951

# Влияние структуры и параметров магнитной жидкости на магнитофорез в тонком слое

**П. А. Ряполов [1] ✉, В. М. Полунин [1], В. Г. Баштовой [2], Е. А. Соколов [1], Е. В. Шельдешова [1]**

[1] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

[2] Белорусский национальный технический университет
пр. Независимости, 65, г. Минск, 220013, Белоруссия

✉ e-mail: r-piter@yandex.ru

## Резюме

***Целью работы*** *является исследование во внешних градиентных магнитных полях закономерности процессов магнитофореза в магнитных жидкостях в тонких оптически прозрачных слоях и их взаимосвязь со структурированием и параметрами магнитожидкостной системы.*

***Методы.*** *Для изучения влияния структуры и параметров магнитной жидкости на динамику процесса магнитофореза был создан комплект экспериментальных установок по длительному воздействию неоднородных магнитных полей различной конфигурации. В качестве образцов исследовались образцы магнитной жидкости с различным дисперсным составом, в том числе и нецентрифугированные, содержащие крупные магнитные частицы.*

***Результаты.*** *В образцах магнитной жидкости с различным дисперсным составом исследовано явление магнитофореза в тонком слое в неоднородных магнитных полях различной конфигурации, создаваемых кольцевым постоянным магнитом, а также осевой магнитной системой на основе униполярных магнитов. На основе феноменологических уравнений магнитофореза и броуновской диффузии предложена теоретическая интерпретация динамики процесса магнитофореза в магнитожидкостных системах в неоднородном магнитном поле.*

***Заключение.*** *Установлено, что для образца, содержащего более крупные магнитные наночастицы, процесс магнитофореза протекает в 5 раз быстрее. Разработаны методы исследования магнитофореза в магнитных жидкостях в неоднородных магнитных полях различной конфигурации, которые применимы для оценки размеров магнитных частиц и стабильности магнитных жидкостей, изучения процессов расслоения и структурообразования в них при продолжительном воздействии высокоградиентных магнитных полей.*

***Ключевые слова:*** *магнитная жидкость; неоднородное поле; магнитофорез; магнитная диффузия; структура; слабосвязанные агрегаты.*

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

***Финансирование:*** *Публикация подготовлена в рамках выполнения государственного задания на 2020 г. (номер 0851-2020-0035).*

© Ряполов П. А., Полунин В. М., Баштовой В. Г., Соколов Е. А., Шельдешова Е. В., 2021

**Для цитирования:** Влияние структуры и параметров магнитной жидкости на магнитофорез в тонком слое / П. А. Ряполов, В. М. Полунин, В. Г. Баштовой, Е. А. Соколов, Е. В. Шельдешова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 75–89.

*Поступила в редакцию 20.12.2020* *Подписана в печать 28.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

# Influence of the Structure and Parameters of a Magnetic Fluid on Magnetophoresis in a thin Layer

**Petr A. Ryapolov [1] ✉, Vyacheslav M. Polunin [1], Victor G. Bashtovoi [2], Evgeny A. Sokolov [1], Elena V. Sheldeshova [1]**

[1] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

[2] Belarusian National Technical University
65 Independence aven., Minsk 220013, Belarus

✉ e-mail: r-piter@yandex.ru

## Abstract

***The purpose of the work*** *is to study in external gradient magnetic fields the regularities of magnetophoresis processes in magnetic fluids in thin optically transparent layers and their relationship with the structuring and parameters of the magnetic fluid system.*

***Metods.*** *To study the influence of the structure and parameters of a magnetic fluid on the dynamics of the magnetophoresis process, a set of experimental installations was created for the long-term effect of inhomogeneous magnetic fields of various configurations. As the images, the images of magnetic fluid with different dispersed composition were studied, including non-centrifuged ones containing large magnetic particles.*

***Results.*** *In magnetic fluid samples with different dispersed composition, the phenomenon of magnetophoresis in a thin layer in inhomogeneous magnets of various configurations, created by an annular permanent magnet, as well as an axial magnetic system based on unipolar magnets, has been investigated. Based on the phenomenological equations of magnetophoresis and Brownian diffusion, a theoretical interpretation of the dynamics of the magnetophoresis process in magnetic fluid systems in an inhomogeneous magnetic field is proposed.*

***Conclusion.*** *It was found that for a sample containing larger magnetic nanoparticles, the magnetophoresis process proceeds 5 times faster. Methods and installations for the study of magnetophoresis in magnetic fluids in inhomogeneous magnetic fields of various configurations have been developed, which are applicable to assess the size of magnetic particles and the stability of magnetic fluids, to study the processes of separation and structure formation in them under prolonged exposure to high-gradient magnetic fields.*

***Keywords:*** *magnetic fluid; inhomogeneous field; magnetophoresis; magnetic diffusion; structure; loosely coupled aggregates.*

***Conflict of interest:*** *The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

***Funding:*** *The publication was prepared as part of the state task for 2020 (number 0851-2020-0035).*

**For citation:** Ryapolov P. A., Polunin V. M., Bashtovoi V. G., Sokolov E. A., Sheldeshova E. V. Influence of the Structure and Parameters of a Magnetic Fluid on Magnetophoresis in a thin Layer. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(1): 75–89. (In Russ.)

*Received 20.12.2020* *Accepted 28.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

Направленное движение магнитных частиц (МНЧ) под действием неоднородного магнитного поля получило название магнитофореза, помимо него существует еще и тепловое движение частиц, обусловленное тепловыми флуктуациями. Первые экспериментальные исследования ставили перед собой задачу описать эффект ухудшения магнитожидкостных герметизаторов, в которых магнитная жидкость (МЖ) залита в тонкий зазор и находится в сильно неоднородном магнитном поле (МП) [1–4]. Детально негативное влияние магнитофореза на характеристики устройств, в которых используются МЖ, рассмотрено в работе [5]. Показано, что под воздействием магнитофореза в МЖ МНЧ собираются в зубцах магнитожидкостных уплотнений, что приводит к снижению технических характеристик, трению контактирующих поверхностей, нагреву МЖ.

Теоретическое описание процессов магнитодиффузии и магнитофореза рассмотрено в работах [6–8], полученные в них уравнения отличаются полнотой учета эффектов магнитофореза, градиентной диффузии, седиментации, анизотропии коэффициентов переноса и межчастичных взаимодействий. Исследования на основе оптических методов, посвященные устойчивости в тонких слоях МЖ при наличии агрегации магнитных частиц, приведены в работах [9–11].

Повторный всплеск интереса к исследованию процесса магнитофореза в МЖ возник в связи с развитием микрофлюидных технологий [12; 13]. Неоднородное МП позволяет увеличивать концентрацию МНЧ и осуществлять управляемый захват и транспорт МНЧ при воздействии внешних управляемых и перемещаемых в пространстве источников МП. Поверхность частиц при этом может быть фукционализирована различными поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными соединяться с различными биологическими объектами [14], например, раковые клетки [15], ДНК [16], антитела [17]. Однако все еще остаются неизученными вопросы протекания данных процессов в недавно появившихся осевых магнитных системах на основе сборок кольце-

вых униполярных магнитов [18], способных создавать МП с напряженностью 500…2000 кА/м в областях размером несколько сантиметров, а также в МП, создаваемых кольцевыми постоянными магнитами (КПМ), чему и посвящена данная статья.

## Материалы и методы

Идея эксперимента состоит в том, что горизонтальный тонкий плоский канал, заполненный МЖ, помещают в МП, создаваемое осевой магнитной системой на основе сборки кольцевых униполярных магнитов (МСО). Подробное описание данной системы и параметры создаваемого ей магнитного поля приведены в работе [19]. В поставленном эксперименте концы горизонтального слоя МЖ размещаются на участках неоднородного МП. Благодаря подсветке снизу можно наблюдать, как с течением времени в результате магнитофореза частиц наблюдается осветление концов слоя МЖ. Помещая плоский канал с МЖ в участки магнитного поля с различной неоднородностью, можно оценить результаты его воздействия на процессы магнитофореза в МЖ. Схема экспериментальной установки для исследования магнитофореза частиц в тонком канале показана на рисунке 1.

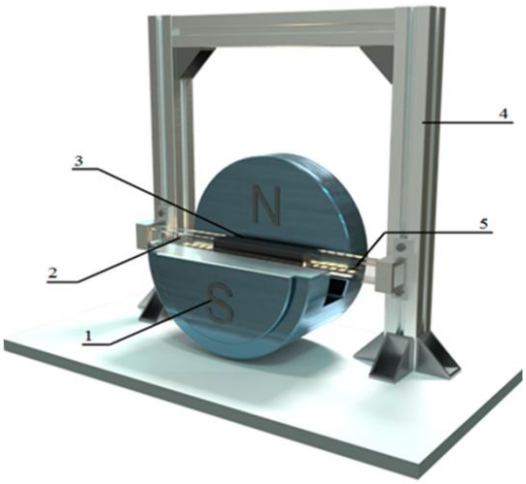



**Рис. 1**. Схема экспериментальной установки для исследования магнитофореза частиц в тонком канале

**Fig. 1.** The experimental setup for investigating particles magnetophoresis in a thin channel

В межполюсное пространство МСО 1 помещается горизонтальный тонкий плоский канал 2 с внутренними размерами по толщине 2 мм, ширине 10 мм и длине 150 мм, заполненный МЖ3. Система монтируется на жесткой немагнитной раме 4, к которой сверху монтируется фотокамера Nikon 1 (на схеме не показана). Снизу канала размещена подсветка 5, изготовленная самостоятельно из smd светодиодов, подключенных к управляемому источнику питания (GW Instek GPD-3303S).

Для исследования динамики процесса магнитофореза в неоднородном магнитном поле, создаваемом кольцевым постоянным магнитом, использовалась установка, подробно описанная в [20].

Исследованы четыре образца магнетитовой МЖ с олеиновой кислотой в роли ПАВ и керосином ТС-1 в качестве

жидкости-носителя: образец МЖ1, отличающийся стабильностью физических параметров, был синтезирован в Проблемной научно-исследовательской лаборатории прикладной феррогидродинамики Ивановского государственного энергетического университета. Образец МЖ2 синтезирован в ЮЗГУ, образец МЖ3 получен путем разбавления образца МЖ2 керосином с плотностью 778 кг/м$^3$ в соотношении 50:50 по объему при нагревании до 60$^0$С. Полученный образец МЖ3 также смешивался с керосином в соотношении 50:50 по объему при нагревании до 60$^0$С, в результате чего был получен образец МЖ4. Специально для решения поставленной задачи полученные образцы МЖ2–МЖ4 центрифугированию не подвергались и содержат фракцию крупных частиц. Физические параметры образцов представлены в таблице.

**Таблица.** Физические свойства образцов МЖ

**Table.** Physical properties of MF samples

| Образец / Sample | ρ, кг/м$^3$ / ρ, kg/m$^3$ | $M_s$, кА/м / $M_s$, kA/m | φ, % / φ, % | η, сП / η, сР |
|---|---|---|---|---|
| МЖ1 | 1245 | 39,5 | 9,4 | 34,8 |
| МЖ2 | 1585,0 | 82,9 | 19,1 | 19,25 |
| МЖ3 | 985,0 | 21,3 | 4,90 | 2,45 |
| МЖ4 | 900,0 | 12,5 | 2,89 | 2,1 |

## Результаты и их обсуждение

На образцах поставлен эксперимент по фотофиксации процессов магнитофореза в тонком канале. График смещения границы темного слоя, содержащего магнитные частицы, и светлого, содержащего ЖН, свободный ПАВ и незначительное количество мелких МНЧ, представлен на рисунке 2. Хорошо видно, что для обоих образцов процесс магнитофореза протекает по линейному закону, зависимость экстраполируется прямой линией. Для образца МЖ1 процесс магнитофореза протекает значительно медленнее, чем для образца МЖ2, что может быть объяснено различным дисперсным составом образцов.

*t*, дней

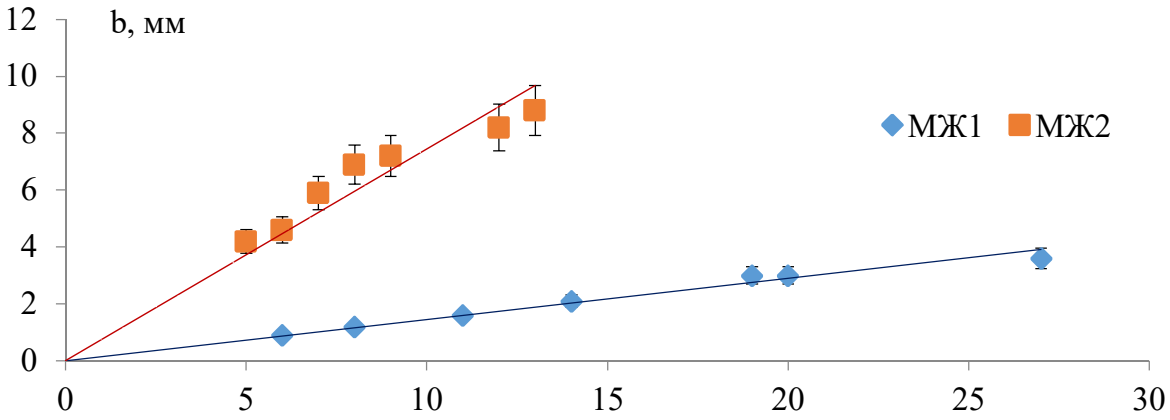



**Рис. 2.** Экспериментальная зависимость смещения границы темного слоя от времени в процессе магнитофореза в МЖ

**Fig. 2.** Experimental time dependence of the displacement of the dark layer boundary during magnetophoresis in the MF

Для интерпретации полученных результатов выделим внутри объема МЖ, заполняющей плоский канал, куб с ребром $b$. Рассмотрим систему магнитных микрочастиц, диспергированных в МЖ, не взаимодействующих друг с другом и окружающими МНЧ. При отсутствии внешнего МП равновесная концентрация МНЧ составит $n_e$. В неоднородном МП на каждую МНЧ действует средняя сила:

$$\boldsymbol{F}_1 = \mu_0 m_* L(\xi)\boldsymbol{G}, \qquad (1)$$

где $\mu_0$ – магнитная постоянная; $m_*$ – магнитный момент МНЧ в МЖ; $L(\xi)$ – функция Ланжевена; $G$ – градиент напряженности МП.

В случае равномерного движения МНЧ в неоднородном МП наблюдается равновесие магнитной силы и силы трения МНЧ при движении в вязкой жидкости:

$$\vec{F}_r = -6\pi\eta_S R\vec{v}, \qquad (2)$$

где $\eta_S$ – коэффициент сдвиговой вязкости; $R$ – радиус частицы; $\vec{v}$ – скорость.

Приравнивая (1) и (2), находим постоянную скорость $\vec{v}$, с которой движутся в квазистационарном режиме частицы вдоль направления градиента внешнего неоднородного МП:

$$v = 2\mu_0 M_{S0} R^2 L(\xi) G / 9\eta_S, \qquad (3)$$

где $M_{S0}$ – намагниченность насыщения МНЧ.

С учетом выражения (3) для скорости можно определить величину времени, за которое МНЧ в МЖ переместятся на расстояние длиной $b$:

$$t_r = \frac{b}{v} = \frac{9\eta_s b}{2\mu_0 M_{S0} R^2 L(\xi) G}, \qquad (4)$$

Данная формула позволяет установить взаимосвязь между размерами участвующих в процессе магнитофореза частиц, вязкости МЖ, а также величиной смещения границы темного слоя $b$

от времени. Экспериментальная зависимость $b(t_r)$ представлена на рисунке 2. В случае монодисперсного приближения из (4) для диаметра МНЧ можно записать:

$$d = 2\sqrt{\frac{9\eta_s b}{2\mu_0 M_{S0} L(\xi) G \cdot t_r}}. \qquad (5)$$

Данное выражение не учитывает диффузионные явления и может быть использовано только для оценки магнитофореза. На рисунке 3 приведены зависимости размера МНЧ, определенные с использованием выражения (5) на основании зависимостей смещения границы темного слоя от времени в процессе магнитофореза в МЖ, представленных на рисунке 2.

Из представленной оценки видно, что размер участвующих в магнитофорезе МНЧ стабилен для обоих образцов с течением времени. Средний размер частиц образца МЖ2 составляет порядка 15 нм, для образа МЖ1 характерны более мелкие частицы ~6,5 нм. Полученные с помощью выражения (5) результаты коррелируют с данными размеров частиц, полученными на основе магнитогранулометрического анализа, а также данными о микроструктуре МЖ, представленных на графических вставках на рисунке 3 и полученных с помощью наноаналитических методов АСМ для образца МЖ2 и ПЭМ [21] для образца, аналогичного МЖ1, синтезированного также в ПНИЛ Феррогидродинамика Ивановского государственного энергетического университета с помощью стандартной технологии синтеза.

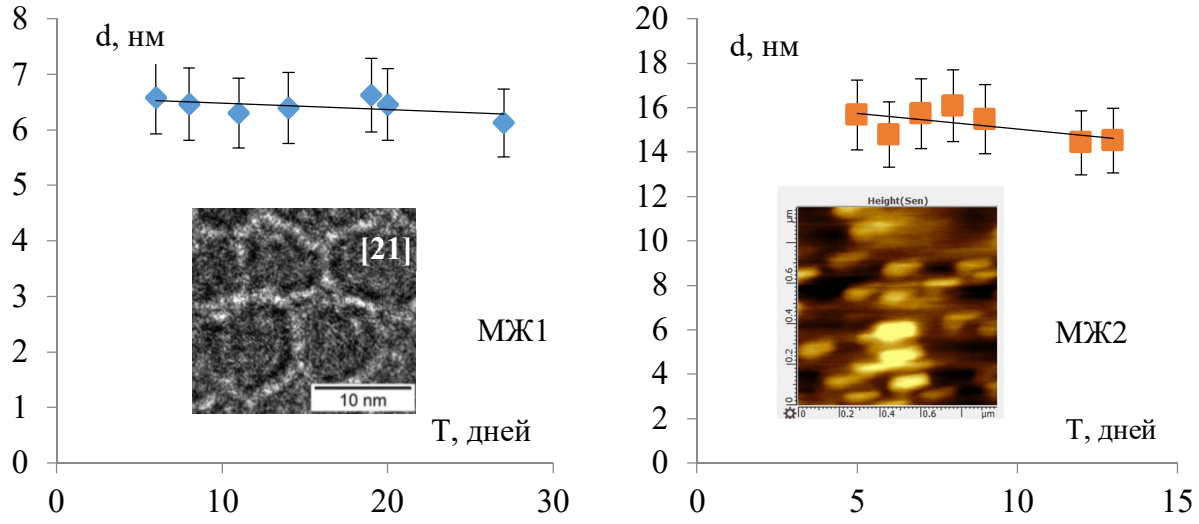



**Рис. 3.** Зависимость среднего диаметра МНЧ МЖ, определенная из данных эксперимента по исследованию магнитофореза в неоднородном МП, создаваемом МСО, для разных промежутков времени в сравнении с данными, полученными ПЭМ [21] и АСМ

**Fig. 3.** Dependence of the average diameter of MNP MF, determined from the data of the experiment on the study of magnetophoresis in an inhomogeneous MF created by the MF, for different time intervals in comparison with the data obtained by TEM [21] and AFM

При получении формулы (5) не учитывались гравитационные силы и процессы агрегирования магнитных частиц. Не ясно, что понимать под радиусом микрочастицы при агрегации. Способность к агрегации зависит от концентрации, формы, размера, магнитного момента и плотности взвешенных частиц, а также от соотношения частиц различного диаметра и вязкости среды.

Вязкость ЖН при «стесненном варианте» перемещения частиц может быть значительно выше. Поэтому выражение (5) будет справедливо только для очень разбавленной системы невзаимодействующих магнитных микрочастиц. В какой степени система должна быть разбавлена, в особенности в случае полидисперсности, можно оценить лишь после проведения ряда калибровочных экспериментов.

Также обращает на себя внимание «размытость» перехода от области «черноты» к области осветленного участка, наблюдаемая на рисунке 4 в работе [20], что характерно для процесса молекулярной диффузии через границу сред. К этому относится и фактор длительности процесса выхода на «установившуюся» картину фотоизображения.

Характерно, что в проведенных опытах эффект «очистки» поверхности МЖ-слоя наблюдается в образцах, при синтезе которых не проводился процесс центрифугирования, обеспечивающий удаление микрочастиц.

Следовательно, форма области осветления, как изолинии концентрации частиц или изолинии степени «черноты» на фотографии, должна повторять форму изолиний напряженности магнитного поля, что мы и видим на рисунке 4 в работе [20].

Для анализа полученных изображений в среде NI LabView разработана программа, позволяющая после перевода изображения динамики магнитожидкостной системы в неоднородном МП в оттеки серого осуществлять построение зависимости степени «черноты» от координаты, которые характеризуют распределение концентрации МНЧ в МЖ, возникающее в результате процесса магнитофореза в неоднородном МП. Для образцов МЖ3, МЖ4 на рисунке 4 представлены зависимости градиента серого, соответствующего концентрации МНЧ в МЖ, от расстояния от оси КПМ и времени наблюдения. За 100% на представленных графиках выбрано максимальное значение интенсивности серого цвета, соответствующее области с наибольшим значением напряженности МП. За нулевое значение принято значение интенсивности серого цвета, получаемое при заливке в экспериментальную ячейку ЖН, в данном случае керосина.

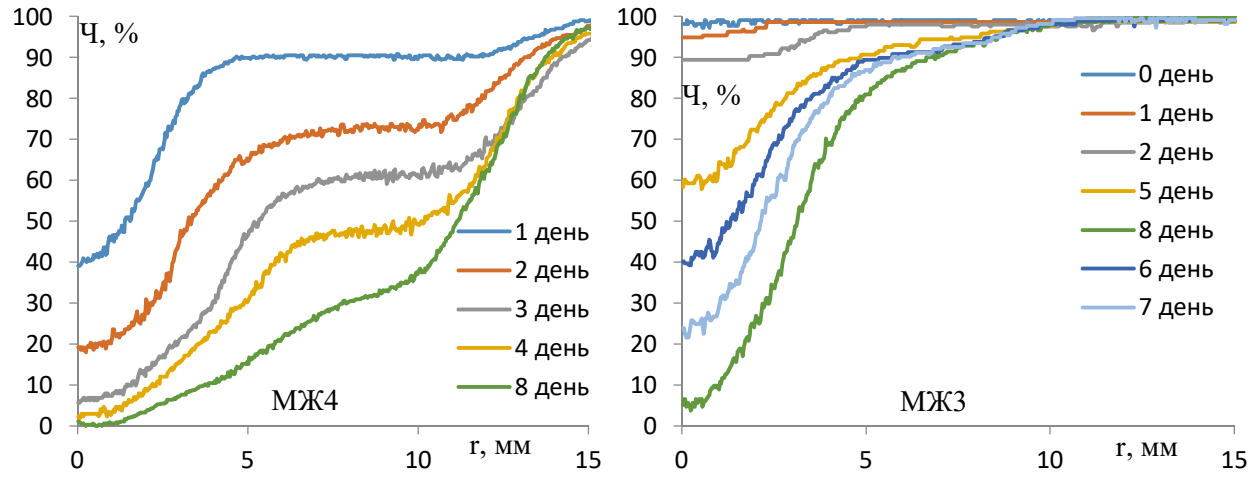



**Рис. 4.** Зависимости градиента серого, соответствующего концентрации МНЧ, от расстояния от оси КПМ и времени наблюдения для образцов МЖ3, МЖ4

**Fig. 4.** Dependences of the gray gradient corresponding to the MNP concentration on the distance from the magnet axis and the observation time for the MF3 and MF4 samples

Для теоретической интерпретации полученных зависимостей будут использованы безразмерные величины напряженности МП $H' = H / H_*$, где $H_*$ – максимальное значение напряженности МП в рассматриваемой радиальной плоскости, а также радиальная координата $r' = r / r_*$, где $r_*$ – координата, соответствующая напряженности МП $H_*$.

Тогда вытекающее из (1) в работе [20] при $\boldsymbol{i} = 0$ уравнение, определяющее распределение концентрации частиц в магнитной жидкости в одномерном случае $H' = H'(r')$ и $\Phi = \Phi(r')$, принимает следующий вид:

$$\frac{d\Phi}{dr'} = \lambda \Phi L(\lambda H') \frac{dH'}{dr'}, \qquad (6)$$

где $\lambda = \mu_0 m H_* / k_0 T$ – параметр магнитного взаимодействия МНЧ с полем.

Из уравнения (6) также видно, что максимальное значение концентрации Ф, соответствующее $d\Phi / dr' = 0$, имеет место в точке с максимальным значением модуля напряженности магнитного поля, когда $dH' / dr' = 0$.

Уравнение (6) имеет общее решение следующего вида:

$$\Phi = B \frac{sh[\lambda H'(r')]}{H'(r')}. \qquad (7)$$

Произвольная постоянная $B$ определяется из того условия, что средняя концентрация частиц в любом случае остается постоянной и равной концентрации в исходной однородной жидкости $\Phi_0$. Таким образом, если радиус внешней границы рассматриваемого объема магнитной жидкости равен $R$, то

$$\frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \Phi 2\pi r dr = \Phi_0 \int_0^\delta \Phi r' dr' = \frac{\delta^2}{2} \Phi_0,$$

где $\delta = R / r_*$.

Тогда

$$B = \frac{\delta^2}{2}\Phi_0\left\{\int_0^{\delta}\frac{sh\left[\lambda H'(r')\right]}{H'(r')}r'dr'\right\}^{-1}. \qquad (8)$$

Полученные решения (7), (8) дают распределение концентрации частиц в магнитной жидкости, зависящее от значения параметра взаимодействия $\lambda$ и конфигурации магнитного поля $H' = H'(r')$, которая определяется полиномом пятого порядка на основе экспериментально установленной конфигурации МП, результаты которой представлены на рисунке 5. Зависимость устоявшегося распределения концентрации Ф от расстояния от оси КПМ, полученная на основе формул (7), (8) для разных величин параметра $\lambda$, представлена на рисунке 5 для образцов МЖ3, МЖ4.

С учетом вышеизложенного интерпретация физического механизма осветления участков поверхности МЖ-слоя включает следующие процессы:

1) диффузия МНЧ к микрочастицам с последующим агрегированием за счет диполь-дипольного взаимодействия (образование плотноупакованной «конденсированной фазы»);

2) уменьшение концентрации МНЧ в «газовой фазе»;

3) магнитофорез – дрейф облепленных наночастицами микрочастиц в градиентном МП.

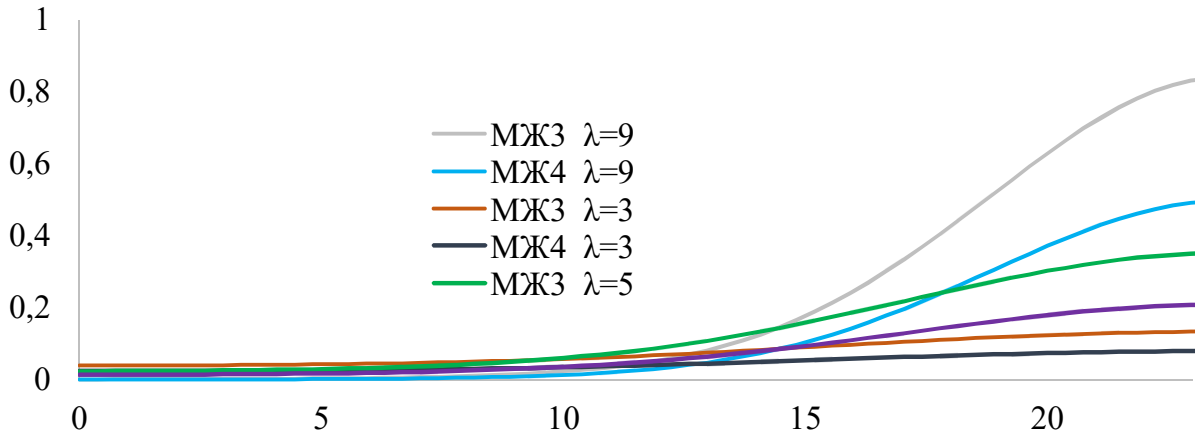



**Рис. 5.** Зависимости градиента серого, соответствующего концентрации МНЧ, от расстояния от оси КПМ для образцов МЖ3, МЖ4

**Fig. 5.** Dependences of the gray gradient corresponding to the concentration of MNPs on the distance from the CPM axis for samples MF3, MF4

Образование подобной «конденсированной фазы» или «облаков» в магнетитовых МЖ, состоящих из слабосвязанных кластеров, образующихся вокруг крупных магнитных частиц, подтверждается в работах [22; 23].

## Выводы

Рассмотрен вариант теоретической интерпретации динамики процесса магнитофореза в тонком слое МЖ, на основе которого получены выражения для оценки размера частиц МЖ. На примере

нескольких образцов МЖ обнаружено, что в рассматриваемой конфигурации неоднородного МП смещение диффузионного фронта линейно зависит от времени наблюдения, установлено, что коэффициент пропорциональности между ними зависит от структуры исследуемого образца МЖ. Установлено, что для образца МЖ2, содержащего более крупные МНЧ ($d$~15 нм), процесс магнитофореза протекает в 5 раз быстрее, чем в образце МЖ1 с более мелкими МНЧ ($d$~7 нм).

Разработанные методы и установки по исследованию магнитофореза в МЖ в неоднородных магнитных полях различной конфигурации применимы для оценки размеров МНЧ и стабильности МЖ, изучения процессов расслоения и структурообразования в них при продолжительном воздействии высокоградиентных МП. Подобные магнитные воздействия наблюдаются в технических МЖ, используемых в уплотнениях, амортизаторах, датчиках. Такие изделия могут находиться достаточно длительное время на хранении, и нестабильность свойств МЖ при этом может привести к выходу их из строя.

## Список литературы

1. Налетова В. А., Шкель И. А. Сила, действующая на тело со стороны магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле // Магнитная гидродинамика. 1987. Т. 23, № 2. С. 67–70.

2. Лукашевич М. В., Налетова В. А., Цуриков С. Н. Перераспределение концентрации магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле // Магнитная гидродинамика. 1988. Т. 24, № 3. С. 64–69.

3. Influence of Brownian diffusion on the statics of magnetic fluid / V. G. Bashtovoi, V. K. Polevikov, A. E. Suprun, A. V. Stroots, S. A. Beresnev // Magnetohydrodynamics. 2007. Vol. 43, No. 1. P. 17–25.

4. The effect of magnetophoresis and Brownian diffusion on the levitation of bodies in a magnetic fluid / V. G. Bashtovoi, V. K. Polevikov, A. E. Suprun, A. V. Stroots, S. A. Beresnev // Magnetohydrodynamics. 2008. Vol. 44, No. 2. P. 121–126.

5. Герметизаторы на основе нанодисперсных магнитных жидкостей и их моделирование / Ю. Б. Казаков, Н. А. Морозов, Ю И. Стародомский, С. М. Перминов; под общ. ред. Ю. Б. Казакова. Иваново: Иванов. гос. энергетический ун-т имени В. И. Ленина, 2010. 184 с.

6. Буевич Ю. А., Зубарев А. Ю., Иванов А. О. Броуновская диффузия в концентрированных ферроколлоидах // Магнитная гидродинамика. 1989. Т. 25, № 2. С. 39–43.

7. Morozov K. I. The translational and rotational diffusion of colloidal // Journal of magnetism and magnetic materials. 1993. Vol. 122, No. 1–3. P. 98–101.

8. Pshenichnikov A. F., Elfimova E. A. Influence of interparticle interactions on diffusion processes in magnetic fluids // Physics Procedia. 2010. Vol. 9. P. 101–104.

9. Pshenichnikov A. F., Ivanov A. S. Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids // Physical Review E. 2012. Vol. 86, No. 5. P. 051401.

10. IvanovA. S., Pshenichnikov A. F. Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol. 322, No. 17. P. 2575–2580.

11. Ерин, К. В. Об изменении распределения частиц и агрегатов по размерам при разбавлении магнитных жидкостей // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79, № 1. С. 32–37.

12. Combining positive and negative magnetophoreses to separate particles of different magnetic properties / T. Zhu, R. Cheng, Y. Liu, J. He, L. Mao // Microfluidics and nanofluidics. 2014. Vol. 17, No. 6. P. 973–982.

13. Label-free microfluidic manipulation of particles and cells in magnetic liquids / W. Zhao, R. Cheng, J. R. Miller, L. Mao // Advanced functional materials. 2016. Vol. 26, No. 22. P. 3916–3932.

14. Unified view of magnetic nanoparticle separation under magnetophoresis / S. S. Leong, Z. Ahmad, S. C. Low, J. Camacho, J. Faraudo, J. Lim // Langmuir. 2020. Vol. 36, No. 28. P. 8033–8055.

15. Luo L., He Y. Magnetically driven microfluidics for isolation of circulating tumor cells // Cancer Medicine. 2020. Vol. 9. P. 4207–4231.

16. Continuous microfluidic purification of DNA using magnetophoresis / Y. Xu, Z. Zhang, Z. Su, X. Zhou, X. Han, Q. Liu // Micromachines. 2020. Vol. 11, No. 2. P. 187.

17. Xu C., Sun S. Superparamagnetic nanoparticles as targeted probes for diagnostic and therapeutic applications // Dalton Transactions. 2009. No. 29. P. 5583–5591.

18. Innovating approaches to the generation of intense magnetic fields: Design and optimization of a 4 Tesla permanent magnet flux source / F. Bloch, O. Cugat, G. Meunier, J. C. Toussaint // IEEE transactions on magnetics. 1998. Vol. 34, No. 5. P. 2465–2468.

19. Динамика цилиндра магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле / В. М. Полунин, Е. В. Шельдешова, П. А. Ряполов, Н. Э. Древолюк, А. А. Чураев, А. В. Кузько // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 3. С. 20–31.

20. Магнитофорез в магнитной жидкости в неоднородном поле кольцевого магнита / П. А. Ряполов, В. М. Полунин, В. Г. Баштовой, И. А. Шабанова, Г. В. Карпова, Е. А. Соколов, А. О. Васильева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 92–107.

21. Frequency-dependent conversion of the torque of a rotating magnetic field on a ferrofluid confined in a spherical cavity / K. D. Usadel, A. Storozhenko, I. Arefyev, H. Nádasi, T. Trittel, R. Stannarius, P. Veit, A. Eremin // Soft matter. 2019. Vol. 15, No. 44. P. 9018–9030.

22. Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron–magnetite suspensions / M. T. López-López, J. De Vicente, G. Bossis, F. González-Caballero, J. D. G. Durán // Journal of materials research. 2005. Vol. 20, No. 4. P. 874–881.

23. Rosensweig R. E. Magnetorheological particle clouds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 479. P. 301–306.

## References

1. Naletova V. A., Shkel I. A. Sila, deistvuyushchaya na telo so storony magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom magnitnom pole [Force acting on the body from the side of a magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetic hydrodynamics*, 1987, vol. 23, no. 2, pp. 67–70.

2. Lukashevich M. V., Naletova V. A., Tsurikov S. N. Pereraspredelenie kontsentratsii magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom magnitnom pole [Redistribution of the concentration of magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetic hydrodynamics*, 1988, vol. 24, no. 3, pp. 64–69.

3. Bashtovoi V. G., Polevikov V. K., Suprun A. E., Stroots A. V., Beresnev S. A. Influence of Brownian diffusion on the statics of magnetic fluid. *Magnetohydrodynamics*, 2007, vol. 43, no. 1, pp. 17–25.

4. Bashtovoi V. G., Polevikov V. K., Suprun A. E., Stroots A. V., Beresnev S. A. The effect of magnetophoresis and Brownian diffusion on the levitation of bodies in a magnetic fluid. *Magnetohydrodynamics*, 2008, vol. 44, no. 2, pp. 121–126.

5. Kazakov Yu. B., Morozov N. A., Starodomsky Yu. I., Perminov S. M. Germetizatory na osnove nanodispersnykh magnitnykh zhidkostei i ikh modelirovanie [Hermetic seals based on nanodispersed magnetic fluids and their modeling]; ed. by Yu. B. Kazakov. Ivanovo, Ivanovo st. power engineering Univ. named after V. I. Lenin, 2010. 184 p.

6. Buevich Yu. A., Zubarev A. Yu., Ivanov A. O. Brounovskaya diffuziya v kontsen-trirovannykh ferrokolloidakh [Brownian diffusion in concentrated ferrocolloids]. *Magnit-naya gidrodinamika = Magnetic hydrodynamics*,1989, vol. 25, no. 2, pp. 39–43.

7. Morozov K. I. The translational and rotational diffusion of colloidal ferroparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1993, vol. 122, no. 1-3, pp. 98–101.

8. Pshenichnikov A. F., Elfimova E. A. Influence of interparticle interactions on diffusion processes in magnetic fluids. *Physics Procedia*, 2010, vol. 9, pp. 101–104.

9. Pshenichnikov A. F., Ivanov A. S. Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids. *Physical Review E*, 2012, vol. 86, no. 5, pp. 051401.

10. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, vol. 322, no. 17, pp. 2575–2580.

11. Erin K. V. Ob izmenenii raspredeleniya chastits i agregatov po razmeram pri razbavlenii magnitnykh zhidkostei [About the change in the size distribution of particles and aggregates during dilution of magnetic liquids]. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid journal*, 2017, vol. 79, no. 1, pp. 32–37.

12. Zhu T., Cheng R., Liu Y., He J., Mao L. Combining positive and negative magnetophoreses to separate particles of different magnetic properties. *Microfluidics and nanofluidics*, 2014, vol. 17, no. 6, pp. 973–982.

13. Zhao W., Cheng R., Miller J. R., Mao L. Label-free microfluidic manipulation of particles and cells in magnetic liquids. *Advanced functional materials*, 2016, vol. 26, no. 22, pp. 3916–3932.

14. Leong S., Ahmad S. Z., Low S. C., Camacho J., Faraudo J., Lim J. Unified view of magnetic nanoparticle separation under magnetophoresis. *Langmuir*, 2020, vol. 36, no. 28, pp. 8033–8055.

15. Luo L., He Y. Magnetically driven microfluidics for isolation of circulating tumor cells. *Cancer Medicine*, 2020, vol. 9, pp. 4207–4231.

16. Xu Y., Zhang Z., Su Z., Zhou X., Han X., Liu Q. Continuous microfluidic purification of DNA using magnetophoresis. *Micromachines*, 2020, vol. 11, no. 2, pp. 187.

17. Xu C., Sun S. Superparamagnetic nanoparticles as targeted probes for diagnostic and therapeutic applications. *Dalton Transactions*, 2009, vol. 29, pp. 5583–5591.

18. Bloch F., Cugat O., Meunier G., Toussaint J. C. Innovating approaches to the generation of intense magnetic fields: Design and optimization of a 4 Tesla permanent magnet flux source. *IEEE transactions on magnetics*, 1998, vol. 34, no. 5, pp. 2465–2468.

19. Polunin V. M., Sheldeshova E. V., Ryapolov P. A., Drevolyuk N. E., Churaev A. A., Kuzko A. V. Dinamika tsilindra magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom magnitnom pole [Dynamics of a magnetic fluid cylinder in an inhomogeneous magnetic field]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 20–31.

20. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Bashtovoy V. G., Shabanova I. A., Karpova G. V., Sokolov E. A., Vasilyeva A. O. Magnitoforez v magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom pole kol'tsevogo magnita [Magnetophoresis in a magnetic fluid in an inhomogeneous field of a ring magnet]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i*

*tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 4, pp. 92–107.

21. Usadel K. D., Storozhenko A., Arefyev I., Nádasi H., Trittel T., Stannarius R., Veit P., Eremin A. Frequency-dependent conversion of the torque of a rotating magnetic field on a ferrofluid confined in a spherical cavity. *Soft matter*, 2019, vol. 15, no. 44, pp. 9018–9030.

22. López-López M., De Vicente T. J., Bossis G., González-Caballero F., Durán J. D. G. Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron–magnetite suspensions. *Journal of materials research*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. 874–881.

23. Rosensweig R. E. Magnetorheological particle clouds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 479, pp. 301–306.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Ряполов Петр Алексеевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, декан естественно-научного факультета, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: r-piter@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7712-0682

**Petr A. Ryapolov**, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Dean of the Faculty of Science, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: r-piter@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7712-0682

**Полунин Вячеслав Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: poluninvm1@gmail.com
ORCID: 0000-0002-9674-5968

**Vyacheslav M. Polunin**, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: poluninvm1@gmail.com
ORCID: 0000-0002-9674-5968

**Баштовой Виктор Григорьевич,** доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой ЮНЕСКО «Энергосбережение и возобновляемые источники энергии», Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Белоруссия,

**Victor G. Bashtovoi,** Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the UNESCO Chair "Energy Saving and Renewable Energy Sources", Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus,
e-mail: bashtovoi@bntu.by
ORCID: 0000-0001-5980-2938

e-mail: bashtovoi@bntu.by
ORCID: 0000-0001-5980-2938

**Соколов Евгений Александрович**, аспирант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

**Evgeny A. Sokolov,** Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

**Шельдешова Елена Владимировна**, аспирант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: blackberry__@mail.ru

**Elena V. Shel'deshova**, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: blackberry__@mail.ru

**Оригинальная статья / Original article**

УДК 537.634, 538.955

# Определение модового состава изгибных колебаний пластин с использованием комплексного спектрального анализа

**Е. А. Жуков[1], М. Е. Адамова[1], В. И. Жукова[2], А. П. Кузьменко[3] ✉**

[1] Тихоокеанский государственный университет
ул. Тихоокеанская, 136, г. Хабаровск, 680035, Российская Федерация

[2] Дальневосточный государственный университет путей сообщения
ул. Серышева, 47, г. Хабаровск, 680021, Российская Федерация

[3] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

***Цель.*** *Исследовать комплексные спектры изгибных колебаний (волн Лэмба) с экспоненциальным временным убыванием амплитуды для прямоугольной пластины при граничных условиях типа "опертые края".*

***Методы****. Комплексный спектральный анализ нелинейного взаимодействия оптических, магнитных и акустических волн в ограниченных образцах.*

***Результаты.*** *В настоящее время хорошо исследованы акустические методы контроля материалов, в частности резонансные методы с использованием волн Лэмба. Анализ распространения и рассеяния волн Лэмба в различных структурах позволяет делать общие выводы о наличии неоднородностей (слоев, дефектов и т.д.). Но в ряде случаев подобные методы оказываются недостаточно эффективными из-за сложности интерпретации полученных результатов, например, при слиянии резонансных кривых двух волн с различными коэффициентами затухания. В ходе исследования проведен комплексный анализ амплитудно-частотного спектра для нескольких мод волн Лэмба с одинаковыми частотами и различными коэффициентами затухания. Сканирование не только реальной, но и мнимой части амплитудно-частотного спектра позволило с более высокой точностью определить модовый состав колебаний. Эффект комплексного резонанса ранее рассматривался для оптических сред, но сходство акустических и электромагнитных волновых уравнений позволило нам распространить принцип комплексной спектроскопии на акустику.*

***Заключение****. Комплексный спектр позволяет отличить нормальные моды колебаний с одинаковыми частотами и разными коэффициентами затухания. При этом ширина резонансной кривой вдоль мнимой оси может быть уже, чем вдоль вещественной. Мы делаем вывод, что возможности акустических методов существенно расширятся при использовании комплексного спектрального анализа генерируемых и регистрируемых волн. Данный метод может быть использован при исследовании нелинейного взаимодействия оптических, магнитных и акустических волн в ограниченных образцах. Комплексный спектральный анализ может найти применение при неразрушающем контроле ограниченных образцов, а также в акустоэлектронике и сейсмологии.*

***Ключевые слова:*** *изгибные колебания; волны Лэмба; комплексный резонанс; неразрушающий контроль; затухание; нормальные моды.*

© Жуков Е. А., Адамова М. Е., Жукова В. И., Кузьменко А. П., 2021

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

***Для цитирования:*** Определение модового состава изгибных колебаний пластин с использованием комплексного спектрального анализа / Е. А. Жуков, М. Е. Адамова, В. И. Жукова, А. П. Кузьменко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 90–101.

*Поступила в редакцию 21.12.2020* *Подписана в печать 20.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

# Determination of the Mode Composition of Bending Vibrations of Plates Using Complex Spectral Analysis

**Evgenii A. Zhukov[1], Mariya E. Adamova[1], Valentina I. Zhukova[2], Aleksandr P. Kuz'menko[3] ✉**

[1] Pacific State University
136 Pacific str., Khabarovsk 680035, Russian Federation

[2] Far Eastern State University of Railway Transport
47 Serysheva str., Khabarovsk 680021, Russian Federation

[3] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

## Abstract

***Purpose****. To investigate the complex spectra of bending oscillations (Lamb waves) with exponential temporal decay of the driving force amplitude for a rectangular plate with simply supported boundary conditions.*

***Methods.*** *Complex spectral analysis of nonlinear interactions of optical, magnetic and acoustic waves in limited samples.*

***Results.*** *Acoustic methods for examination of material structure and properties are now well investigated. By the analysis of Lamb waves propagation and scattering in various structures we may assume the presence of heterogeneities (layers, defects, etc.). But in some cases, such methods are not effective enough due to the complexity of the results interpretation – for example, resonance curves of several waves with different attenuations can't be isolated. In the present study the complex frequency spectrum analysis was carried out for two vibration modes with equal frequencies and different attenuation factors. Scanning not only the real, but also the imaginary part of the amplitude-frequency spectrum allows one to determine the oscillation's mode composition with a higher level of precision. The effect of complex resonance was previously considered for optical media, but the similarity between acoustic and electromagnetic wave equations allowed us to extend the complex spectroscopy principle to acoustics.*

***Conclusion.*** *We suppose that application of complex spectral analysis of generated and recorded waves would significantly expand the potential of resonant acoustic methods. The complex spectrum allows one to distinguish normal modes with identical frequencies and different attenuation coefficients, besides the range of resonant curve along the axis of real frequency is bigger than one along the imaginary axis. This method can be applied to the investigation of non-linear interaction of magnetic, electro-magnetic and acoustic waves in limited medium. The complex spectral analysis can also be used for non-destructive testing and in seismology.*

***Keywords:*** *acoustic waves; Lamb waves; complex resonance; nondestructive control; attenuation; normal mode.*

***Conflict of interest:*** *The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

***For citation:*** Zhukov E. A., Adamova M. E., Zhukova V. I., Kuz'menko A. P. Determination of the Mode Composition of Bending Vibrations of Plates Using Complex Spectral Analysis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021;11(1): 90–101. (In Russ.)

*Received 21.12.2020* *Accepted 20.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

Исследование резонансов колебаний и волн позволяет получить информацию о структуре и свойствах материальных сред и играет важную роль в науке и технике [1–6].

В ограниченных средах амплитудно-частотные спектры колебаний приобретают дискретный характер с набором резонансных частот [7; 8].

Амплитудно-частотные и фазо-частотные характеристики отклика среды на падающее излучение широко используются в оптике [9–11] и радиотехнике [12] для исследования свойств вещества и электронных устройств. Эти зависимости в радиотехнике применяются не только от действительной части частоты, но и от мнимой, отвечающей за затухание сигнала (преобразование Лапласа). В работах [13–15] показано, что применение спектроскопии комплексных частот в оптике расширяет возможности спектроскопии и позволяет, в частности, отличить резонансы с совпадающими вещественными частотами, но отличающимися мнимыми. Метод может быть применим при других физических процессах колебательного характера [16–18].

## Материалы и методы

В настоящей работе рассматриваются комплексные спектры волн Лэмба ограниченной пластины. В отличие от электромагнитных волн упругие волны распространяются только в среде, и, следовательно, описываются материальными волновыми уравнениями. Однако, учитывая сходство между этими уравнениями, можно распространить принцип комплексной спектроскопии и на акустику. Комплексный спектральный анализ может найти применение в дефектоскопии, неразрушающем контроле ограниченных образов, а также в сейсмологии.

## Результаты и их обсуждение

### Изгибные колебания прямоугольной пластины

Рассмотрим изгибные колебания (волны Лэмба) прямоугольной пластины с толщиной $h$, ограниченной плоскостями по оси $z$ ($z = \pm h/2$). Согласно [6; 19] динамическое уравнение для изгибных деформаций $U$ вдоль оси z в тонкой анизотропной пластине при отсутствии внешних сил имеет вид

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + B^2 \Delta^2 U = 0, \qquad (1)$$

где $B$ учитывает упругие свойства материала.

$$B = \frac{h}{\sqrt{3}} \frac{s_t}{s_l} \sqrt{s_l^2 - s_t^2},$$

$s_l$, $s_t$ – скорости распространения продольных и поперечных звуковых волн соответственно.

В длинноволновом пределе, где выполняется закон дисперсии $\omega = Bk^2$ ($k$ – волновое число), амплитуда гармоники бесконечно возрастает. Уравнение (1) верно при условии $kh \ll 1$. Для бесконечной пластины результирующая амплитуда смещения ограничена сильной дисперсией, но если пластина ограничена, например, условием

$$0 \le x \le l_x,\ 0 \le y \le l_y, \qquad (2)$$

то непрерывный амплитудно-частотный спектр становится дискретным.

В таком случае дисперсия больше не будет ограничивать амплитуду деформации, а для ее определения необходимо учитывать поглощение волн средой. Взаимодействие подобных нормальных волновых мод в пластинах рассматривалось в [20] – с электромагнитными волнами, в [21–25] – с подвижной доменной границей.

В случае прямоугольной пластины (2) ограничение по второй координате приводит к резонансным изгибным колебаниям, частоты которых некратны основной частоте. Для прямоугольного образца с размерами сторон $l_1$ и $l_2$ для граничных условий «опертые края» [6] собственные частоты $\omega_{p,q}$ колебаний и волновые числа $k_{p,q}$ могут быть рассчитаны согласно [26]:

$$k_{p,q}^2 = \pi^2 \left( \frac{p^2}{l_x^2} + \frac{q^2}{l_y^2} \right);$$

$$\omega_{p,q} = Bk^2 = \pi^2 B \left( \frac{p^2}{l_x^2} + \frac{q^2}{l_y^2} \right), \qquad (3)$$

где $p$ и $q$ определяют номера резонансных частот, причем целочисленные $p$ и $q$ соответствуют звуковым колебаниям. Только одно из этих чисел может быть равно нулю. Из (3) это условие означает, что только одна из двух поперечных осей ограничена, например, $q = 0$, если $l_y \to \infty$. В этом случае выражение для волнового числа $k_p$ имеет вид

$$k_p = \pi \frac{p}{l_x}; \quad \omega_p = Bk^2 = B \left( \frac{\pi p}{l_x} \right)^2. \qquad (4)$$

Когда обе поперечные оси ограничены и смещение не зависит от соответствующих координат, числа $p$ или $q$ также могут быть равны нулю.

Динамическое уравнение для изгибных деформаций $U$ пластины, колеблющейся под действием внешней движущей силы $F(t)$, имеет вид

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + B^2 \Delta^2 U = F(t).$$

Предполагая теперь, что вынуждающая сила является гармоничной с амплитудой $F_{\omega,p}$, выражение для амплитуды смещения $U_{\omega,p}$ можно получить согласно [27] как:

$$U_{\omega,p} = \frac{F_{\omega,p}}{2\pi\left(k_p^4 B^2 - \omega^2\right)}. \qquad (5)$$

**Эффект комплексного резонанса**

Уравнения вынужденных колебаний под воздействием внешней силы $F = F_{\omega,\mathbf{k}} \cdot e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}$ (где ω, *t*, *k*, *r* – частота, время, волновой вектор и радиус-вектор соответственно) с учетом затухания представим в виде

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial U}{\partial t} + B^2 \Delta^2 U = F_{\omega,\mathbf{k}} \cdot e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}, \qquad (6)$$

где γ – параметр затухания. Решение (6) ищем в виде

$$U = U_{\omega,\mathbf{k}} \cdot e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}.$$

Находим амплитуду гармоники смещения:

$$U_{\omega,k} = \frac{F_{\omega,k} U_{\omega,\mathbf{k}} \cdot e^{-i\omega t + i\mathbf{kr}}}{2\pi\left(k^4 B^2 + i\gamma_k \omega - \omega^2\right)}. \qquad (7)$$

Здесь и далее мы полагаем, что частота ω внешней силы комплексна:

$$\omega = \omega' + i\omega'',$$

где мнимая частота ω'' определяет экспоненциальное убывание вынуждающей силы $F(t)$.

Для режима одиночного колебания амплитудно-частотные зависимости $|U_{\omega,k}|(\omega')$ и $|U_{\omega,k}|(\omega'')$ имеют форму классических резонансных кривых. Амплитуда сдвига $|U_{\omega,k}|$ возрастает бесконечно в точке $(\omega_r, \omega'_r)$.

На рисунке 1, *a* фиксируем воображаемую частоту на значении «комплексного резонанса» $\omega''_r = -\gamma/2$ и варьируем реальную частоту вблизи значения $\omega'_r$:

$$\omega'_r = \sqrt{\omega_{p,q}^2 - \frac{\gamma^2}{4}}. \qquad (8)$$

На рисунке 1, *b* варьируем воображаемую частоту вблизи значения «комплексного резонанса» с фиксированным $\omega' = \omega'_r$.

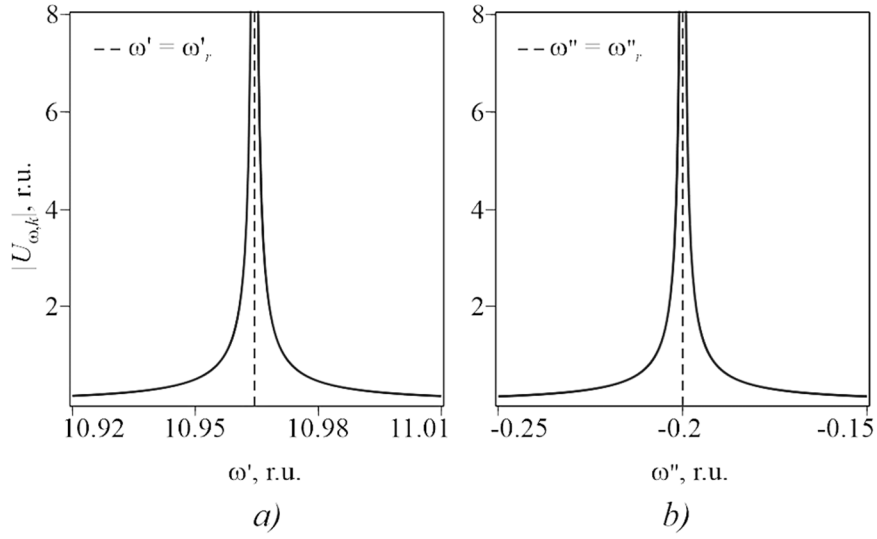



**Рис. 1.** Фрагмент амплитудно-частотной характеристики одиночного колебания при фиксированных значениях мнимой (*a*) и действительной (*b*) частоты

**Fig. 1.** Fragment of the amplitude-frequency characteristic of a single oscillation at fixed values of the imaginary (a) and real (b) frequencies

При возбуждении двух нормальных мод имеем

$$U_{\omega,p_1,q_1}+U_{\omega,p_2,q_2}=\frac{F_{\omega,p_1,q_1}}{2\pi\left(k_{p_1,q_1}^4B^2+i\gamma_{k1}\omega-\omega^2\right)}+$$

$$+\frac{F_{\omega,p_2,q_2}}{2\pi\left(k_{p_1,q_1}^4B^2+i\gamma_{k2}\omega-\omega^2\right)},$$

где $k$ находится из (3).

**Анализ модового состава колебания**

На рисунке 2 представлен фрагмент амплитудно-частотной характеристики $U_m(\omega', \omega'')$ для результирующего колебания двух нормальных колебаний равными частотами и различными коэффициентами затухания:

$$U_m=\left|U_{\omega,p_1,q_1,\gamma_1}+U_{\omega,p_2,q_2,\gamma_2}\right|,$$

$$p_1=p_2=2;\ q_1=q_2=3;$$

$$\gamma_1=2{,}5\cdot10^6\ \text{Гц},\ \gamma_2=5\cdot10^6\ \text{Гц};$$

$$F_{\omega,p_1,q_1}=F_{\omega,p_2,q_2}=1;$$

$$B=2\cdot10^5\ \text{см}^2/\text{с};\ l_x=0{,}3\ \text{см};\ l_y=0{,}9\ \text{см}.$$

Резонансные частоты отдельных колебаний, рассчитанные по формуле (8): $\omega'_{1r}=109{,}655$ кГц и $\omega'_{2r}=109{,}634$ кГц соответственно.

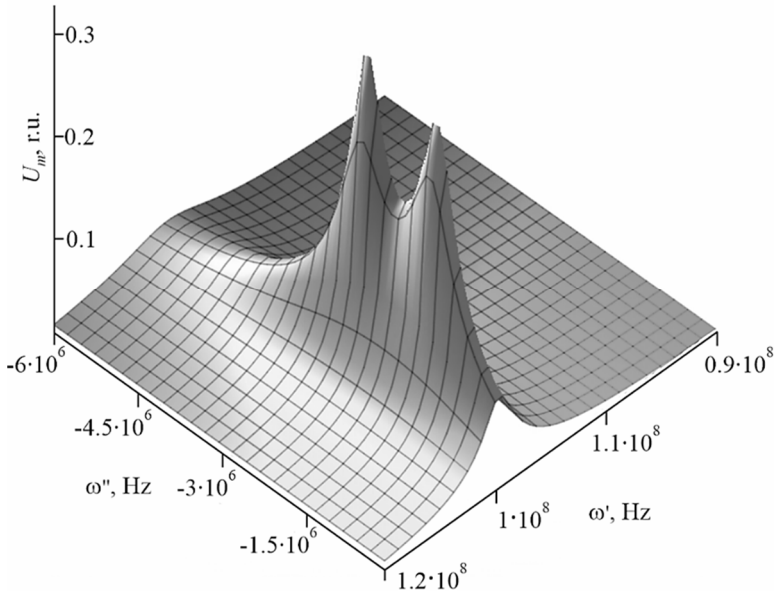



**Рис. 2.** Трёхмерный график амплитудно-частотной характеристики двух колебаний с одинаковыми частотами и разными коэффициентами затухания

**Fig. 2**. Three-dimensional graph of the amplitude-frequency response of two oscillations with the same frequencies and different damping coefficients

График, приведенный на рисунке 3, демонстрирует зависимость амплитуды результирующего колебания при фиксированном значении мнимой частоты ω'' = −1,5 кГц. Из графика мы не можем предположить существование второй колебательной моды из-за очень близких значений $\omega'_{1r}$ и $\omega'_{2r}$.

Из рисунка 4 видно, что комплексный спектр позволяет отличить две нормальные моды колебаний с одинаковыми частотами и разными коэффициентами затухания.

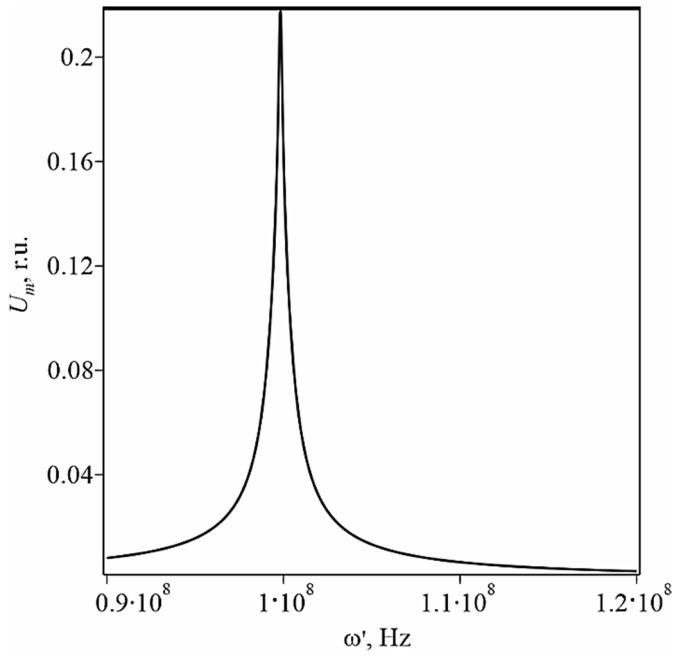



**Рис. 3.** Зависимость $U_m(\omega')$ при фиксированном значении мнимой частоты ω'' = −1,5 кГц

**Fig. 3.** Dependence of Um (ω') at a fixed value of the imaginary frequency ω'' = -1.5 kHz

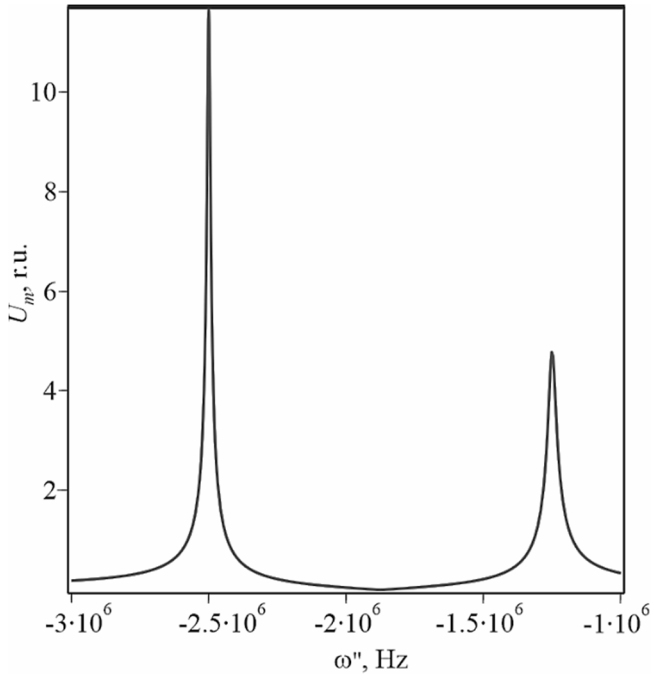



**Рис. 4.** Зависимость $U_m(\omega')$ при фиксированном значении мнимой частоты ω' = 109,64 кГц

**Fig. 4.** The dependence of Um (ω') at a fixed value of the imaginary frequency ω ' = 109.64 kHz

Формула (7) совпадает с выражением для диэлектрической проницаемости в [13], и все выводы этой работы можно распространить на акустику, в том числе ширина резонансной кривой по мнимой оси может быть уже, чем по действительной.

### Выводы

Таким образом, применение комплексного резонанса в акустике, как и в оптике, расширяет возможности спектроскопии, позволяет различить колебательные моды с одинаковыми действительными частями резонансных частот и отличающиеся их мнимыми частями. При этом мнимая составляющая спектра может быть более информативна, если ширина спектра будет уже, чем у действительной составляющей.

Данный метод может найти применение при исследовании нелинейного взаимодействия магнитных и акустических волн в пластинах, неразрушающем контроле ограниченных образцов, а также в сейсмологии.

## Список литературы

1. Юков Е. А. Спектроскопия // Физическая энциклопедия / гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. Т. 4. С. 625.

2. Handbook of vibrational spectroscopy / ed. by Chalmers J., Griffiths P. 5 volumes set. Wiley, 2002. 4000 p.

3. Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners / ed. by Jr. J. Workman, A. Springsteen. Academic Press, 1998. 539 p.

4. Skrabal P. M. Spectroscopy: An Interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to NMR. Zürich: Vdf Hochschulverlag AG an der ETH, 2012.

5. Smith B. C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. 2th ed. CRC press, 2011. 207 p.

6. Bernath P. F. Infrared fourier transform emission spectroscopy // Chemical Society Reviews. 1996. Vol. 25. No. 2. P. 111–115.

7. Викторов И. А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. М.: Наука, 1981. 287 с.

8. Ерофеев В. И., Кажаев В. В., Семерикова Н. П. Волны в стержнях. Дисперсия. Диссипация. Нелинейность. М.: Физматлит, 2002. 207 с.

9. Горелик Г. С. Колебания и волны. 2-е изд. М.: Физматлит, 1959. 572 с.

10. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия: Атомная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006. 416 с.

11. Спектроскопия оптического смещения и корреляции фотонов / под ред. А. Г. Камминса, Э. Пайка. М.: Мир, 1978. 584 с.

12. Бессонов Л. А. Теоретические основы электротехники. М.: Высшая школа, 1964. 750 с.

13. Розанов Н. Н. Комплексный резонанс и спектроскопия комплексных частот // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Т. 90, № 6. С. 473–477.

14. Розанов Н. Н. Комплексный резонанс при френелевском отражении импульсов излучения // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2010. Т. 138, № 4. С. 605–611.

15. Розанов Н. Н. Комплексный резонанс при периодической раскачке осциллятора // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112, № 6. С. 970–970.

16. Розанов Н. Н. Комплексный резонанс и релаксационные колебания в лазере // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108, № 4. С. 691–695.

17. Розанов Н. Н. Отклик многопроходных схем на излучение с комплексной частотой // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108, № 4. С. 674–676.

18. Розанов Н. Н. Отражение излучения от движущихся неоднородностей среды: режимы неоднородных волн и проблема неоднозначности допплеровских частотных сдвигов // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106, № 4. С. 680–684.

19. Лэмб Г. Динамическая теория звука. М.: Физматгиз, 1960. 372 с.

20. Голубев Е. В., Гуревич С. Ю., Петров Ю. В. К теории возбуждения волн Лэмба в металлах импульсным лазерным излучением // Акустический журнал. 2011. Т. 57, № 5. С. 600–606.

21. Кузьменко А. П., Жуков Е. А. Упругие колебания в пластинчатом образце ортоферрита иттрия, индуцированные движущейся доменной границей // Письма в журнал технической физики. 2006. Т. 32, № 1. С. 49–54.

22. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Dobromyslov M. B. Excitation of bending vibration by a moving domain wall in a plate of yttrium orthoferrite // Journal of magnetism and magnetic materials. 2006. Vol. 302, No. 2. P. 436–438. DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.10.002

23. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Dobromyslov M. B. Magnetoelastic resonant phenomena at the motion of the domain wall in weak ferromagnets // Journal of magnetism and magnetic materials. 2007. Vol. 310, No. 2. P. 1610–1612. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006. 10.633

24. Нелинейные магнитоакустические взаимодействия в слабых ферромагнетиках / Е. А. Жуков, В. И. Жукова, А. П. Кузьменко, Ю. И. Щербаков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010. Т. 74, № 10. С. 1426–1428.

25. Petrov V. M., Srinivasan G. Theory of domain wall motion mediated magnetoelectric effects in a multiferroic composite // Physical Review B. 2014. Vol. 90, No. 14. P. 144411.

26. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1965. 204 с.

## References

1. Yukov E. A. Spektroskopiya [Spectroscopy]. Fisicheskaya entsiklopediya [Physical Encyclopedia]; ed. by A. M. Prohorov. Moscow, Bol'shaya Rossiiskaya entsiklopediya , 1994, vol. 4, p. 625.

2. Handbook of Vibrational Spectroscopy; ed. by J. Chalmers, P. Griffiths. 5 vol. set. Wiley, 2002. 4000 p.

3. Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners; ed. by Jr. J. Workman, A. Springsteen. Academic Press, 1998. 539 p.

4. Skrabal P. M. Spectroscopy: An Interdisciplinary Integral Description of Spectroscopy from UV to NMR. Zürich, Vdf Hochschulverlag AG an der ETH, 2012.

5. Smith B. C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. 2th ed. CRC press, 2011. 207 p.

6. Bernath P. F. Infrared fourier transform emission spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 1996, vol. 25, no. 2, pp. 111–115.

7. Viktorov I. A. Zvukovye poverkhnostnye volny v tverdykh telakh [Sound superficial waves in solid bodies]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 287 p.

8. Erofeyev V. I., Kazhayev V. V., Semerikova N. P. Volny v sterzhnyakh. Dispersiya. Dissipatsiya. Nelineinost' [Waves in cores. Dispersion. Dissipation. Nonlinearity]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002. 207 p.

9. Gorelik G. S. Kolebaniya i volny [Fluctuations and waves]. 2th ed. Moscow, Fizmatlit Publ., 1959. 572 p.

10. Elyashevich M. A. Spectroscopy of optical mixing and correlation of photons [Atomic and molecular spectroscopy]. Moscow, KomKniga Publ., 2006. 416 p.

11. Spectroscopy of optical mixing and correlation of photons; ed. by G. Cummings, E. Pike. Moscow, Mir Publ., 1978. 584 p.

12. Bessonov L. A. Teoreticheskie osnovy elektrotekhniki [Theoretical Foundations of Electrical Engineering]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1996. 750 p.

13. Rosanov N. N. Kompleksnyi rezonans i spektroskopiya kompleksnykh chastot [Complex resonance and complex-frequency spectroscopy]. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = JETP Letters*, 2009, vol. 90, no. 6, p. 428.

14. Rosanov N. N. Kompleksnyi rezonans pri frenelevskom otrazhenii impul'sov izlucheniya [Complex resonance in Fresnel reflection of radiation pulses]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2010, vol. 111, no. 4, pp. 534–540.

15. Rosanov N. N. Kompleksnyi rezonans pri periodicheskoi raskachke ostsillyatora [Complex resonance at periodic excitation of an oscillator]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 2012, vol. 112, no. 6, pp. 898–901.

16. Rosanov N. N. Kompleksnyi rezonans i relaksatsionnye kolebaniya v lazere [Complex resonance and relaxation oscillations in a laser]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 2010, vol. 108, no. 4, pp. 651–655.

17. Rosanov N. N. Otklik mnogoprokhodnykh skhem na izluchenie s kompleksnoi chastotoi [Response of multipass schemes to radiation with complex frequency]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 2010, vol. 108, no. 4, pp. 634–636.

18. Rosanov N. N. Otrazhenie izlucheniya ot dvizhushchikhsya neodnorodnostei sredy: rezhimy neodnorodnykh voln i problema neodnoznachnosti dopplerovskikh chastotnykh sdvigov [Reflection of radiation from moving inhomogeneities of a medium: Inhomogeneous wave regimes and the ambiguity problem of doppler frequency shifts]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 2009, vol. 106, no. 4, pp. 609–613.

19. Lamb H. Dinamicheskaya teoriya zvuka [The dynamical theory of sound]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1960. 372 p.

20. Petrov Y. V., Gurevich S. Y., Golubev E. V. K teorii vozbuzhdeniya voln Lemba v metallakh impul'snym lazernym izlucheniem [Experimental determination of parameters of laser-generated lamb waves]. *Akusticheskii zhurnal = Russian Journal of Nondestructive Testing,* 2010, vol. 46, no. 3, pp. 185–188.

21. Kuzs'menko A. P., Zhukov E. A. Uprugie kolebaniya v plastinchatom obraztse ortoferrita ittriya, indutsirovannye dvizhushcheisya domennoi granitsei [Elastic oscillations induced by a moving domain wall in yttrium orthoferrite plate]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical physics letters*, 2006, vol. 32, no. 1, pp. 25–27.

22. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Dobromyslov M. B. Excitation of bending vibration by a moving domain wall in a plate of yttrium orthoferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2006, vol. 302, no. 2, pp. 436–438. doi: 10.1016/j.jmmm.2005.10.002

23. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Dobromyslov M. B. Magneto-elastic resonant phenomena at the motion of the domain wall in weak ferromagnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2007, vol. 310, no. 2, pp. 1610–1612. doi: 10.1016/j.jmmm. 2006.10.633

24. Zhukov E. A., Zhukova V. I., Kuz'menko A. P., Scherbakov Y. I. Nelineinye magnitoakusticheskie vzaimodeistviya v slabykh ferromagnetikakh [Nonlinear magnetoacoustic interactions in weak ferromagnets]. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010, vol. 74, no. 10, pp. 1364–1366.

25. Petrov V. M., Srinivasan G. Theory of domain wall motion mediated magnetoelectric effects in a multiferroic composite. *Physical Review B*., 2014, vol. 90, no. 14, p. 144411.

26. Landau L. D., Lifshits E. M. Teoriya uprugosti [Theory of elasticity]. 2th ed. Moscow, Nauka Publ., 1965. 204 p.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Жуков Евгений Александрович**, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры автоматизации и системотехники, ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», г. Хабаровск, Российская Федерация,
e-mail: e_a_zhukov@mail.ru
ORCID – 0000-0002-5196-565X

**Evgenii A. Zhukov**, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Automation and Circuit Design, Pacific State University, Khabarovsk, Russian Federation,
e-mail: e_a_zhukov@mail.ru
ORCID – 0000-0002-5196-565X

**Адамова Мария Евгеньевна**, старший преподаватель кафедры физики, ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», г. Хабаровск, Российская Федерация,
e-mail: admaria@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-2292-6176

**Mariya E. Adamova**, Senior Lecturer of the Department of Physics, Pacific State University, Khabarovsk, Russian Federation,
e-mail: admaria@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-2292-6176

**Жукова Валентина Ивановна**, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры высшей математики, ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», г. Хабаровск, Российская Федерация,
e-mail: v-i-zhukova@yandex.ru

**Valentina I. Zhukova**, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Higher Mathematics, Eastern State University of Railway Transport, Khabarovsk, Russian Federation,
e-mail: ak13636@mail.ru

**Александр Павлович Кузьменко**, доктор физико-математических наук, профессор, Региональный центр нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университе», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: apk3527@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7089-0692

**Aleksandr P. Kuz'menko**, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Head of Regional Center for Nanotechnologies, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: apk3527@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7089-0692

**Оригинальная статья / Original article**

УДК 538.951

# Динамика немагнитных жидких и газообразных включений в магнитной жидкости в магнитном поле кольцевого магнита

**П. А. Ряполов [1] ✉, Е. А. Соколов [1]**

[1] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: r-piter@yandex.ru

Резюме

***Цель.*** *Изучить динамику немагнитных газовых пузырьков и капель в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле.*

***Методы.*** *Эксперименты проведены на установках, разработанных на основе известных методов и оборудования для магнитных измерений и изготовленных самостоятельно. В качестве измерительных систем использованы современные цифровые скоростные системы видеофиксации изображения с высоким разрешением. Исследуются образцы магнетитовой магнитной жидкости с олеиновой кислотой в роли ПАВ и керосином в качестве жидкости-носителя.*

***Результаты.*** *Экспериментально рассмотрено два варианта исследования левитирующего немагнитного объема в магнитной жидкости: при бесконтактном манипулировании в измерительной ячейке с магнитной жидкостью с помощью неоднородного магнитного поля, создаваемого кольцевым постоянным магнитом, в результате чего от него отделялись и всплывали немагнитные капли или газовые пузырьки, а также при инжекции немагнитной фазы шприцевым насосом через капилляр, конец которого располагался в «области магнитного вакуума» неоднородного магнитного поля.*

***Заключение.*** *В рамках теоретической интерпретации показано, что определяющую роль в формировании левитирующего немагнитного объема играют конфигурация неоднородного магнитного поля и свойства магнитожидкостной системы. Экспериментально продемонстрировано, что размеры немагнитных включений, всплывающих в магнитожидкостной системе в неоднородном магнитном поле, не зависят от расхода и гидростатического давления, при этом возможно управление размерами немагнитных жидких и газообразных включений с помощью изменения параметров магнитных жидкостей и магнитного поля, что может найти применение в качестве микродозаторов или газовых счетчиков в микрофлюидных системах.*

***Ключевые слова:*** *магнитная жидкость; немагнитные включения; динамика; пузырьки; капли.*

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

***Финансирование:*** *Публикация подготовлена в рамках выполнения государственного задания на 2020 г. (номер 0851-2020-0035).*

***Для цитирования:*** Ряполов П. А., Соколов Е. А. Динамика немагнитных жидких и газообразных включений в магнитной жидкости в магнитном поле кольцевого магнита // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 102–113.

*Поступила в редакцию 30.12.2020* *Подписана в печать 27.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

© Ряполов П. А., Соколов Е. А., 2021

# Dynamics of Nonmagnetic Liquid and Gaseous Inclusions in a magnetic Fluidin the Magnetic Field of a Ring Magnet

**Petr A. Ryapolov [1] ✉, Evgeny A. Sokolov [1]**

[1] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: r-piter@yandex.ru

Abstract

***Purpose.*** *The aim of the work is to study the dynamics of non-magnetic gas bubbles and droplets in a magnetic liquid in an inhomogeneous magnetic field*

***Methods****. The experiments were carried out on installations developed on the basis of known methods and equipment for magnetic measurements and manufactured independently). Modern digital high-speed video recording systems with high resolution are used as measuring systems. Samples of magnetite magnetic fluid, oleic acid as a surfactant, and kerosene as a carrier fluid are studied.*

***Results.*** *Two options for studying a levitating nonmagnetic volume in a magnetic fluid are experimentally considered: with contactless manipulation in a measuring cell with a magnetic fluid using an inhomogeneous magnetic field created by an annular permanent magnet, as a result of which nonmagnetic drops or gas bubbles separated from it and floated up, as well as during injection non-magnetic phase with a syringe pump through a capillary, the end of which was located in the "magnetic vacuum region" of a non-uniform magnetic field.*

***Conclusion.*** *Within the framework of the theoretical interpretation, it is shown that the configuration of the inhomogeneous magnetic field and the properties of the magnetofluid system play a decisive role in the formation of a levitating nonmagnetic volume. It has been experimentally demonstrated that the sizes of non-magnetic inclusions floating up in a magnetic-fluid system in an inhomogeneous magnetic field do not depend on the flow rate and hydrostatic pressure, while it is possible to control the size of non-magnetic liquid and gaseous inclusions by changing the parameters of magnetic fluids and the magnetic field, which can be used in as micro-batchers or gas meters in microfluidic systems.*

***Keywords:*** *magneticfluid; non-magneticinclusions; dynamics; bubbles; drops.*

***Conflict of interest:*** *The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

***Financing:*** *The publication was preparedaspart of the statet askfor 2020. (number 0851-2020-0035)*

***For citation:*** Ryapolov P. A., Sokolov E. A.· Dynamics of Nonmagnetic Liquid and Gaseous Inclusions in a magnetic Fluidin the Magnetic Field of a Ring Magnet. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(1): 102–113. (In Russ.)

*Received 30.12.2020* *Accepted 27.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

Исследования динамики газовых включений: полостей и пузырьков в МЖ – представляют научный интерес в связи с открывающейся возможностью управления процессами массопереноса с помощью управляемого внешнего МП. Существует проблема визуализации поведения немагнитной жидкой и газовой фазы, потому что МЖ непрозрачные. В предыдущих работах для визуализации поведения МЖ использовали рентгенов-

ские лучи [1; 2], ультразвуковую дефектоскопию [3], инфракрасное излучение [4]. В то же время возмущение МП, вызываемое движением и пульсацией немагнитного пузырька, может быть зафиксировано с помощью измерительной катушки, окружающей сосуд с намагниченной МЖ. Полученные данные могут быть использованы для исследования динамики немагнитных включений.

Наиболее популярными методами теоретического и компьютерного моделирования формы газовых пузырьков в МЖ, в том числе и во внешних неоднородных МП, являются: использование числовых алгоритмов для решения уравнений Максвелла, уравнения Юнга – Лапласа и уравнений Навье – Стокса [4–8], различные модификации метода (volume of fluid (VOF)) [9–11], моделирование на основе решетки Больцмана (lattice Boltzmann (LB)) [12–14].

Несмотря на значительное количество работ, посвященных динамике магнитожидкостных систем, содержащих газовые и жидкие немагнитные включения, в большинстве из них рассматривается воздействие либо однородных магнитных полей, либо неоднородных магнитных полей простой конфигурации. В настоящее время отсутствуют работы, в которых рассматриваются магнитожидкостные системы в условиях воздействия неоднородных магнитных полей особой конфигурации, содержащих ОМВ, в которой наблюдается магнитная левитация. Это объясняется сложностью эксперимента (МЖ оптически непрозрачны). Непосредственное наблюдение динамики немагнитных включений в магнитожидкостных системах возможно только в тонких оптических прозрачных каналах или измерительных ячейках с использованием систем скоростной видеофиксации.

## Материалы и методы

Блок-схема экспериментальной установки по визуализации динамики немагнитных включений в магнитожидкостной системе при воздействии неоднородного МП, создаваемого КПМ, представлена на рисунке 1.

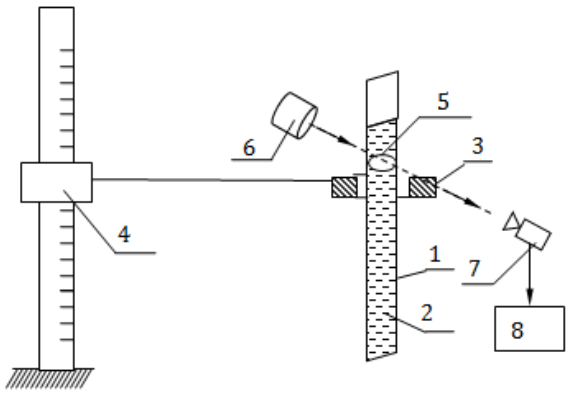



**Рис. 1.** Блок-схема экспериментальной установки по визуализации захвата немагнитных капель в МЖ

**Fig. 1.** Block diagram of an experimental setup for visualizing the capture of non-magnetic droplets in an MF

Вертикально установленный с помощью системы немагнитных креплений плоский стеклянный канал 1, конструкция которого подробно представлена на рисунке 1, заполняется с помощью шприца с немагнитной иглой об-

разцом МЖ 2. В качестве источника неоднородного МП используется КПМ 3, установленный соосно оси канала. Для перемещения магнита со скоростью 0,05–45 мм/с используется мехатронная система 4, изготовленная самостоятельно. При заливке образца МЖ КПМ располагается ниже дна плоского канала. В результате воздействия неоднородного МП при подъеме КПМ происходит образование газовой полости 5. В качестве источника света применен светодиодный управляемый осветитель 6, изготовленный самостоятельно. Фиксация динамики немагнитных газовых включений осуществляется в проходящем свете с помощью высокоскоростной камеры 7 (Nikon 1), подключенной к компьютеру 8.

Для обработки полученных видео- и фотоизображений в программной среде National Instrumets Lab View разработан комплекс программ для управления экспериментальной установкой, обработки данных видеофиксации на основе алгоритмов машинного зрения, исследования динамики немагнитных включений в МЖ, а также поведения межфазной границы газ – МЖ в магнитожидкостных системах.

В экспериментальных исследованиях, приведенных в работе [15], придавливание немагнитного включения осуществлялось с помощью механического перемещения источника МП, а именно КПМ, в результате чего от основного объема отделялись и всплывали немагнитные пузырьки или капли. Более распространённым методом исследования динамики газожидкостных систем является метод подачи воздуха в МЖ через капилляр [16; 17].

Блок-схема модернизированной экспериментальной установки представлена на рисунке 2. Элементы 1–9 аналогичны установке, представленной на рисунке 1, в отличие от которой в дно плоского канала 1 вклеен капилляр, выходное отверстие которого находится в ОМВ неоднородного МП, создаваемого КПМ 3.

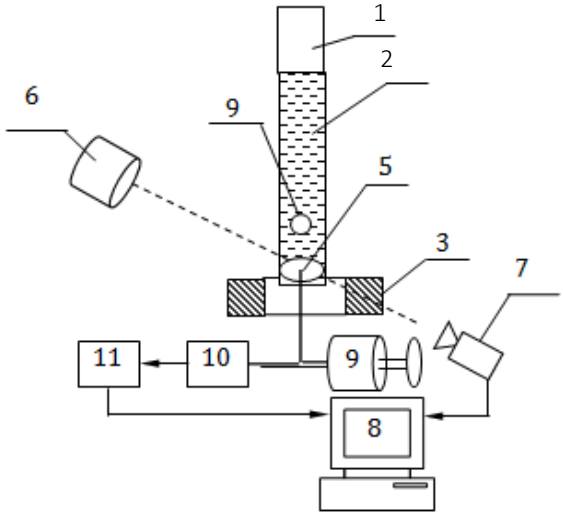



**Рис. 2.** Блок-схема экспериментальной установки для исследования немагнитных включений в МЖ в неоднородном МП, создаваемом КПМ

**Fig. 2.** Block diagram of an experimental setup for studying non-magnetic inclusions in an MF in an inhomogeneous MF ring magnet

В результате чего в ОМВ образуется левитирующий объем немагнитного включения 5, от которого отделяются и всплывают немагнитные включения. К другому концу капилляра с помощью

системы трубок подключается шприцевой насос 9, изготовленный самостоятельно. Давление воздуха или жидкости контролируется с помощью датчика давления 10 (MPX5050DP), соединенного с цифровым вольтметром 11 (В7-78/1), показания которого передаются на компьютер 8. Подача немагнитных жидких или газовых включений осуществлялась через капилляр с помощью шприцевого насоса в ОМВ неоднородного МП, создаваемого КПМ.

Исследования проводились на магнетитовой МЖ с олеиновой кислотой в роли ПАВ и керосином ТС-1 в качестве жидкости-носителя. Физические параметры образцов представлены в таблице.

**Таблица.** Физические свойства образцов МЖ

**Table.** Physical properties of MF samples

| Образец / Sample | ρ, кг/м$^3$ / ρ, kg/m$^3$ | $M_s$, кА/м / $M_s$, kA/m | φ, % / φ, % | η, сП / η, cP |
|---|---|---|---|---|
| МЖ1 | 985,0 | 21,3 | 4,90 | 2,45 |
| МЖ2 | 900,0 | 12,5 | 2,89 | 2,1 |
| МЖ3 | 952 | 12,9 | 3,93 | 2,45 |
| МЖ4 | 870 | 9,2 | 2,08 | 1,8 |

## Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 показаны результаты фотофиксации динамики межфазной границы немагнитная жидкость – МЖ, полученные во время захвата первой капли немагнитной жидкости в ОМВ неоднородного МП, создаваемого КПМ. Данные представлены с результатами моделирования топологии неоднородного магнитного поля. На кадре 1 показан момент перехода межфазной границы через максимум напряженности МП, после которого градиент МП меняет свой знак и происходит захват немагнитной капли с поверхности МЖ (кадр 2), свободная поверхность при этом возвращается в точку максимума напря-женности МП. В дальнейшем межфазная граница захваченной в МЖ капли немагнитной жидкости встраивается вдоль изолиний напряженности МП (кадр 3).

Результаты эксперимента, проведенного на установке, схема которой показана на рисунке 2, представлены на рисунке 4, на котором показана геометрия задачи, данные видеофиксации межфазной границы немагнитная жидкость – МЖ, а также распределение изолиний модуля напряженности МП. Рассматривались этапы эволюции поверхности объема немагнитной жидкости, левитирующей в МЖ, при отрыве капли от нее.

За время t = 0 с принят момент отрыва капли.

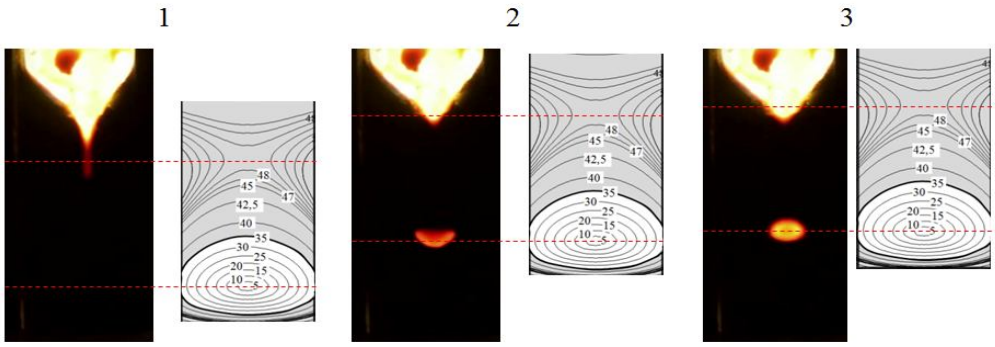



**Рис. 3.** Динамика межфазной границы при захвате немагнитной капли с поверхности МЖ в сравнении с результатами моделирования магнитного поля

**Fig. 3.** Dynamics of the interfaceduringthecaptureof a non magnetic drop let from the MF surface incomparison with the results of magnetic field simulation

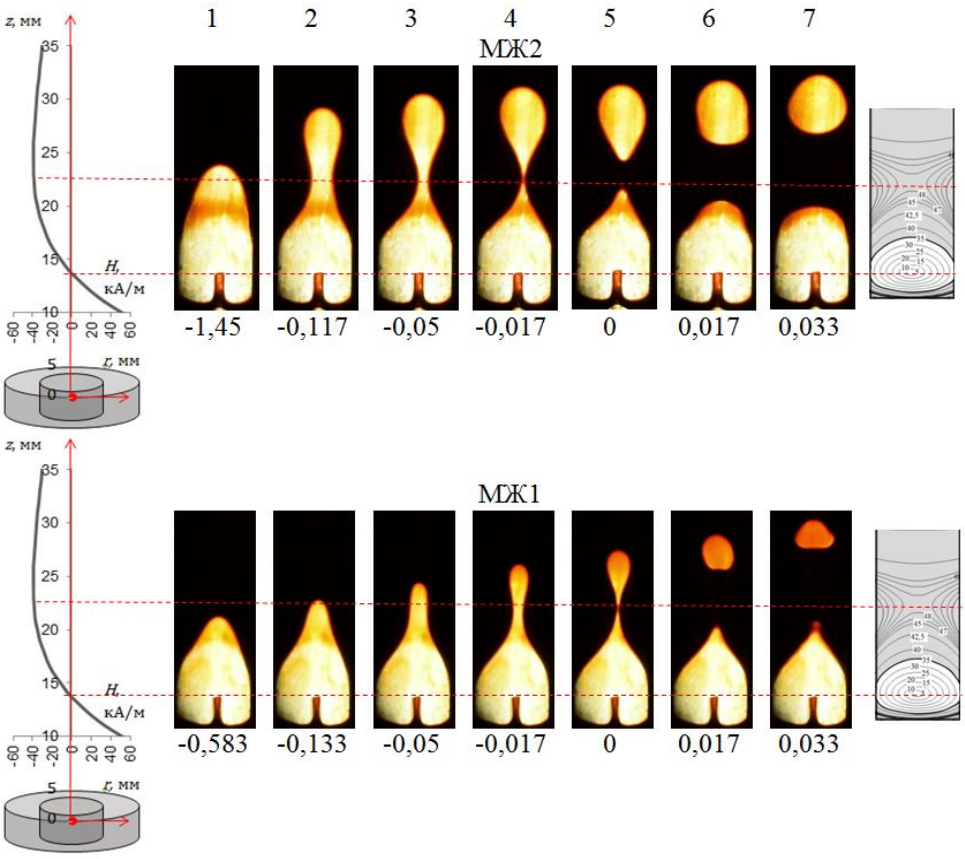



**Рис. 4.** Отрыв немагнитной капли в МЖ в неоднородном магнитном поле кольцевого магнита

**Fig. 4.** Detachmentof a non magnetic drop letinan MF inaninhomogeneous magnetic field of a ring magnet

Форма левитирующего немагнитного объема до деформации (1 кадр) повторяет контуры изолинии модуля напряженности МП [18]. Когда межфазная граница воздух – МЖ достигает максимального значения напряженности МП (изолиния 48,1 кА/м), то при дальнейшей подаче немагнитной жидкости

через капилляр верхняя часть немагнитного объема попадает в область, в которой градиент неоднородного МП меняет знак, поле начинает убывать, пондеромоторная сила меняет направление. Происходит вытягивание немагнитного включения по оси КПМ и увеличение объема жидкости в верхней его части (2–3 кадр), наблюдается истончение шейки капли (кадры 4). В момент, представленный на кадре 5, происходит отрыв.

При дальнейшем всплытии капля воды совершает колебания, аналогичные результатам моделирования динамики немагнитных включений в МЖ, полученных с помощью математического моделирования на основе решетки Больцмана (lattice Boltzmann, LB) [19–21].

Распределение оторвавшихся капель по размерам представлено на рисунке 5.

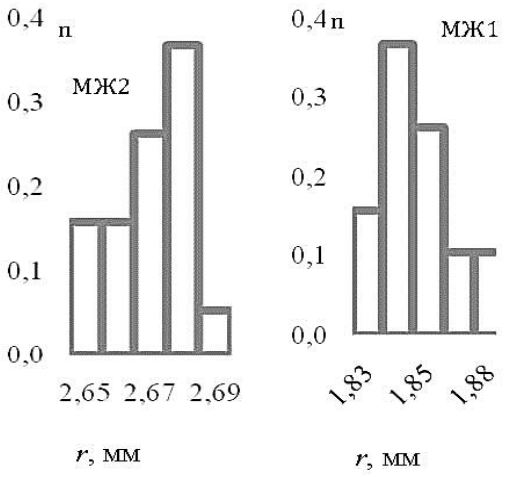



**Рис. 5.** Гистограммы распределения отрывающихся капель немагнитной жидкости по размерам

**Fig. 5.** Size distribution histograms of detached non-magnetic liquid droplets

Из гистограмм видно, что дисперсия распределения незначительна и наиболее вероятный размер пузырьков одинаков и составляет 2,68 мм для МЖ2 и 1,84 мм для МЖ1. Эти данные подтверждаются измерениями, полученными на основании смещения поршня шприцевого насоса, определяемого с микронной точностью, умноженного на площадь сечения калиброванного шприца.

На установке, представленной на рисунке 2, помимо эксперимента на немагнитной жидкости, исследовалась и динамика газовых включений. Эксперимент проводился для образцов МЖ3, МЖ4 в столбике МЖ высотой 25, 50, 75 мм и скорости подачи газа 10,7, 21,5 и 43,0 мм$^3$/с. На рисунке 6 представлены зависимости радиуса газового пузырька от расхода газа для образцов, полученные по данным перемещения шприца.

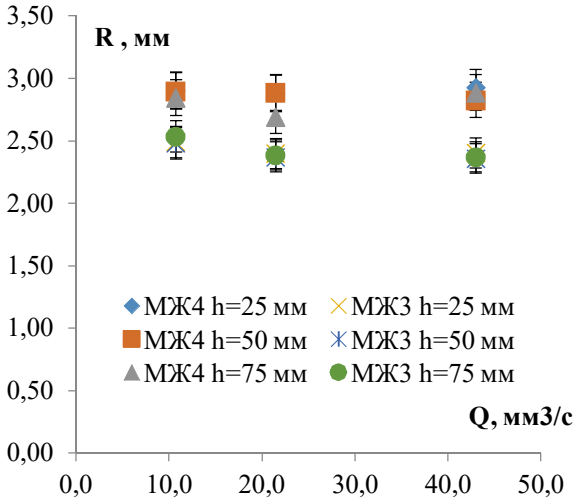



**Рис. 6.** Зависимости радиуса газовых пузырьков, всплывающих в образцах МЖ3 и МЖ4, от расхода газа, полученные для различных высот столбика МЖ

**Fig. 6.** Dependences of the radius of gas bubbles floating up in the MF3 and MF4 samples on

the gas flow rate obtained for different heights of the MF column

Из представленных данных видно, что в поставленном эксперименте значения размера газового пузырька, отрывающегося от воздушной полости в образце МЖ4 (ромбы, квадраты и треугольники) и МЖ3 (кресты, звездочки и круги), не зависят от высоты столбика МЖ и расхода газа.

Ранее факта стабилизации размера отрывающихся в магнитной жидкости пузырьков в зависимости от расхода газа и гидростатического давления не наблюдалось. Например, в работе [17] методом видеофиксации рассмотрен процесс отрыва газового пузырька в магнитном поле, создаваемом соленоидом, отмечается сильная зависимость его размера от расхода газа и высоты столба жидкости, что осложняет использование предлагаемого решения для управляемой дозировки немагнитных включений. Предложенная постановка эксперимента за счет того, что отрыв пузырьков происходит от воздушной полости, удерживаемой в области MagLev неоднородного МП, создаваемого КПМ, которая выступает газовым ресивером-стабилиза-тором, лишена данных недостатков. Это позволяет говорить о возможности использования подобных систем в качестве миниатюрных счетчиков и дозаторов газа, в которых с помощью параметров внешнего магнитного поля и свойств магнитожидкостной системы можно управлять размерами немагнитных жидких и газообразных включений.

## Выводы

Исследована динамика процесса захвата немагнитных капель с открытой поверхности МЖ и последующее удержание их внутри МЖ в неоднородном МП, создаваемом КПМ. Детально рассмотрен механизм отрыва немагнитной капли от основного объема в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле. Показано, что определяющую роль в формировании газовой полости играют конфигурация неоднородного МП и свойства магнитожидкостной системы. Экспериментально продемонстрировано, что размеры немагнитных включений, всплывающих в магнитожидкостной системе в неоднородном магнитном поле, не зависят от расхода и гидростатического давления. Возможность управления размерами немагнитных жидких и газообразных включений с помощью изменения параметров МЖ и магнитного поля может найти применение в качестве микродозаторов или газовых счетчиков в микрофлюидных системах.

## Список литературы

1. Visual observation of the effect of magnetic field on moving air and vapor bubbles in a magnetic fluid / K. Nakatsuka, B. Jeyadevan, Y. Akagami, T. Torigoea, S. Asari // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 201, No. 1-3. P. 256–259.

2. Numerical, experimental, and theoretical investigation of bubble aggregation and deformation in magnetic fluids / W. K. Lee, R. Scardovelli, A. D. Trubatch, P. Yecko // Physical Review E. 2010. Vol. 82, No. 1. P. 016302.

3. Kuwahara T., De Vuyst F., Yamaguchi H. Bubble velocity measurement using magnetic fluid and electromagnetic induction // Physics of Fluids. 2009. Vol. 21, No. 9. P. 097101.

4. Malvar S., Gontijo R. G., Cunha F. R. Nonlinear motion of an oscillating bubble immersed in a magnetic fluid // Journal of Engineering Mathematics. 2018. Vol. 108, No. 1. P. 143–170.

5. Ueno K., Nishita T., Kamiyama S. Numerical simulation of deformed single bubbles rising in magnetic fluid // Journal of magnetism and magnetic materials. 1999. Vol. 201, No. 1-3. P. 281–284.

6. Tatulchenkov A., Cebers A. Shapes of a gas bubble rising in the vertical Hele–Shaw cell with magnetic liquid // Journal of magnetism and magnetic materials. 2005. Vol. 289. P. 373–375.

7. Yamasaki H., Yamaguchi H. Numerical simulation of bubble deformation in magnetic fluids by finite volume method// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 431. P. 164–168.

8. Ki K. Level set method for two-phase incompressible flows under magnetic fields // Computer Physics Communications. 2010. Vol. 181, No. 6. P. 999–1007.

9. Modeling bubbles and droplets in magnetic fluids / M. S. Korlie,A. Mukherjee, B. G. Nita, J. G. Stevens, A. D. Trubatch, P. Yecko // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. Vol. 20, No. 20. P. 204143.

10. Influence of vertical static magnetic field on behavior of rising single bubble in a conductive fluid / X. НюTian, W.Y. Shi, T. Tang, L. Feng // ISIJ International. 2016. Vol. 56, No. 2. P. 195–204.

11. Dizaji A. S., Mohammadpourfard M., Aminfar H. A numerical simulation of the water vapor bubble rising in ferrofluid by volume of fluid model in the presence of a magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 449. P. 185–196.

12. Hu Y., Li D., Niu X. Phase-field-based lattice Boltzmann model for multiphase ferrofluid flows // Physical Review E. 2018. Vol. 98, No. 3. P. 033301.

13. SofoneaV., Früh W.-G., Cristea A. Lattice Boltzmann model for the simulation of interfacial phenomena in magnetic fluids // Journal of magnetism and magnetic materials. 2002. Vol. 252. P. 144–146.

14. A numerical investigation of dynamics of bubbly flow in a ferrofluid by a self-correcting procedure-based lattice Boltzmann flux solver / Y. Li, X. D. Niu, A. Khan, D. C. Li, H. Yamaguchi // Physics of Fluids. 2019. Vol. 31, No. 8. P. 082107.

15. Поведение капель воды в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле кольцевого магнита / П. А. Ряполов, Е. А. Соколов, И. А. Шабанова, А. О. Васильева, Д. А. Калюжная, А. В. Кузько // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 3. С. 45–57.

16. Bashtovoi V., Kovalev M., Reks A. Instabilities of bubbles and droplets flows in magnetic fluids // Journal of magnetism and magnetic materials. 2005. Vol. 289. P. 350–352.

17. Dynamic behavior of gas bubble detached from single orifice in magnetic fluid / H. Yamasaki, T. Kishimotob, T. Tazawa, H. Yamaguchi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 501. P. 166446.

18. The behaviour of gas inclusions in a magnetic fluid in a non-uniform magnetic field / P. A. Ryapolov, V. M. Polunin, E. B. Postnikov, V. G. Bashtovoi, A. G. Reks, E. A. Sokolov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 497. P. 165925.

19. Modeling bubbles and droplets in magnetic fluids / M. S. Korlie, A. Mukherjee, B. G. Nita, J. G. Stevens, A. D. Trubatch, P. Yecko // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. Vol. 20, No. 20. P. 204143.

20. Influence of vertical static magnetic field on behavior of rising single bubble in a conductive fluid / X. НюTian, W.Y. Shi, T. Tang, L. Feng // ISIJ International. 2016. Vol. 56, No. 2. P. 195–204.

21. Dynamic study of ferrodroplet and bubbles merging in ferrofluid by a simplified multiphase lattice Boltzmann method / A. Khan, X. D. Niu, Q. Z. Li, Y. Li, D. Li, H. Yamasaki // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 495. P. 165869.

## References

1. Nakatsuka K., Jeyadevan B., Akagami Y., Torigoea T., Asari S. Visual observation of the effect of magnetic field on moving air and vapor bubbles in a magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,1999, vol. 201, no. 1-3, pp. 256–259.

2. Lee W. K., Scardovelli R., Trubatch A. D., Yecko P. Numerical, experimental, and theoretical investigation of bubble aggregation and deformation in magnetic fluids. *Physical Review E*, 2010, vol. 82, no. 1, pp. 016302.

3. Kuwahara T., De Vuyst F., Yamaguchi H. Bubble velocity measurement using magnetic fluid and electromagnetic induction. *Physics of Fluids*, 2009, vol. 21, no. 9, pp. 097101.

4. Malvar S., Gontijo R. G., Cunha F. R. Nonlinear motion of an oscillating bubble immersed in a magnetic fluid. *Journal of Engineering Mathematics*, 2018, vol. 108, no. 1, pp. 143–170.

5. Ueno K., Nishita T., Kamiyama S. Numerical simulation of deformed single bubbles rising in magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 201, no. 1-3, pp. 281–284.

6. Tatulchenkov A., Cebers A. Shapes of a gas bubble rising in the vertical Hele–Shaw cell with magnetic liquid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, vol. 289, pp. 373–375.

7. Yamasaki H., Yamaguchi H. Numerical simulation of bubble deformation in magnetic fluids by finite volume method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 431, pp. 164–168.

8. Ki K. Level set method for two-phase incompressible flows under magnetic fields. *Computer Physics Communications*, 2010, vol. 181, no. 6, pp. 999–1007.

9. Korlie M., Mukherjee S. A., Nita B. G., Stevens J. G., Trubatch A. D., Yecko P. Modeling bubbles and droplets in magnetic fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no. 20, pp. 204143.

10. Tian X. H., Shi W. Y., Tang T., Feng L. Influence of vertical static magnetic field on behavior of rising single bubble in a conductive fluid. *ISIJ International*, 2016, vol. 56, no. 2, pp. 195–204.

11. Dizaji A. S., Mohammadpourfard M., Aminfar H. A numerical simulation of the water vapor bubble rising in ferrofluid by volume of fluid model in the presence of a magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, vol. 449, pp. 185–196.

12. Hu Y., Li D., Niu X. Phase-field-based lattice Boltzmann model for multiphase ferrofluid flows. *Physical Review E*, 2018, vol. 98, no. 3, pp. 033301.

13. Sofonea V., Früh W.-G., Cristea A. Lattice Boltzmann model for the simulation of interfacial phenomena in magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 252, pp. 144–146.

14. Li Y., Niu X. D., Khan A., Li D. C., Yamaguchi H. A numerical investigation of dynamics of bubbly flow in a ferrofluid by a self-correcting procedure-based lattice Boltzmann flux solver. *Physics of Fluids*, 2019, vol. 31, no. 8, pp. 082107.

15. Ryapolov P. A., Sokolov E. A., Shabanova I. A., Vasilyeva A. O., Kalyuzhnaya D. A., Kuzko A. V. Povedenie kapel' vody v magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom magnitnom pole kol'tsevogo magnita [Behavior of water drops in a magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field of a ring magnet]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies,* 2020, vol. 10, no. 3, pp. 45–57.

16. Bashtovoi V., Kovalev M., Reks A. Instabilities of bubbles and droplets flows in magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, Vol. 289, pp. 350–352.

17. Yamasaki H., Kishimotob T., Tazawa T., Yamaguchi H. Dynamic behavior of gas bubble detached from single orifice in magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 501, pp. 166446.

18. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Postnikov E. B., Bashtovoi V. G., Reks A. G., Sokolov E. A. The Behaviour of Gas Inclusions in a Magnetic Fluid in a Non-Uniform Magnetic Field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 497, pp. 165925.

19. Korlie M. S., Mukherjee A., Nita B. G., Stevens J. G., Trubatch A. D., Yecko P. Modeling bubbles and droplets in magnetic fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no. 20, pp. 204143.

20. Tian X. H., Shi W. Y., Tang T., Feng L. Influence of vertical static magnetic field on behavior of rising single bubble in a conductive fluid. *ISIJ International*, 2016, vol. 56, no. 2, pp. 195–204.

21. Khan A., Niu X. D., Li Q. Z., Li Y., Li D., Yamasaki H. Dynamic study of ferrodroplet and bubbles merging in ferrofluid by a simplified multiphase lattice Boltzmann method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 495, pp. 165869.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Ряполов Петр Алексеевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, декан естественно-научного факультета, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: r-piter@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7712-0682

**Petr A. Ryapolov**, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Dean of the Faculty of Science, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: r-piter@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7712-0682

**Соколов Евгений Александрович**, аспирант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

**Evgeny A. Sokolov,** Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.723.212

# Адсорбция прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем из водных растворов

**А. В. Лысенко[1] ✉, К. А. Левина [1], Н. В. Кувардин[1]**

[1] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

✉e-mail: ginger313@mail.ru

Резюме

***Целью*** *настоящей работы являлось исследование процесса адсорбции прямых светопрочных красителей из водных растворов целлюлозным сырьем.*

***Методы.*** *В качестве сорбента использовались отходы деревообрабатывающей промышленности – древесные опилки лиственных пород деревьев размером частиц с 3,25 до 4,25 мм. В качестве адсорбатов предварительными испытаниями выбрано три прямых светопрочных красителя: бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С.*

*Для определения максимума светопоглощения исследуемых в работе прямых светопрочных красителей сняты спектры поглощения на всем диапазоне длины волн.*

*Для определения остаточной концентрации построены градуировочные графики зависимости оптической плотности от концентрации соответствующих красителей (бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С). В работе приведены линеаризированнные уравнения градуировочных графиков, полученные с помощью метода наименьших квадратов и величины достоверности аппроксимации, значения которых показывают степень соответствия трендовой модели исходным данным.*

***Результаты.*** *Определены максимумы светопоглощения: для красителя прямого бирюзового СВ 611 нм, для синего КУ 563 нм, для красного 2С 523 нм.*

*Установлены оптимальные условия сорбции целлюлозным сырьем прямых светопрочных красителей и определены параметры, характеризующие адсорбцию прямых светопрочных красителей (бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С) целлюлозным сырьем из водных растворов при разных значениях массы.*

*Анализ кинетических кривых сорбции говорит о том, что при указанных оптимальных условиях наибольшая степень сорбции (более 99%) целлюлозным сырьем из водных растворов достигается за 30 минут для прямого светопрочного красителя синий КУ.*

***Заключение.*** *Полученные результаты показали, что краситель прямой красный 2С сорбируется в 2 раза меньше по сравнению с другими красителями, используемыми в работе. Наибольшей степени сорбции с наименьшей массой целлюлозного сырья в 3,0 г достиг краситель прямой синий КУ.*

***Ключевые слова:*** *степень сорбции; статическая сорбционная ёмкость; кинетические кривые сорбции; прямые светопрочные красители; целлюлозное сырье.*

© Лысенко А. В., Левина К. А., Кувардин Н. В., 2021

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

**Для цитирования:** Лысенко А. В., Левина К. А., Кувардин Н. В. Адсорбция прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем из водных растворов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 114–129.

*Поступила в редакцию 18.12.2020* *Подписана в печать 21.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

# Adsorption of Direct Light-Resistant Dyes by Cellulose Raw Materials from Aqueous Solutions

**Anna V. Lysenko[1] ✉, Kristina A. Levina[1], Nikolai V. Kuvardin[1]**

[1] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: ginger313@mail.ru

## Abstract

***The purpose of this work*** *was to study the process of adsorption of direct light-resistant dyes from aqueous solutions by cellulose raw materials.*

***Methods.*** *Waste of the woodworking industry was used as a sorbent - sawdust of deciduous trees with a particle size of 3.25 to 4.25 mm. Three direct lightfast dyes were selected by preliminary tests as adsorbates: turquoise SV, blue KU, red 2C.*

*To determine the maximum light absorption of the direct light-resistant dyes studied in this work, the absorption spectra were taken over the entire wavelength range.*

*To determine the residual concentration, calibration graphs of the dependence of the optical density on the concentration of the corresponding dyes (turquoise CB, blue KU, red 2C) were built. The paper presents the linearized equations of the calibration graphs obtained using the least squares method and the approximation reliability values, the values of which show the degree of compliance of the trend model with the initial data.*

***Results.*** *The maximum light absorption was determined: for the dye direct turquoise CB - 611 nm, for the blue KU - 563 nm, for the red 2C - 523 nm.*

*The optimal conditions for the adsorption of direct light-fast dyes by cellulose raw materials have been established and the parameters characterizing the adsorption of direct light-fast dyes (turquoise CB, blue KU, red 2C) by cellulose raw materials from aqueous solutions at different mass values have been determined.*

*Analysis of the kinetic curves of sorption suggests that under the indicated optimal conditions, the highest degree of sorption (more than 99%) by cellulose raw materials from aqueous solutions is achieved in 30 minutes for the direct lightfast dye blue KU.*

***Conclusion.*** *The results obtained will show that 2C direct red dye is sorbed 2 times less than other dyes used in this work. The dye direct blue KU reached the highest degree of sorption with the lowest mass of cellulose raw material of 3.0 g.*

***Keywords:*** *degree of sorption; static sorption capacity; kinetic curves of sorption; direct lightfast dyes; cellulose raw materials.*

***Conflict of interest:*** *The authors declare that there are no obvious or potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

**For citation:** Lysenko A. V., Levina K. A., Kuvardin N. V. Adsorption of Direct Light-Resistant Dyes by Cellulose Raw Materials from Aqueous Solutions. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineeringand Technologies*. 2021; 11(1): 114–129. (In Russ.)

*Received 18.12.2020* *Accepted 21.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

Мировой бассейн, включая в себя океаны, моря, реки, озера, имеет первостепенное значение в жизнедеятельности планеты. Свойства и состояние основной массы вод Земли оказывают влияние на климат в виде атмосферных осадков, на уровень качества питьевой воды и т. д., воздействуя, следовательно, на живой мир планеты.

Главным основанием современного упадка качества и оскудения природных водных бассейнов Земли можно назвать антропогенное загрязнение. Основную проблему загрязнения создают сточные воды предприятий различных сфер промышленности, сбрасываемые в огромных объемах в мировой бассейн. В состав сточных вод входит существенное количество органических красителей. Поскольку большое количество органических красителей отличаются высокотоксичными свойствами, оказывая мутагенное, канцерогенное и аллергическое влияние, то это порождает дегазационное воздействие на животный и растительный мир, расстройство процесса нормализации кислородного содержания и обмена вещества [1].

Исходя из данных факторов, важную роль играет разработка эффективных методов очистки сточных вод от органических красителей [2–5].

Сорбция – один из самых известных методов очистки сточных вод, особыми свойствами которого являются высокоэффективность, перспективность, хорошая управляемость процессом. Важным преимуществом является возможность удаления загрязнения практически до полного отсутствия остаточной концентрации без вторичного загрязнения [6–7].

Одной из основных целей современного развития и модернизации процесса очистки сорбцией является поиск способа удешевления. Этой цели нужно достичь, отвечая двум критериям: дешевизна и доступность сорбционных материалов [8]. Но при этом не стоит забывать об актуальности проблемы утилизации промышленных отходов [9–12].

Основным требованиям удешевления процесса сорбции отвечают древесные опилки, которые являются отходами деревообрабатывающих предприятий, следовательно, рациональное использование отходов производства позволяет

не только удешевить процесс очистки водных объектов окружающей среды, но и решить проблему утилизации отходов [13–14]. Потребление нашим государством объема древесины для нужд промышленного хозяйства растет с каждым годом. Так, согласно статистике, в компании ОГУП «Льговлес» (Курская область, г. Льгов) за год обрабатывается до 11000 м$^3$, причем из выхода готовой продукции 6,36% составляют отходы производства – около 700 м$^3$ [15].

Опилки – наиболее доступное и бюджетное целлюлозное сырье, обладающее широким спектром использования [16–18]. Это измельченная стружка, частицы мелкой фракции, которые образуются в ходе деятельности деревообрабатывающих производств [19–20].

Именно поэтому целью работы является исследование процесса адсорбции прямых красителей целлюлозным сырьем из водных растворов.

## Материалы и методы

Адсорбцию проводили целлюлозным сырьем из водных растворов прямых светопрочных красителей (бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С). В ходе исследования использовались древесные опилки лиственных пород деревьев размером частиц с 3,25 до 4,25 мм.

При постоянной концентрации прямых светопрочных красителей (0,1 г/л) сняли спектры поглощения: оптическую плотность (А) определили на всем диапазоне длины волн (λ) и установили максимум поглощения ($\lambda_{max}$) прямых светопрочных красителей: бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С. Оптическую плотность красителей определяли на спектрофотометре ПромЭколаб ПЭ 5400 УФ.

Остаточную концентрацию прямых светопрочных красителей в водном растворе определяли фотометрическим методом по предварительно построенному графику зависимости оптической плотности от концентрации соответствующих красителей (бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С). В таблице 1 представлены уравнения градуировочных графиков прямых светопрочных красителей, полученные с помощью метода наименьших квадратов.

**Таблица 1.** Уравнения градуировочных графиков прямых светопрочных красителей

**Table 1.** Equations of calibration curves of direct lightfast dyes

| Вид прямого светопрочного красителя | Линеаризированный вид уравнения градуировочного графика | Величина достоверности аппроксимации, R2 |
|---|---|---|
| Бирюзовый СВ | y = 8,9379x | 0,9895 |
| Синий КУ | y = 8,2282x | 0,9996 |
| Красный 2С | y = 8,5615x | 0,9996 |

Для изучения процесса извлечения прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем использован метод одноступенчатой сорбции.

При установлении оптимальных условий процесса сорбции в статическом режиме при постоянной температуре ($T$ = 298 К) и постоянном объеме ($V$ = 0,04 л) к водным растворам прямых светопрочных красителей с исходной концентрацией $C_0$ = 0,1 г/л добавляли разные навески целлюлозного сырья массой от 0,5 до 9 г. Через 30 мин смесь разделяли фильтрованием и определяли остаточную концентрацию прямых светопрочных красителей спектрофотометрически по градуировочным графикам при соответствующем максимуме длины волны.

Степень сорбции рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации прямого светопрочного красителя в водном растворе:

$$S = \frac{(C_0 - C_к)}{C_0} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где $C_0$ – исходная концентрация прямого светопрочного красителя в водном растворе, г/л; $C_к$ – остаточная концентрация прямого светопрочного красителя в водном растворе, г/л; $V$ – объём водного раствора прямого светопрочного красителя, л.

При определении предельной концентрации прямого светопрочного красителя в водном растворе вычислили статическую сорбционную ёмкость целлюлозного сырья (г/г) по формуле

$$ССЕ = \frac{(C_0 - C_р) \cdot V}{m}, \qquad (2)$$

где $C_0$ – исходная концентрация, г/л; $C_р$ – равновесная концентрация прямого светопрочного красителя в водном растворе, г/л; $V$ – объём водного раствора прямого светопрочного красителя, л; $m$ – масса целлюлозного сырья, г.

При изучении кинетики для установления влияния степени сорбции от времени контакта фаз в статическом режиме при постоянной температуре ($T$ = 298 К) и постоянном объеме ($V$ = 0,04 л) к растворам красителей с исходной концентрацией $C_0$ = 0,1 г/л прибавляли навеску целлюлозного сырья массой, равной максимальной степени сорбции у каждого красителя: бирюзовый СВ – 4,0 г, синий КУ – 3,0 г, красный 2С – 9,0 г. Затем при разном времени в диапазоне от 1 до 30 мин проводили сорбцию, смесь разделяли фильтрованием и определяли остаточную концентрацию красителей спектрофотометрически по градуировочным графикам. По формулам (1) и (2) рассчитали степень сорбции $S$ и статическую сорбционную ёмкость ССЕ красителей бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С.

Результаты анализа обрабатывались с помощью вычисления среднего арифметического значения концентраций прямых светопрочных красителей из трех выполненных экспериментов [7], используя программы MathCad, Excel.

## Результаты и их обсуждение

### Определение максимума поглощения красителей и построение градуировочных графиков

После обработки экспериментальных данных при определении оптической плотности на всем диапазоне длин волн установили максимум поглощения красителей (рис. 1).

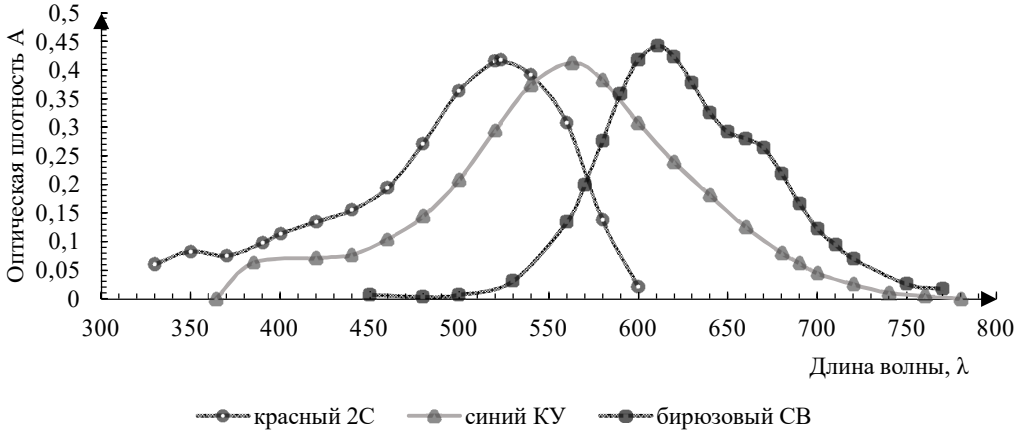



**Рис. 1.** Спектры поглощения красителей прямого бирюзового СВ, прямого синего КУ, прямого красного 2С

**Fig. 1.** Absorption spectra of dyes direct turquoise CB, blue direct KU, direct red 2C

Для красителя прямого бирюзового СВ максимум составил 611 нм, для синего КУ – 563 нм, для красного 2С – 523 нм.

## Изучение оптимальных условий сорбции целлюлозным сырьем прямых светопрочных красителей

При установлении оптимальных условий процесса сорбции в статическом режиме получена зависимость степени сорбции прямых светопрочных красителей бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С от массы целлюлозного сырья (рис. 2).

При изучении зависимости степени сорбции от массы сорбента определили параметры, характеризующие адсорбцию прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем из водных растворов при разных значениях массы (табл. 2).

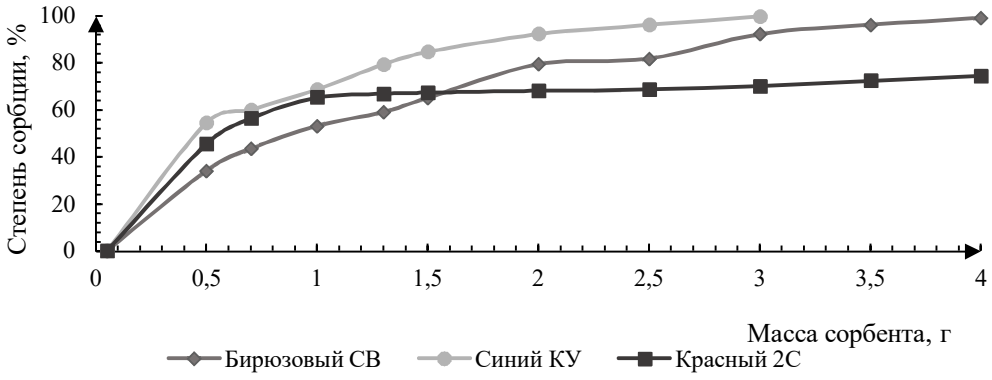


**Рис. 2.** Зависимость степени сорбции прямых светопрочных красителей бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С от массы целлюлозного сырья

**Fig. 2.** Dependence of the degree of sorption of direct lightfast dyes turquoise SV, blue KU, red 2C on the mass of cellulose raw materials

**Таблица 2.** Параметры, характеризующие адсорбцию прямых красителей целлюлозным сырьем из водных растворов при разных значениях массы

**Table 2.** Parameters characterizing the adsorption of direct dyes by cellulose raw materials from aqueous solutions at different mass values

| Масса целлюлозного сырья, г | Вид прямого светопрочного красителя | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | бирюзовый СВ | | синий КУ | | красный 2С | |
| | степень сорбции, % | ССЕ, г/г | степень сорбции, % | ССЕ, г/г | степень сорбции, % | ССЕ, г/г |
| 0,5 | 34,20 | 0,17 | 54,60 | 0,51 | 45,50 | 0,10 |
| 0,7 | 43,60 | 0,22 | 60,10 | 0,53 | 46,40 | 0,10 |
| 1,0 | 53,30 | 0,27 | 68,80 | 0,56 | 62,30 | 0,14 |
| 1,3 | 59,10 | 0,30 | 82,40 | 0,61 | 65,90 | 0,14 |
| 1,5 | 65,20 | 0,33 | 84,70 | 0,61 | 67,40 | 0,15 |
| 2,0 | 79,50 | 0,40 | 92,30 | 0,64 | 68,20 | 0,15 |
| 2,5 | 81,90 | 0,41 | 96,20 | 0,65 | 68,70 | 0,15 |
| 3,0 | 92,30 | 0,46 | 99,80 | 0,67 | 70,10 | 0,16 |
| 4,0 | 99,20 | 0,50 | - | - | 72,40 | 0,16 |

Кривая сорбции красителя прямой красный 2С имеет ступенчатый вид: величина достоверности аппроксимации кривой прямого красного 2С с 0,05 г по 1,0 г массы сорбента составляет $R^2$ = 0,9304, после кривая сорбции линейно и однотонно растет: $R^2$ = 0,9553.

Высокая скорость адсорбций наблюдается в первоначальный момент времени, поскольку наименьшими навесками целлюлозного сырья адсорбируется от 65% прямых светопрочных красителей. Затем на следующем участке степень сорбции прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем плавно увеличивается до 74%.

Кривая сорбции красителя бирюзовый СВ ступенчата, с несколькими точками: величина достоверности аппроксимации кривой с 0,05 г по 1,3 г составляет $R^2$ = 0,9220, с 1,3 г по 2 г – $R^2$ = 0,9998, после кривая однотонно растет, не имея ярко выраженных скачков: $R^2$ = 0,9479. Сорбционные процессы протекают с точки добавления сорбента, за первые 5 навесок абсорбируется до

53,3% красителей, пик сорбционного роста происходит в промежутке от 1,3 до 2,0 г навески, за этот период сорбционная способность увеличивается с 53,3% до 80,7%. На третьем участке сорбция медленно растет с 81,9% до 99,2%.

Кривая красителя прямой синий КУ имеет вогнутый, ступенчатый вид. Величина достоверности аппроксимации кривой с 0,05 по 0,5 г составляет $R^2 = 1$, после кривая медленно растет без ярко выраженных скачков: $R^2 = 0{,}9174$. Исходя из графика, мы видим, что возрастание степени сорбции наблюдается уже с начального момента (с 0 до 54,5%), после медленно и линейно достигает 99,8% сорбции.

Установлено, что краситель прямой красный 2С сорбируется в 2 раза меньше по сравнению с другими красителями, используемыми в работе. Лучшей сорбционной способностью обладают прямые светопрочные красители синий КУ и бирюзовый СВ.

Наибольшей степени сорбции с наименьшей массой целлюлозного сырья в 3,0 г достиг краситель прямой синий КУ. Прямой бирюзовой СВ достиг максимума при 4,0 г целлюлозного сорбента, прямой красный 2С краситель – при 9,0 г.

**Изучение кинетических кривых сорбции прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем**

При изучении кинетики для установления влияния степени сорбции от времени контакта фаз в статическом режиме построены кинетические кривые сорбции прямых светопрочных красителей бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С целлюлозным сырьем при концентрации водного раствора 0,1 г/л (рис. 3).

В таблице 3 представлены параметры, характеризующие адсорбцию прямых красителей целлюлозным сырьем из водных растворов при разных значениях времени.

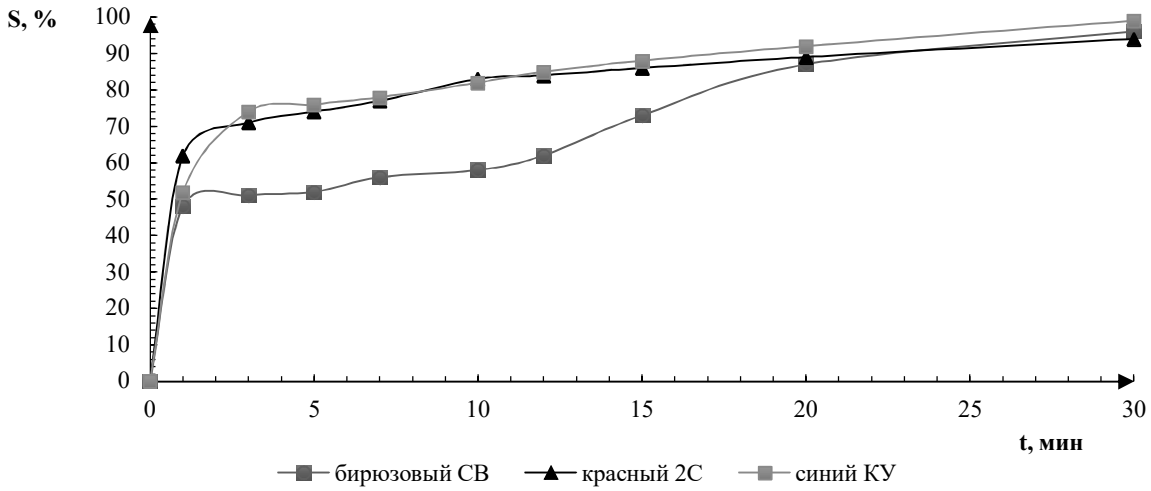



**Рис. 3.** Кинетические кривые сорбции прямых светопрочных красителей бирюзового СВ ($m_{сорб}$ = 4,0 г), синего КУ ($m_{сорб}$ = 3,0 г), красного 2С ($m_{сорб}$ = 9,0 г)

**Fig. 3.** Kinetic curves of sorption of direct lightfast dyes turquoise CB ($m_{sorb}$ = 4.0 g), blue KU ($m_{sorb}$ = 3.0 g), red 2C ($m_{sorb}$ = 9.0 g)

**Таблица 3.** Параметры, характеризующие адсорбцию прямых красителей целлюлозным сырьем из водных растворов при разных значениях времени

**Table 3.** Parameters characterizing the adsorption of direct dyes by cellulosic raw materials from aqueous solutions at different times

| Время контакта фаз, мин | Вид прямого светопрочного красителя | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | бирюзовый СВ | | синий КУ | | красный 2С | |
| | степень сорбции, % | ССЕ, г/г | степень сорбции, % | ССЕ, г/г | степень сорбции, % | ССЕ, г/г |
| 1 | 48,1 | 0,24 | 52,2 | 0,35 | 62,8 | 0,28 |
| 3 | 51,2 | 0,26 | 74,6 | 0,47 | 71,3 | 0,33 |
| 5 | 52,9 | 0,26 | 76,7 | 0,51 | 74,7 | 0,35 |
| 7 | 56,2 | 0,28 | 78,1 | 0,52 | 77,5 | 0,38 |
| 10 | 58,3 | 0,29 | 82,4 | 0,55 | 83,2 | 0,39 |
| 12 | 62,5 | 0,31 | 85,2 | 0,57 | 84,4 | 0,40 |
| 15 | 73,7 | 0,32 | 88,8 | 0,59 | 86,7 | 0,41 |
| 20 | 87,4 | 0,35 | 92,6 | 0,61 | 89,5 | 0,42 |
| 30 | 96,2 | 0,44 | 99,7 | 0,67 | 94,6 | 0,44 |

Кинетические кривые красителей прямой красный 2С и прямой синий КУ ступенчаты. Величина достоверности аппроксимации кривой прямого красного 2С с 0 по 1 минуту составляет $R^2$ =

1, после кривая сорбции линейно и однотонно растет $R^2 = 0,9256$. Величина достоверности аппроксимации кривой прямого синего КУ с 0 по 3 минуту составляет $R^2 = 0,9337$, после 3 минуты кривая однотонно растет, не имея ярко выраженных скачков: $R^2 = 0,9790$.

Так же как и при изучении оптимальных условий сорбции целлюлозным сырьем прямых светопрочных красителей высокая скорость адсорбции наблюдается в первоначальный момент времени. За первую минуту целлюлозным сырьем адсорбируется от 50 до 70% прямых светопрочных красителей. Затем на следующем участке степень сорбции прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем плавно увеличивается.

Кинетическая кривая красителя прямой бирюзовый СВ имеет вогнутый, ступенчатый вид с несколькими точками. Величина достоверности аппроксимации кривой с 0 по 1 минуту составляет $R^2 = 1$, в период с 1 по 12 минуту – $R^2 = 0,9784$, с наступлением 12 минуты и по 30 минуту величина достоверности аппроксимации равна $R^2 = 0,9309$. Исходя из графика, мы видим, что возрастание степени сорбции наблюдается уже с начального момента (с 0 до 48%), но также мы можем заметить, что степень сорбции резко возрастает с 12 минуты (с 58 до 86%).

Полученные экспериментальные данные при указанных оптимальных условиях процесса сорбции показали, что высокая степень сорбции целлюлозным сырьем из водных растворов (более 99%) достигается за 30 минут для прямого светопрочного красителя синий КУ. За то же самое время для красителя прямого светопрочного бирюзового СВ этот показатель достиг 96%, а для прямого светопрочного красного 2С – 94%. Возрастание степени сорбции до 99% для двух последних красителей наблюдается при увеличении времени контакта фаз до 35 минут для прямого светопрочного бирюзового СВ и до 40 минут для прямого светопрочного красного 2С.

## Выводы

В данной работе установлены оптимальные условия сорбции прямых светопрочных красителей (бирюзового СВ, синего КУ, красного 2С) целлюлозным сырьем и изучена кинетика процесса сорбции изучаемых систем.

Большинство кинетических кривых, представленных в данной работе, имеют линейный вид, т. е. процесс сорбции незаметно изменяется во времени, но в некоторых случаях, а именно в случаях с красителем прямым бирюзовым, кривые имеют выгнутый, ступенчатый вид, процесс протекает с резким изменением сорбции.

Поскольку величина достоверности аппроксимации имеет достаточно высокое значение (больше 0,9), следовательно, она входит в допустимый предел и можно считать, что мы описали объект

с достаточной точностью, а погрешности измерений считаются допустимыми и крайне малыми.

Таким образом установлено, что краситель прямой светопрочный синий КУ обладает лучшей сорбционной способностью по сравнению с двумя другими прямыми красителями, исследуемыми в работе.

## Список литературы

1. Сазонова А. В. Адсорбция кислотных красителей природными карбонатными породами // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2014. № 1. С. 69–74.

2. Обесцвечивание растворов прямых красителей в присутствии нерастворимых алюмосиликатов / М. А. Вельбой, Л. В. Шарнина, Е. Л. Владимирцева, А. И. Григорьева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 3. С. 81–85.

3. Оценка сорбционной активности глинистых минералов по отношению к растворам прямых и активных красителей / М. А. Вельбой, Е. Л. Владимирцева, Л. В. Шарнина, Э. Г. Шамсуддинова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2014. Т. 24, № 2. С. 28–32.

4. Сарибекова Д. Г., Куник А. Н., Сарибеков Г. С. Исследование влияния катионных полимеров на кинетику крашения прямыми красителями // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2014. № 3. С. 20–23.

5. Борисова О. А., Козлова О. В., Киселева А. Ю. Интенсификация процессов крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов прямыми красителями // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2009. Т. 6, № 4. С. 65–67.

6. Сазонова А. В., Лямцев С. Е. Перспективы использования природных сорбентов для очистки сточных вод от техногенных загрязнений // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2015. № 3 (16). С. 80–85.

7. Batch and dynamic adsorption of eriochrome black t from water on magnetic graphene oxide: experimental and theoretical studies / I. Khurana, A. K. Shaw, P. K. Rai, Bharti, J. M. Khurana // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. Vol. 6. No. 1. P. 468–477.

8. Мальцева В. С., Сазонова А. В. Исследование механизма сорбции фенола из сточных вод природными сорбентами // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 1. С. 65–74.

9. Шабалина К. И., Мяснянкина В. С., Сазонова А. В. Влияние массы древесных опилок на степень сорбции прямых красителей из водных растворов в зависимости от

pH среды // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых; отв. ред. Л. М. Миронович. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2015. С. 232–234.

10. Очистка сточных вод от прямых красителей отходами деревообрабатывающей промышленности / К. И. Шабалина, В. С. Мяснянкина, А. В. Лысенко, В. С. Мальцева // Страна живет, пока работают заводы: сборник научных трудов Международной научно-технической конференции / отв. ред. О. В. Овчинкин. Курск: ИП Пучков Игорь Иванович, 2015. С. 388–391.

11. Фрундина Д. А., Ветчинова Д. В., Лысенко А. В. Очистка сточных вод отходов сахарного производства от прямых красителей // Будущее науки – 2017: сборник научных статей 5-й Международной молодежной научной конференции: в 4-х т. / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. С. 340–343.

12. Солуковцева Т. В., Мальцева В. С., Коротеев Д. С. Исследование очистки сточных вод от прямых красителей отходов сахарного производства // Актуальные проблемы экологии и охраны труда: сборник статей VII Международной научно-практической конференции / отв. ред. Л. В. Шульга; Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2015. С. 195–200.

13. Пашаян А. А., Нестеров А. В. Создание нефтепоглощающих сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и нефтяных шламов // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 9. С. 144–147.

14. Лысенко А. В., Лямцев С. Е., Молокоедова И. В. Влияние породы древесных опилок на адсорбционную очистку от катионных красителей // Актуальные проблемы экологии и охраны труда: сборник статей VIII Международной научно-практической конференции: в 2 ч. / отв. ред. Л. В. Шульга; Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2016. С. 286–290.

15. Сорбционные и физико-химические характеристики целлюлозосодержащих сорбентов, модифицированных гетарилформазанами / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, А. В. Желновач, П. А. Маслаков, Е. И. Симонова, А. В. Вураско // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 3. С. 398–406.

16. Левина К. А., Лысенко А. В. Кинетика процесса адсорбции прямых красителей целлюлозным сырьем из промышленных вод // Инновационный потенциал развития общества: взгляд молодых ученых: сборник научных статей Всероссийской научной конференции перспективных разработок: в 2-х т. / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2020. С. 367–370.

17. Петрунина Е. А. Исследование сорбционных свойств гидродинамически активированной древесины // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сбор-

ник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Красноярск: Сибир. гос. ун-т науки и технологий им. акад. М. Ф. Решетникова, 2019. С. 186–187.

18. Study of water adsorption on edta dealuminated zeolite y / O. Pliekhov, G. Mali, N. Z. Logar, O. Pliekhova, I. Arčon, F. Bondino, E. Magnano // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. Vol. 302. P. 110208.

19. Соловьев Т. М., Николаева Л. А., Буренина О. Н. Разработка связующего состава брикетов бурого угля на основе нефтяных и древесных отходов // Каротажник. 2018. № 11 (293). С. 107–114.

20. Влияние физической модификации на сорбционные свойства целлюлозосодержащего сырья / В. Ф. Каблов, И. Н. Хлобжева, Н. А. Соколова, А. С. Антропова, М. А. Дейнекин, В. А. Уколов, С. Штакина, Я. Шошина // 16-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Волгоград: Волгоград. гос. техн. ун-т, 2017. С. 118–119.

## References

1. Sazonova A. V. Adsorbtsiya kislotnykh krasitelei prirodnymi karbonatnym porodami. [Adsorption of acid dyes by natural carbonate rocks]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2014, no. 1, pp. 69–74.

2. Velboy M. A., Sharnina L. V., Vladimirtseva E. L., Grigorieva A. I. Obestsvechivanie rastvorov pryamykh krasitelei v prisutstvii nerastvorimykh alyumosilikatov [Discoloration of solutions of direct dyes in the presence of insoluble aluminosilicates]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2014, vol. 57, no. 3, pp. 81–85.

3. Velboy M. A., Vladimirtseva E. L., Sharnina L. V., Shamsuddinova E. G. Otsenka sorbtsionnoi aktivnosti glinistykh mineralov po otnosheniyu k rastvoram pryamykh i aktivnykh krasitelei [Evaluation of the sorption activity of clay minerals in relation to solutions of direct and active dyes]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya legkoi promyshlennosti = Proceedings of Higher Educational Institutions. Light industry technology*, 2014, vol. 24, no. 2, pp. 28–32.

4. Saribekova D. G., Kunik A. N., Saribekov G. S. Issledovanie vliyaniya kationnykh polimerov na kinetiku krasheniya pryamymi [Investigation of the influence of cationic polymers on the kinetics of dyeing with direct dyes]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizaina. Seriya 1: Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Bulletin*

*of the St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 1: Natural and technical sciences*, 2014, no. 3, pp. 20–23.

5. Borisova O. A., Kozlova O. V., Kiseleva A. Yu. Intensifikatsiya protsessov krashe-niya tsellyulozosoderzhashchikh tekstil'nykh materialov pryamymi krasitelyami [Intensification of dyeing processes of cellulose-containing textile materials with direct dyes*]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya legkoi promyshlennosti = Proceeding of Higher Educational Institutions. Light industry technologies*, 2009, vol. 6, no. 4, pp. 65–67.

6. Sazonova A. V., Lyamtsev S. E. Perspektivy ispol'zovaniya prirodnykh sorbentov dlya ochistki stochnykh vod ot tekhnogennykh zagryaznenii [Prospects for the use of natural sorbents for wastewater treatment from technogenic pollution]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2015, no. 3 (16), pp. 80–85.

7. Khurana I., Shaw A. K., Rai P. K., Bharti, Khurana J. M. Batch and dynamic adsorption of eriochrome black t from water on magnetic graphene oxide: experimental and theore-tical studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol. 6, no. 1, pp. 468–477.

8. Maltseva V. S., Sazonova A. V. Issledovanie mekhanizma sorbtsii fenola iz stochnykh vod prirodnymi sorbentami [Investigation of the mechanism of phenol sorption from wastewater by natural sorbents]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2013, no. 1, pp. 65–74.

9. Shabalina K. I., Myasnyankina V. S., Sazonova A. V. [The influence of wood sawdust mass on the degree of sorption of direct dyes from aqueous solutions depending on the pH of the medium]. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh [Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology. Materials of the international scientific and practical conference of students, postgraduates and young scientists]; ed. by L. M. Mironovich. Kursk, ZAO "Universitetskaya kniga", 2015, pp. 232–234. (In Russ.)

10. Shabalina K. I., Myasnyankina V. S., Lysenko A.V., Maltseva V. S. [Purification of waste water from direct dyes by waste of the woodworking industry]. Strana zhivet, poka rabotayut zavody. Sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii [The country lives while the plants work. Collection of scientific works of the International Scientific and Technical Conference]; ed. by O. V. Ovchinkin. Kursk, IP Puchkov Igor' Ivanovich 2015, pp. 388–391. (In Russ.)

11. Frundina D. A., Vetchinova D. V., Lysenko A. V. [Wastewater treatment by sugar production waste from direct dyes]. Budushchee nauki – 2017. Sbornik nauchnykh statei 5-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii [The future of science - 2017. Collection

of scientific articles of the 5th International youth scientific conference]; ed. by A. A. Gorokhov. Kursk, ZAO "Universitetskaya kniga", 2017, pp. 340–343. (In Russ.)

12. Solukovtseva T. V., Maltseva V. S., Koroteev D. S. [Investigation of wastewater treatment from direct dyes of sugar production waste]. Aktual'nye problemy ekologii i okhrany truda. Sbornik statei VII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Actual problems of ecology and labor protection. Collection of articles of the VII International Scientific and Practical Conference]; ed. by L. V. Shulga. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2015, pp. 195–200. (In Russ.)

13. Pashayan A. A., Nesterov A. V. Sozdanie neftepogloshchayushchikh sorbentov sovmestnoi utilizatsiei drevesnykh opilok i neftyanykh shlamov [Creation of oil-absorbing sorbents by joint utilization of wood sawdust and oil slurries]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2017, vol. 20, no. 9, pp. 144–147.

14. Lysenko A.V., Lyamtsev S. E., Molokoyedova I. V. [Influence of wood sawdust species on adsorption purification from cationic dyes]. Aktual'nye problemy ekologii i okhrany truda. Sbornik statei VIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Actual problems of ecology and labor protection. Collection of articles of the VIII International Scientific and Practical Conference]; ed. by L. V. Shulga. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2016, pt. 2, pp. 286–290. (In Russ.)

15. Maslakova T. I., Pervova I. G., Zhelnovach A. V., Maslakov P. A., Simonova E. I., Vurasko A. V. Sorbtsionnye i fiziko-khimicheskie kharakteristiki tsellyulozoso-derzhashchikh sorbentov, modifitsirovannykh getarilformazanami [Sorption and physico-chemical characteristics of cellulose-containing sorbents modified with getarylformazanes]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy = Sorption and chromatographic processes*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 398–406.

16. Levina K. A., Lysenko A. V. [Kinetics of the process of adsorption of direct dyes by cellulose raw materials from industrial waters]. Innovatsionnyi potentsial razvitiya obshchestva: vzglyad molodykh uchenykh. Sbornik nauchnykh statei Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok [Innovative potential of the development of society: a view of young scientists. Collection of scientific articles of the All-Russian Scientific Conference of advanced developments]: ed. by A. A. Gorohov. Kursk, ZAO "Universitetskaya kniga", 2020, pp. 367–370. (In Russ.)

17. Petrunina E. A. [Investigation of sorption properties of hydrodynamically activated wood]. Molodye uchenye v reshenii aktual'nykh problem nauki. Sbornik materialov Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh. [Young scientists in solving actual problems of science. Collection of materials of the All-Russian scientific and practical Conference of students, postgraduates and young scientists]. Krasnoyarsk, Sibirian st. Univ of Science and Technology Publ., 2019, pp. 186–187. (In Russ.)

18. Pliekhov O., Mali G., Logar N. Z., Pliekhova O., Arčon I., Bondino F., Magnano E. Study of water adsorption on edta dealuminated zeolite y. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, vol. 302, pp. 110208.

19. Solovjev T. M., Nikolaeva L. A., Burenin O. N. Razrabotka svyazuyushchego sostava briketov burogo uglya na osnove neftyanykh i drevesnykh otkhodov [The development of binder composition of brown coal briquettes based on petroleum and wood waste]. *Karotazhnik = Logger*, 2018, no. 11 (293), pp. 107–114.

20. Kablov V. F., Khlobzheva I. N., Sokolova N. A., Antropova A. S., Deinekin M. A., Ukolov V. A., Shtakina S., Shoshina Ya. [Influence of physical modification on sorption properties of cellulose-containing raw materials]. 16-ya nauchno-prakticheskaya konferentsiya professorsko-prepodavatel'skogo sostava VPI (filial). VolgGTU. [16th scientific and practical conference of the faculty of VPI (branch) of VOLGSTU]. Volgograd, Volgograd. st. technical Univ. Publ., 2017, pp. 118–119. (In Russ.)

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Лысенко Анна Владимировна**, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ginger313@mail.ru ORCID: 0000-0003-0776-8648

**Anna V. Lysenko**, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ginger313@mail.ru ORCID: 0000-0003-0776-8648

**Левина Кристина Андреевна**, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kris.levina2015@yandex.ru ORCID: 0000-0002-6397-0544

**Kristina A. Levina**, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kris.levina2015@yandex.ru ORCID: 0000-0002-6397-0544

**Кувардин Николай Владимирович**, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,

**Nikolai V. Kuvardin**, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kuvardin.nik@yandex.ru ORCID: 0000-0001-8358-0706

e-mail: kuvardin.nik@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-8358-0706

**Оригинальная статья / Original article**

УДК 547.835

# Синтез и химические превращения акридона-9

**Л. М. Миронович [1] ✉, С. А. Антонова[1]**

[1] Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: lm.myronovych@mail.ru

Резюме

***Цель.*** *Изучение реакции конденсации как метода получения соединений ряда акридина и исследование их реакционной способности.*

***Методы.*** *Использовали приемы и методы органической химии в синтезе новых производных акридинового ряда. Чистоту продуктов контролировали с помощью хроматографического метода анализа, а строение подтверждали совокупностью спектральных методов анализа на приборной базе кафедры фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ.*

***Результаты.*** *Циклизацией N,N-дифенилглицин-2-карбоновой кислоты при кипячении в среде концентрированной серной кислоты выделена N-акридонуксусная кислота. Циклизация N,N-дифенилглицин-2-карбоновой кислоты при условии применения в качестве циклизующего агента хлороксида фосфора и треххлористого фосфора, широко применяемого в органическом синтезе для получения замещенных 9-хлоракридина, минуя стадию получения акридона-9, привела к нуклеофильному замещению гидроксогрупп в кислотных остатках на галоген с выделением 2 [(2-хлор-2-оксоэтил)фениламино]бензоилхлорида. Установлено, что замыкание цикла до соответствующего 2-(9-хлоракридин-10(9Н)-ил)ацетил хлорида не проходит. 2-(9-Оксоакридин-10-ил)ацетил хлорид с высоким выходом получен в результате кипячения 2-(9-оксоакридин-10-ил) уксусной кислоты в среде хлористого тионила в отсутствие растворителя. Замещение оксогруппы на галоген в условиях эксперимента не происходит вследствие строения исходного акридина. Замещение атома хлора в хлорангидриде кислоты на гидразин при кипячении его с 84%-ным гидразингидратом привело к 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетатогидразиду с высоким выходом. Доказано строение соединений с использованием спектральных методов анализа.*

***Заключение.*** *Синтезирован 2-(9-Оксоакридин-10-ил)ацетил хлорид взаимодействием хлористого тионила с 2-(9-оксоакридин-10-ил)уксусной кислоты, на основе которого разработан перспективный лабораторный метод получения 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетогидразида.*

***Ключевые слова:*** *акридон-9; N-акридонуксусная кислота; конденсация; нуклеофильное замещение.*

***Конфликт интересов:*** *Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

**Для цитирования:** Миронович Л. М., Антонова С. А. Синтез и химические превращения акридона-9 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 130–140.

*Поступила в редакцию 26.12.2020* *Подписана в печать 23.01.2021* *Опубликована 11.03.2021*

© Миронович Л. М., Антонова С. А., 2021

# Synthesis and Chemical Transformations of Acridone-9

**Lyudmila M. Mironovich [1] ✉, Svetlana A. Antonova [1]**

[1] Southwest State University
50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: lm.myronovych@mail.ru

## Abstract

***Purpose.*** *To study condensation reactions as a method for obtaining compounds of the acridine series and to investigate their reactivity.*

***Methods.*** *We used the techniques and methods of organic chemistry in the synthesis of new derivatives of the acridine series. The purity of the products was controlled using the chromatographic method of analysis, and the structure was confirmed by a set of spectral methods of analysis on the instrument base of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology of the South-Western State University.*

***Results.*** *N-acridoneacetic acid was isolated by cyclization of N, N-diphenylglycine-2-carboxylic acid while boiling in concentrated sulfuric acid. The cyclization of N,N-diphenylglycine-2-carboxylic acid, subject to the use of phosphorus chloroxide and phosphorus trichloride as a cyclizing agent, which is widely used in organic synthesis to obtain substituted 9-chloroacridine, bypassing the step of obtaining acridone-9, led to nucleophilic substitution of hydroxy residues on halogen with the release of 2[(2-chloro-2-oxoethyl)phenylamino] benzoyl chloride. It was found that the closure of the cycle to the corresponding 2-(9-chloroacridin-10 (9H)-yl) acetyl chloride does not proceed. 2- (9-Oxoacridin-10-yl) acetyl chloride was obtained in high yield by refluxing 2-(9-oxoacridin-10-yl)acetic acid in thionyl chloride in the absence of solvent. Substitution of the oxo group for halogen under the experimental conditions does not occur due to the structure of the starting acridine. Substitution of hydrazine for the chlorine atom in the acid chloride by refluxing it with 84% hydrazine hydrate led to 2-(9-oxoacridin-10-yl)acetohydrazide in high yield. The structure of the compounds was proved using spectral methods of analysis.*

***Conclusion****. 2-(9-Oxoacridin-10-yl)acetyl chloride was synthesized by the reaction of thionyl chloride with 2-(9-oxoacridin-10-yl)acetic acid, on the basis of which a promising laboratory method for the preparation of 2-(9-oxoacridin-10-yl)acetohydrazide.*

***Keywords:*** *acridone-9; N-acridoneacetic acid; condensation; nucleophilic substitution.*

***Conflict of interest:*** *The authors declares that there are no obvious or potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

***For citation:*** Mironovich L. M., Antonova S. A. Synthesis and Chemical Transformations of Acridone-9. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(1): 130–140. (In Russ.)

*Received 26.12.2020* *Accepted 23.01.2021* *Published 11.03.2021*

***

## Введение

Одним из направлений в химии гетероциклических соединений является постоянный поиск новых соединений ряда акридина. Это обусловлено в первую очередь большим практическим применением соединений данного ряда. Производные акридина обладают универсальной биологической активностью. В качестве лекарственных препаратов нашли широкое применение такие производные, как: акрихин (впервые применен в 1933 г. в качестве противомалярийного средства); лактат 2-этокси-6,9-аминоакридин (антисептик

риванол, эффективный по отношению к стрептококкам); препараты «Неовир» и «Циклоферон» [1–6]. Производные акридона известны как препараты, обладающие антивирусной и противомикробной активностью [7]. Кроме ярко выраженной фармацевтической активности, производные акридина нашли применение в качестве красителей основного характера для хлопка, а также в качестве кубового красителя для хлопка, льна и шелка (для шерсти не применяют) [8; 9]. Производные акридина используют в качестве флуоресцирующих добавок в аналитике [10]. В связи с этим исследования в области химических превращений производных акридина продолжаются. Так в работе [11] описано получение новых производных акридина, содержащих 1,2,4-триазиновый цикл, в результате реакции нуклеофильного замещения легкоподвижной группы в положении 9-акридина. Описаны новые производные акридина в результате замещения атома хлора в положении 9 гетероцикла при действии 2-(2-метил-5-нитро-1Н-имидазол-1-ил)этанамина в среде ДМФА [12].

Использование гидразида акридонуксусной кислоты в реакции с α-дикетонами в среде уксусной кислоты с добавками $NH_4Cl$ привело к выделению 3-[(акрид-9-он-10-ил)метил]-5-R-6-R-1,2,4-триазинов [13]. Описано использование 2-(9-оксоакридин-10(9Н) ил)ацетогидразидов для синтеза новых производных акридина с фторсодержащим 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольным фрагментом в результате реакции циклоконденсации в полифосфорной кислоте [14]. Широко изучается применение микроволнового излучения для получения труднодоступных производных акридина [15].

Описано получение конденсированных *n*-фенилзамещённых пиридиниевых производных реакцией прямого фенилирования нуклеогенными фенил-катионами [16]. Некоторые из последних публикаций посвящены получению с использованием реакции циклоконденсации производных акридинкарбоновых кислот до соединений, содержащих триазольный или пиперазиновый фрагменты [17; 18].

В связи с большим практическим применением производных акридина целью нашего исследования явилось изучение их реакционной способности.

## Материалы и методы

Использовали приемы и методы органической химии в синтезе новых производных акридинового ряда. Чистоту продуктов контролировали с помощью хроматографического метода анализа, а строение подтверждали совокупностью спектральных методов анализа с помощью приборной базы кафедры фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ.

### 2[(2-Хлор-2-оксоэтил)фениламино] бензоилхлорид (3)

Синтез проводили термическим методом с использованием круглодонной колбы, снабженной обратным холодильником. Помещали в нее 1,08 г (4 ммоль) N-фенил-N-(*о*-карбоксифенил)глицина, 3 мл хлороксида фосфора и 1,7 мл треххлористого фосфора, перемешивали и нагревали. Реакцию проводили при кипячении в течение 2 ч. После окончания реакции (хроматографический контроль) реакционную смесь медленно выливали на тонкоизмельченный лед при непрерывном перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Получили кристаллы темного цвета с $T_{пл}$ = 153ºС. Выход 0,76 г (75 %). $M_r$ 307,02 г/моль.

Элюент для хроматографии – хлороформ : метанол = 3 : 1.

256 (0,400) нм, 389 (0.149) нм (УФ-спектр, $\lambda_{max}$ (lgε)).

3340, 1734 (C=O), 1695 (C=O), 1489, 1460, 1181, 937, 806, 755, 675, 619, 557, 494 $см^{-1}$ (ИК-спектр, ν).

Найдено, %: C 59,1; H 3,5; N 4,6. $C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$.

Вычислено, %: C 58,47; H 3,60; N 4,55.

**2-(9-Оксоакридин-10-ил)ацетил хлорид (4)**

Загружали в одногорлую колбу 2,71 г (0,01 моль) N-акридонуксусной кислоты, приливали 10 мл ДМФА и добавляли 3,5 мл хлористого тионила. Кипятили в течение часа с обратным холодильником (хроматографический контроль). Избыток растворителя выпаривали под вакуумом и получили твердое кристаллическое вещество. Выход 2,11 г (78%). М 271,70 г/моль.

Элюент для хроматографии – хлороформ : метанол = 3 : 1.

3342, 1711 (C=O), 1687 (C=O), 1489, 1463, 1181, 931, 808, 758, 632, 557, 491 $см^{-1}$ (ИК-спектр, ν).

Найдено, %: C 66,9 ; H 3,8; N 5,3. $C_{15}H_{10}ClNO_2$.

Вычислено, %: C 66,31; H 3,71; N 5,16.

**2-(9-Оксоакридин-10-ил)ацетогидразид (5)**

В круглодонную колбу, снабженную нисходящим холодильником, помещали 15 мл 2-пропанола и добавляли 2,71 г (0,01 моль) 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетил хлорида, перемешивали до растворения. Далее прикапывали избыток гидразингидрата (8 мл) в течение 30 мин. Включали обогрев и кипятили до окончания реакции (контроль ТСХ). На стенках и дне колбы образовался желтый осадок. Реакционную массу охлаждали, осадок, который выпал, был отфильтрован и промыт небольшим количеством 2-пропанола. Получили кристаллы темно-желтого цвета, которые сушили на воздухе.

Элюент для хроматографии – хлороформ : метанол : этилацетат = 3 : 1 : 0,5.

Температура плавления 297ºС.

Выход составляет 2,42 г (91%). $M_r$ = 267,29 г/моль.

257 (0,165) нм, 341 (0,054) нм, 389 (0,062) нм (УФ-спектр, $\lambda_{max}$ (lgε)).

3326, 3325 ($NH_2$), 1659 (C=O), 1625 (C=O), 1596, 1373, 1296, 1291, 802, 749, 761 $см^{-1}$ (ИК-спектр, ν).

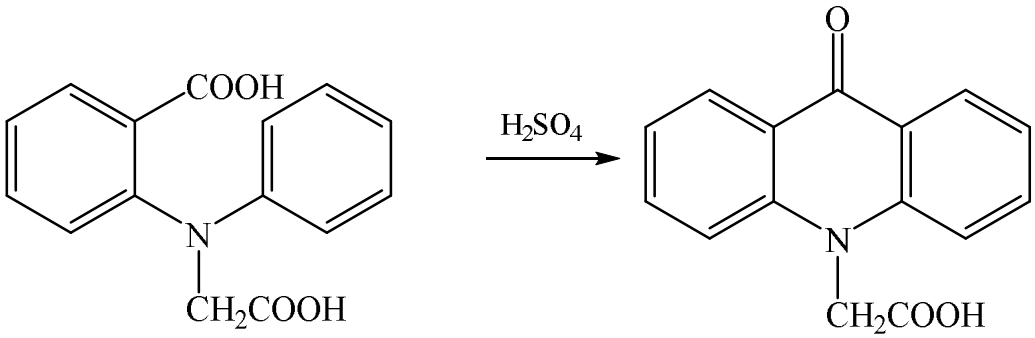
Найдено, %: C 66,8 ; H 4,8; N 15,1. $C_{15}H_{13}N_3O_2$.

Вычислено, %: C 67,40; H 4,90; N 15,72.

## Результаты и их обсуждение

Нами получена N-акридонуксусная кислота (**2**) классическим методом – циклизацией N,N-дифенилглицин-2-карбоновой кислоты при кипячении в среде концентрированной серной кислоты с довольно высоким выходом (схема 1), которая является хорошим синтоном для исследования реакционной способности. Температура плавления (249-252°C) и спектральные характеристики соответствовали описанным в [19].

Схема 1




**1**

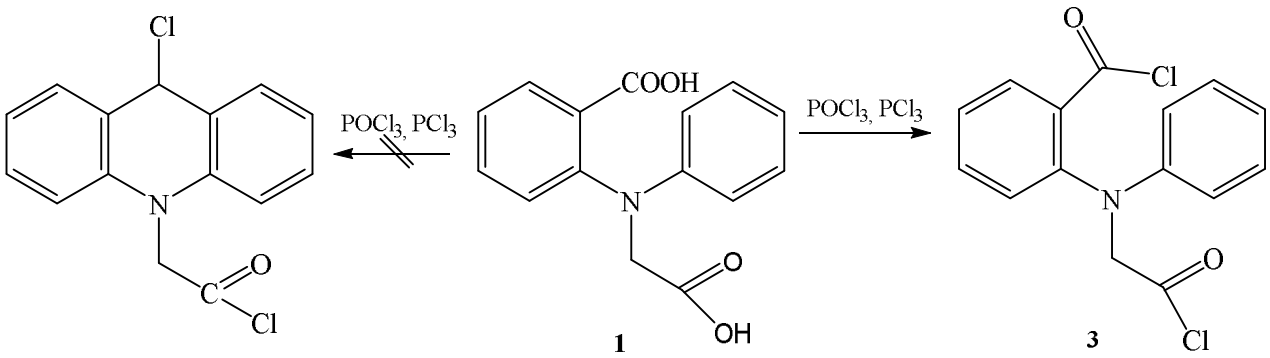
В инфракрасном спектре соединения **2** при 1744 $см^{-1}$ (валентное колебание карбонильной группы в карбоксилате) и 1615 $см^{-1}$ ($C^9$=O), что соответствует литературным данным [20].

Нами предпринята попытка циклизации N,N-дифенилглицин-2-карбоновой кислоты при условии применения в качестве циклизующего агента хлороксида фосфора и треххлористого фосфора, широко применяемого в органическом синтезе для получения 9-хлоракридина, минуя стадию получения акридона-9 [21]. Недостатком получения 9-хлор-акридина из акридона-9 является неполная конверсия исходного продукта при замещении оксогруппы на хлор при действии хлорирующего агента, что приводит к довольно трудной очистке 9-хлоракридина от примесей (по данным инфракрасной спектроскопии сохраняются колебания группы $C^9$ = O).

Проведение реакции под действием хлороксида фосфора и треххлористого фосфора при нагревании N,N-дифенилглицин-2-карбоновой кислоты позволило выделить темно-зеленое кристаллическое вещество с хорошим выходом. Установление структуры соединения показало, что в данном случае циклизация до соответствующего 2-(9-хлор-акридин-10(9*H*)-ил)ацетил хлорида не

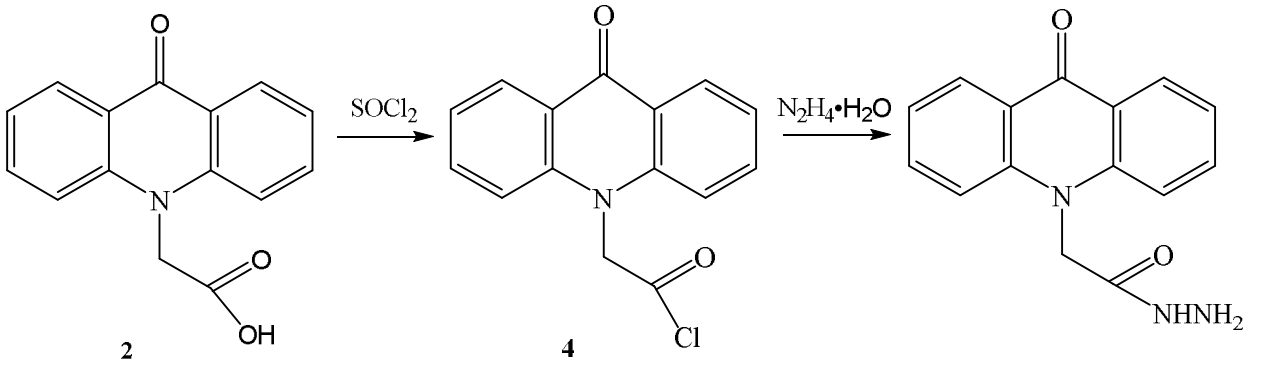
проходит, а происходит нуклеофильное замещение гидроксогруппы на хлор в кислотных остатках с образованием 2[(2-хлор-2-оксоэтил)фениламино]бензоилхлорида (**3**) (схема 2). Строение соединения 3 подтверждено данными элементного анализа и УФ-, ИК-спектроскопией. Проба Бельштейна подтверждает наличие хлора в молекуле.

Схема 2




2-(9-Оксоакридин-10-ил)уксусную кислоту использовали для получения 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетил хлорида (схема 3). Реакцию проводили с использованием известного приема в органической химии замещения гидроксогруппы на хлор при действии хлорирующего агента, в качестве которого использовали хлористый тионил. Реакцию проводили при кипячении в отсутствие растворителя до исчезновения исходного соединения в реакционной смеси (хроматографический контроль с использованием тонкослойной хроматографии). Выделили кристаллическое вещество, которое по данным спектрального и элементного анализа отвечало структуре 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетил хлорида.

Схема 3




По-видимому, нахождение соединения **2** в оксоформе, стабилизированной

заместителем при атоме азота гетероцикла, препятствует переходу ее в таутомерную гидроксоформу, для которой характерно замещение на галоген. Фактически, проходит нуклеофильное замещение гидроксогруппы на галоген по общепринятому механизму нуклеофильного замещения в карбоновых кислотах с выделением соответствующего хлорангидрида.

2-(9-Оксоакридин-10-ил)ацетил хлорид мы использовали в реакциях нуклеофильного замещения. Ранее нами была предпринята попытка получения 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетогидразида (**5**) кипячением гидразингидрата с 2-(9-оксоакридин-10-ил)уксусной кислотой, которая не увенчалась успехом. В условиях эксперимента замещение гидроксогруппы на гидразиновую не проходило. Применение микроволнового излучения также не привело к ожидаемому результату.

Хлорангидриды кислот являются довольно реакционноспособными в реакциях нуклеофильного замещения и при кипячении соединения с 84%-ным гидразингидратом в спиртовой среде с хорошим выходом выделен 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетогидразид, который представляет собой темные кристаллы, устойчивые при хранении.

В инфракрасном спектре соединения 5 появляются характеристические колебания аминогруппы гидразинового остатка при 3326 и 3325 $см^{-1}$, а также сохраняются валентные колебания оксогрупп при 1659 $см^{-1}$ (карбонильная группа карбгидразидного остатка) и 1625 $см^{-1}$ ($C^9 = O$)).

## Выводы

Синтезирован 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетил хлорид взаимодействием хлористого тионила с 2-(9-оксоакридин-10-ил)уксусной кислоты, на основе которого разработан перспективный лабораторный метод получения 2-(9-оксоакридин-10-ил)ацетогидразида.

## Список литературы

1. Деева Э. Г., Павловская Я. В., Киселев О. И. Структурно-функциональный анализ биологической активности производных акридина // Вестник Российской академии медицинских наук. 2004. № 2. С. 29–34.

2. Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. 204 с.

3. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина, 1971. 331 с.

4. Пат. 2024509 Рос. Федерация, МКИ С 07 D 219/10, С 07D 219/12, А 61 К31/435. Производные 9-аминоакридина или их соли с органическими или неорганическими кислотами, проявляющие психотропную, антиамнестическую и липидрегулирующую активность / Буров Ю. В., Гончаренко С. Б., Робакидзе Т. Н., Портнов Ю. Н., Кадышева Л.

В., Пенке И. Х., Пеганов Э. М., Суханова С. А., Тананова Г. В., Воронин А. Е., Котлобай А. А., Ошис Я. Ф., Пчелинцева Л. Е.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научный центр по безопасности биологически активных веществ. № 4941883/04; заявл. 07.05.1991; опубл. 15.12.1994.

5. Pat. 0222132 US. Int. Cl. C 07 D 487/04, A 61 K 31/551. C8-Linked pyrrolo[2,1-C][1,4]benzodiazepineacridone/acri-dine hybrids / Kamal A., Olepu S., Poddutoori R., Gujjar R., Pogula P. K.; assignee Council of Scientific and Industrial Research. No. 10812841; filed 30.03.2004; pub. 06.10.2005.

6. Получение акридон-2-сульфокислоты и изучение ее антимикробной активности / Ю. Д. Маркович, Н. А. Пелевин, Н. С. Акимова, Л. Г. Климова, Т. Н. Кудрявцева, Е. С. Мухачева, Т. И. Губин // Известия Курского государственного технического универсрситета. 2007. № 1 (18). С. 35–39.

7. Гошаев М. С., Отрыщенко О. С., Садыков А. С. Реакция Ульмана // Успехи химии. 1972. Т. XLI, вып. 12. С. 2198-2223.

8. Matsumura K. Sulfonation of 6-Nitroacridone // Journal of the American Chemical Society. 1938. Vol. 60, no. 3. P. 593–595.

9. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.

10. Бартон Д., Оллис У. Д. Общая органическая химия. Азотосодержащие циклы. Т. 8 / [пер. с англ. под ред. К. Кочеткова]. М.: Химия, 1985. 752 с.

11. Миронович Л. М., Агеева Л. С., Подольникова А. Ю. Нуклеофильное замещение хлора в 9-хлоракридине амино(гидразино, тиоксо) – 1,2,4-триазинами // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, вып. 2. С. 343–345.

12. Синтез и антибактериальная активность новых $N^9$-замещенных акридин-9-аминов / Т. Н. Кудрявцева, К. В. Богатырев, П. И. Сысоев, Л. Г. Климова // Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 1. С. 148–151.

13. Миронович Л. М., Подольникова А. Ю. Синтез 3-[(акрид-9-он-10-ил)метил]-5-R-6-R-1,2,4-триазинов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, № 10. С. 1740–1741.

14. Ламанов А. Ю., Кудрявцева Т. Н. Синтез новых производных акридина с фторсодержащим 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольным фрагментом // Фторные заметки. 2015. № 2 (99). URL: http://www.hotes.fluorine1.ru/public/99_1_ru.pdf (дата обращения: 23.11.2020).

15. Синтез производных акридина в условиях микроволнового излучения / Л. М. Миронович, Н. Н. Сигаева, Т. А. Макарова, А. В. Лысенко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. № 2(19). С. 191–196.

16. Получение конденсированных *n*-фенилзамещённых пиридиниевых производных реакцией прямого фенилирования нуклеогенными фенил-катионами / Н. Е. Щепина, В. В. Аврорина, Г. А. Бадун, С. Б. Льюис, С. Е. Уханов // Химия гетероциклических соединений. 2012. № 2. С. 320–327.

17. Синтез и антибактериальная активность эфиров 9-оксо-9,10-дигидро-акридинкарбоновых кислот, содержащих триазольный фрагмент / Т. Н. Кудрявцева, А. Ю. Ламанов, Л. Г. Климова, Г. В. Назаров // Журнал общей химии. 2018. Т. 88, вып. 4. С. 593–598.

18. Синтез и антимикробная активность производных акридинкарбоновых кислот, содержащих пиперазиновый фрагмент / Т. Н. Кудрявцева, А. Ю. Ламанов, Л. Г. Климова, Г. В. Назаров // Известия Академии наук. Серия: химическая. 2017. № 1. С. 123–128.

19. New reagents for determination of amino acids by liquid chromatography with precolumn uorescence derivatization / X. Fan, J. You, J. Kang, Q. Oua, Q. Zhu // Analytica Chimica Acta. 1998. 367. P. 81–91.

20. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 438 с.

21. Вартанян Р. С. Синтез основных лекарственных средств. М.: Медицинское информационное агентство, 2004. 845 с.

## References

1. Deeva E. G., Pavlovskaya Ya. V., Kiselev O. I. Strukturno-funktsional'nyi analiz biologicheskoi aktivnosti proizvodnykh akridina [Structural and functional analysis of the biological activity of acridine derivatives]. *Vestnik Rossijskoj akademii medicinskih nauk = Bulletin of the Russian Academy of Medical Sciences*, 2004, no. 2, pp. 29–34.

2. Gorelik M. V. Himiya antrahinonov i ih proizvodnyh [Chemistry of anthraquinones and their derivatives]. Moscow, Himiya Publ., 1983. 204 p.

3. Rubcov M. V., Bajchikov A. G. Sinteticheskie himiko-farmacevticheskie preparaty [Synthetic chemical and pharmaceutical preparations]. Moscow, Medicina Publ., 1971. 331 p.

4. Burov Yu. V., Goncharenko S. B., Robakidze T. N., Portnov Yu. N., Kadysheva L. V., Penke I. H., Peganov E. M., Suhanova S. A., Tananova G. V., Voronin A. E., Kotlobaj A. A., Oshis Ya. F., Pchelinceva L. E. Proizvodnye 9-aminoakridina ili ih soli s organicheskimi ili neorganicheskimi kislotami, proyavlyayushchie psihotropnuyu, antiamnesticheskuyu i lipidreguliruyushchuyu aktivnost' [9-Aminoacridine derivatives or their salts with organic or

inorganic acids that exhibit psychotropic, antiamnestic and lipid-regulating activity]. Patent RF, no. 2024509, 1994.

5. Kamal A., Olepu S., Poddutoori R., Gujjar R., Pogula P. K. C8-Linked pyrrolo[2,1-C][1,4]benzodiazepineacridone/acridine hybrids. Patent US, no. 0222132, 2005.

6. Markovich Yu. D., Pelevin N. A., Akimova N. S., Klimova L. G., Kudryavceva T. N., Muhacheva E. S., Gubin T. I. Poluchenie akridon-2-sul'fokisloty i izuchenie ee antimikrobnoj aktivnosti [Obtaining acridone-2-sulfonic acid and studying its antimicrobial activity]. *Izvestiya Kurskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of the Kursk State Technical University*, 2007, no. 1 (18), pp. 35–39.

7. Goshaev M. S., Otryshchenko O. S., Sadykov A. S. Reakciya Ul'mana [Ullman's reaction]. *Uspekhi himii = Advances in Chemistry*, 1972, vol. XLI, is. 12, pp. 2198–2223.

8. Matsumura K. Sulfonation of 6-Nitroacridone. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, no. 3, pp. 593–595.

9. Stepanov B. I. Vvedenie v himiyu i tekhnologiyu organicheskih krasitelej [Introduction to chemistry and technology of organic dyes]. Moscow, Himiya Publ., 1984. 592 p.

10. Barton D., Ollis U. D. Obshchaya organicheskaya himiya. Azotosoderzhashchie cikly [General organic chemistry. Nitrogen-containing cycles]. Moscow, Himiya Publ., 1985. 752 p.

11. Mironovich L. M., Ageeva L. S., Podol'nikova A. Yu. Nukleofil'noe zameshchenie hlora v 9-hlorakridine amino(gidrazino, tiokso) – 1,2,4-triazinami [Nucleophilic substitution of chlorine in 9-chloracridine with amino (hydrazino, thioxo) - 1,2,4-triazines]. *Zhurnal obshchej himii = Journal of General Chemistry*, 2016, vol. 86, is. 2, pp. 343–345.

12. Kudryavceva T. N., Bogatyrev K. V., Sysoev P. I., Klimova L. G. Sintez i antibakterial'naya aktivnost' novyh N9-zameshchennyh akridin-9-aminov [Synthesis and antibacterial activity of new N9-substituted acridine-9-amines]. *Zhurnal obshchej himii = Journal of General Chemistry*, 2019, vol. 89, no. 1, pp. 148–151.

13. Mironovich L. M., Podol'nikova A. Yu. Sintez 3-[(akrid-9-on-10-il)metil]-5-R-6-R-1,2,4-triazinov [Synthesis of 3 - [(acrid-9-on-10-il)methyl] - 5-R-6-R-1,2,4-triazines]. *Zhurnal obshchej himii = Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 10, pp. 1740–1741.

14. Lamanov A. Yu., Kudryavceva T. N. Sintez novyh proizvodnyh akridina s ftorsoderzhashchim 1,2,4- i 1,3,4-oksadiazol'nym fragmentom [Synthesis of new acridine derivatives with a fluorinated 1,2,4 - and 1,3,4-oxadiazole fragment]. *Ftornye zametki = Fluoride Notes*, 2015, no. 2 (99). URL: http://www.hotes.fluorine1.ru/public/ 99_1_ru.pdf. (accessed 23.11.2020)

15. Mironovich L. M., Sigaeva N. N., Makarova T. A., Lysenko A. V. Sintez proizvodnyh akridina v usloviyah mikrovolnovogo izlucheniya [Synthesis of acridine derivatives under microwave radiation]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya:*

*Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2016, vol. 2(19), pp. 191–196.

16. Shchepina N. E., Avrorina V. V., Badun G. A., L'yuis S. B., Uhanov S. E. Poluchenie kondensirovannyh n-fenilzameshchyonnyh piridinievyh proizvodnyh reakciej pryamogo fenilirovaniya nukleogennymi fenil-kationami [Preparation of condensed n-phenyl-substituted pyridinium derivatives by direct phenylation with nucleogenic phenyl cations]. *Himiya geterociklicheskih soedinenij = Chemistry of heterocyclic compounds*, 2012, no. 2, pp. 320–327.

17. Kudryavceva T. N., Lamanov A. Yu., Klimova L. G., Nazarov G. V. Sintez i antibakterial'naya aktivnost' efirov 9-okso-9,10-digidroakridinkarbonovyh kislot, soderzhashchih triazol'nyj fragment [Synthesis and antibacterial activity of esters of 9-oxo-9,10-dihydro-acridine-carboxylic acids containing a triazole fragment]. *Zhurnal obshchej himii = Journal of General Chemistry* , 2018, vol. 88, is. 4, pp. 593–598.

18. Kudryavceva T. N., Lamanov A.Yu., Klimova L. G., Nazarov G. V. Sintez i antimikrobnaya aktivnost' proizvodnyh akridinkarbonovyh kislot, soderzhashchih piperazinovyj fragment [Synthesis and antimicrobial activity of acridine carboxylic acid derivatives containing piperazine fragment]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya: himicheskaya = Izvestiya Akademii nauk. Series: Chemical,* 2017, no. 1, pp. 123–128.

19. Fan X., You J., Kang J., Oua Q., Zhu Q. New reagents for determination of amino acids by liquid chromatography with pre-column uorescence derivatization. *Analytica Chimica Acta*, 1998, vol. 367, pp. 81–91.

20. Prech E., Byulmann F., Affolter K. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenij. Tablits spektralnykh dannykh [Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Moscow, Mir Publ., Binom. Laboratoriya znanij Publ., 2012. 438 p.

21. Vartanyan R. S. Sintez osnovnykh lekarstvennykh sredstv [Synthesis of basic medicines]. Moscow, Meditsinskoe informatsionnoe agentstvo Publ., 2004. 845 p.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Миронович Людмила Максимовна**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры фундаментальной химии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: lm.myronovych@mail.ru
ORCID: 0000-0002-7712-2765

**Lyudmila M. Mironovich**, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University,
Kursk, Russian Federation,
e-mail: lm.myronovych@mail.ru
ORCID: 0000-0002-7712-2765

**Антонова Светлана Андреевна**, магистрант кафедры фундаментальной химии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: filato.antonova2017@yandex.ru

**Svetlana A. Antonova**, Undergraduate of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology Southwest state University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: filato.antonova2017@yandex.ru

# К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Известия Юго-Западного государственного университета. Серия:Техника и технологии» принимаются актуальные материалы, содержащие новые результаты научных и практических исследований, соответствующие профилю журнала, не опубликованные ранее и не переданные в редакции других журналов.

2 Авторы статей должны представить в редакцию журнала:

- статью, оформленную в соответствии с правилами оформления статей, представляемых для публикации в журнале;
- разрешение на опубликование в открытой печати статьи от учреждения, в котором выполнена работа.
- сведения об авторах (фамилия, имя отчество, место работы, должность, ученая степень, звание, почтовый адрес, телефон, e-mail);
- лицензионный договор.

3. Бумажный вариант статьи подписывается всеми авторами.

4. Редакция не принимает к рассмотрению рукописи, оформленные не по правилам.

5. **Публикация бесплатная.**

6. Основной текст рукописи статьи (кроме аннотации и ключевых слов) набирают в текстовом редакторе MSWORD шрифтом «TimesNewRoman» размером 14 пт с одинарным интервалом, выравнивание по ширине. Поля с левой стороны листа, сверху и снизу – 2,5 см, с правой стороны-2 см. Абзацный отступ – 1,5 см.

7. Схема построения публикации: УДК (индекс по универсальной десятичной классификации), фамилия и инициалы автора(ов), места работы (полностью), почтового адреса места работы, электронного адреса (телефона), название (полужирный), аннотация и ключевые слова, текст с рисунками и таблицами, список литературы. Авторы, название, аннотация и ключевые слова, названия рисунков и таблиц, список литературы приводятся на русском и английском языках.

Перед основным текстом печатается аннотация (200–250 слов), отражающая краткое содержание статьи. Аннотация должна быть рубрицирована (цель, методы, результаты, заключение). Текст статьи должен иметь следующую структуру: введение, материалы и методы, результаты и их обсуждение, выводы (рекомендации). Например:

> УДК 004.9:519.8
>
> **Построение модели прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия**
>
> **А. Л. Иванов**[1] ✉
>
> [1] ФГБОУВО «Юго-Западный государственный университет»
> ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация
>
> ✉ e-mail: ivanov@gmail.com
>
> **Резюме**
>
> **Цель.** В статье рассматривается агентная модель прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия, основанная на структуризации поведения агента и определения влияния его внутреннего представления об окружающем мире на его деятельность. ...
>
> **Ключевые слова:** агентное моделирование; градообразующее предприятие; событие.

В конце статьи приводятся сведения об авторе(ах) на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество полностью, ученое звание, ученая степень, должность, организация, город, страна, e-mail.

8. При формировании текста не допускается применение стилей, а также внесение изменения в шаблон или создание собственного шаблона. Слова внутри абзаца следует разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов; не допускаются разрядки слов.

12. **Список литературы к статье обязателен** и должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы (не менее 20). Пристатейные библиографические списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на работы, находящиеся в печати, не допускаются. При ссылке на литературный источник в тексте приводится порядковый номер работы в квадратных скобках.

13. В материале для публикации следует использовать только общепринятые сокращения.

Все материалы направлять по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. ЮЗГУ, редакционно-издательский отдел. Тел.(4712) 22-25-26, тел/факс (4712) 50-48-00.

E-mail: rio_kursk@mail.ru

Изменения и дополнения к правилам оформления статей и информацию об опубликованных номерах можно посмотреть на официальном сайте журнала: https://swsu.ru/izvestiya/seriestechniq/.