

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Известия
Юго-Западного
государственного
университета
Серия: Техника и технологии**

Научный журнал

Том 13 № 3 2023

**Proceedings
of the Southwest
State University
Series: Engineering
and Technologies**

Scientific Journal

Vol. 13 № 3 / 2023



**Известия Юго-Западного
государственного университета.
Серия: Техника и технологии
(Izvestiya Yugo-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:

Металлургия и металловедение: 2.6.1; 2.6.5.

Физика: 1.3.8; 1.3.16; 2.6.6.

Химия: 1.4.2; 1.4.3.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Агеев Евгений Викторович, д-р техн. наук, профессор, Юго-Западный государственный университет (г. Курск, Россия)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Агеева Екатерина Владимировна, д-р техн. наук, доцент, Юго-Западный государственный университет (г. Курск, Россия)

Алексеев Владимир Георгиевич, д-р хим. наук, доцент, Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)

Атрощенко Юрий Михайлович, д-р хим. наук, профессор, Тульский государственный педагогический университет имени Л. Н. Толстого (г. Тула, Россия)

Буга Сергей Геннадьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (г. Москва, 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)

Гуревич Леонид Моисеевич, д-р техн. наук, профессор, Волгоградский государственный технический университет (г. Волгоград, Россия)

Деев Владислав Борисович, д-р техн. наук,
профессор, Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»
(г. Москва, Россия)

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

Ермолаева Татьяна Николаевна, д-р хим. наук,
профессор, Липецкий государственный технический
университет (г. Липецк, Россия)

Игнатенко Николай Михайлович, д-р физ.-мат. наук,
профессор, Юго-Западный государственный
университет (г. Курск, Россия)

Колмыков Валерий Иванович, д-р техн. наук,
профессор, Юго-Западный государственный
университет (г. Курск, Россия)

Коновалов Сергей Валерьевич, д-р техн. наук,
профессор, Сибирский государственный
индустриальный университет (г. Новокузнецк, Россия)

Кузьменко Александр Павлович, д-р физ.-мат. наук,
профессор, Юго-Западный государственный
университет (г. Курск, Россия)

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

Миргород Юрий Александрович, д-р хим. наук,
профессор, Юго-Западный государственный
университет (г. Курск, Россия)

Овчинников Виктор Васильевич, д-р техн. наук,
профессор, Московский политехнический университет
(г. Москва, Россия)

Пугачевский Максим Александрович, д-р физ.-мат.
наук, доцент, Юго-Западный государственный
университет (г. Курск, Россия)

Ряполов Пётр Алексеевич, д-р физ.-мат. наук,
доцент, Юго-Западный государственный университет
(г. Курск, Россия)

Савинов Александр Сергеевич, д-р техн. наук,
профессор, Магнитогорский государственный
технический университет имени Г. И. Носова
(г. Магнитогорск, Россия)

Серебровский Владимир Исаевич, д-р техн. наук,
профессор, Курский государственный аграрный
университет им. И. И. Иванова (г. Курск, Россия)

Шатульский Александр Анатольевич, д-р техн.
наук, профессор, Рыбинский государственный
авиационный технический университет
им. П. А. Соловьёва (г. Рыбинск, 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 № ФС77-80883 от 21.04.2021).

ISSN 2223-1528 (Print)

Префикс DOI: 10.21869

Сайт журнала: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechnig/>

Типография:

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

Подписка и распространение:

журнал распространяется
по подписке.
Подписной индекс журнала 44291
в объединенном каталоге
«Пресса России».

Периодичность: четыре раза в год

Свободная цена.

Оригинал-макет подготовлен О.В. Кофановой

© Юго-Западный государственный университет, 2023



Материалы журнала доступны
по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 License

Подписано в печать 29.09.2023.

Дата выхода в свет 05.10.2023. Формат 60х84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 28,0.

Тираж 1000 экз. Заказ 46.

16+



**Proceedings of the Southwest State University.
Series: Engineering and Technologies
(Izvestiya Yugo-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 website 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 doctoral or candidate thesis in the following areas:

Metallurgy and Metal science: 2.6.1; 2.6.5.

Physics: 1.3.8; 1.3.16. 2.6.6.

Chemistry: 1.4.2; 1.4.3.

EDITOR-IN-CHIEF

Sergei G. Emelianov, Doctor of Engineering, 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, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia)

EDITORIAL BOARD

Ekaterina V. Ageeva, Doctor of Engineering, Associate Professor, Southwest State University (Kursk, Russia)

Vladimir G. Alekseev, Doctor of Chemistry, Associate Professor, Tver State University (Tver, Russia)

Yuri M. Atroshchenko, Doctor of Chemistry, Professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula, Russia)

Sergei G. Buga, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Federal State Budgetary Scientific Institution Institute of Technology Superhard and New Carbon Materials (Moscow, Russia)

Vladislav B. Deev, Doctor of Engineering, Professor, National Research Technological University "MISiS" (Moscow, Russia)

Zhanna V. Ereemeeva, Doctor of Engineering, Professor, Research Technological University MISiS (Moscow, Russia)

Tatiana N. Ermolaeva, Doctor of Chemistry,
Professor, Lipetsk State Technical University
(Lipetsk, Russia)

Igor' M. Golev, Candidate of Physics and Mathematics,
Professor, Military Training and Research Center of
the Air Force "Air Force Academy named after Professor
N. E. Zhukovsky and Gagarin» (Voronezh, Russia)

Leonid M. Gurevich, Doctor of Engineering, Professor,
Volgograd State Technical University (Volgograd, Russia)

Nikolai M. Ignatenko, Doctor of Physics and
Mathematics, Professor, Southwest State University
(Kursk, Russia)

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

Sergey V. Konovalov, Doctor of Engineering,
Professor, Siberian State Industrial University
(Novokuznetsk, Russia)

Aleksandr P. Kuz'menko, Doctor of Physics and
Mathematics, Professor, Southwest State University
(Kursk, Russia)

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

Yurii A. Mirgorod, Doctor of Chemistry, Professor,
Southwest State University (Kursk, Russia)

Viktor V. Ovchinnikov, Doctor of Engineering, Professor,
Moscow Polytechnic University (Moscow, Russia)

Maxim A. Pugachevskii, Doctor of Physics and
Mathematics, Associate Professor, Southwest State
University (Kursk, Russia)

Petr A. Ryapolov, Doctor of Physics and Mathematics,
Associate Professor, Southwest State University
(Kursk, Russia)

Alexander S. Savinov, Doctor of Engineering, Professor,
Magnitogorsk State Technical University named after
G. I. Nosov (Magnitogorsk, Russia)

Vladimir I. Serebrovsky, Doctor of Engineering,
Professor, Kursk State Agrarian University named after
I. I. Ivanov (Kursk, Russia)

Alexander A. Shatulsky, Doctor of Engineering,
Professor, Rybinsk State Aviation Technical University
named after P.A. Solovyov (Rybinsk, 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 № FS77-80883 of 21.04.2021).

ISSN 2223-1528 (Print)
DOI Prefix: 10.21869
Web-site: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechnig/>

© Southwest State University, 2023

Printing office:
Printing Center

of the Southwest State University,
305040, Russia, Kursk,
ul. 50 Let Oktyabrya, 94

Subscription and distribution:
the journal is distributed by subscription.
Subscription index 44291
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 29.09.2023.
Release date 05.10.2023. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 28,0.
Circulation 1000 copies. Order 46.



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

16+

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ 8

Оригинальные статьи

- Исследование материала бронзовой втулки, полученной методом 3D-печати из металлополимерной проволоки 8
Латыпов Р. А., Агеев Е. В., Стрижеус В. А., Бугеррума К.
- Исследование структуры и свойств стали Г13 с модифицирующими и органическими добавками 21
Еремеева Ж. В., Тер-Ваганянц Ю. С.
- Структура и свойства электроэрозионных порошков, полученных из отходов латуни ЛС58-3 в спирте изопропиловом 34
Агеева Е. В., Серебровский В. В., Переверзев А. С., Аболмасова Л. С.
- Исследование элементного состава компонентов резцов дорожной фрезы методом рентгенофлуоресцентного анализа 44
Кузнецова Л. П., Кузнецов К. Ю., Колмыков В. И., Семенухин Б. А.
- Нанесение покрытий из карбидосталей на стальную основу методом плазменного напыления 61
Нарва В. К., Еремеева Ж. В., Гомжин В. В., Волгина Н. И.
- Оптимизация технологического процесса диспергирования отходов латуни в углеродсодержащей среде постановкой полного факторного эксперимента 74
Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Переверзев А. С., Аболмасова Л. С.

ФИЗИКА 89

Оригинальные статьи

- О методе дифференциальной прогонки для получения кривых намагничивания ферроколлоидов 89
Косков М. А., Лебедев А. В., Иванов А. С.
- Оптические свойства и зонная структура ленточных пленок нитрида бора 105
Локтионова И. В., Кузьменко А. П., Жакин А. И., Емельянов В. М., Сизов А. С., Абакумов П. В., Рышкова А. В., Неручев Ю. А., Филиппов В. В.
- О влиянии поверхностного электрического заряда на закономерности формирования ряби Фарадея на поверхности маловязкой жидкости 117
Белоножко Д. Ф.
- Демпфирование колебательной системы с неполной герметизацией воздушной полости магнитной жидкостью 128
Шельдешова Е. В., Чураев А. А., Игнатенко Н. М., Неручев Ю. А., Ряполов П. А.
- Особенности электрических свойств ограниченных диффузионных полупроводников при контактных измерениях 146
Филиппов В. В., Лузянин С. Е., Мицук С. В.
- Особенности структурирования ультрадисперсных частиц hBN на поверхностях полиамидных филаментов 161
Кузьменко А. П., Кочура А. В., Родионов В. В., Заводинский В. Г., Игнатенко Н. М., Зо Хтет Аунг, Колпаков А. И., Орлов Е. Ю., Озерова Т. Л., Мью Мин Тан, Горкуша О. А.
- Ориентационные переходы в магнитокомпенсированных жидкокристаллических суспензиях ферромагнитных углеродных нанотрубок 182
Чупеев И. А., Петров Д. А.
- Антиоксидантная активность аблированных наночастиц диоксида церия в окислительной фотокаталитической реакции 199
Мамонтов В. А., Родионов В. В., Рыженкова А. Ю., Егельский И. В., Каленчук В. И., Пугачевский М. А.
- Кинетика коллоидной системы стабилизированного нитрида бора на водной субфазе 211
Локтионова И. В., Кузьменко А. П., Жакин А. И., Емельянов В. М., Абакумов П. В., Неручев Ю. А., Филиппов В. В.

ХИМИЯ 224

Оригинальные статьи

- Определение физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок и их различных модификаций на структурном уровне 224
Лысенко А. В., Левина К. А., Янкив К. Ф.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ 241

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE.....	8
Original article	
Investigation of the Material of the Bronze Sleeve Obtained by 3D Printing from Metal Polymer Wire	8
<i>Latypov R. A., Ageev E. V., Strizheus V. A., Bugerruma K.</i>	
Study of the Structure and Properties of Steel G13 with Modifying and Organic Additives.....	21
<i>Eremeeva Z. V., Ter-Vaganyants Y. S.</i>	
Structure and Properties of Electroerosion Powders Obtained from LS58-3 Brass Waste in Isopropyl Alcohol	34
<i>Ageeva E. V., Pereverzev A. S., Serebrovsky V. V., Abolmasova L. S.</i>	
Investigation of the Elemental Composition of Components of the Cutters of a Cold Miller by the Method of X-Ray Fluorescence Analysis	44
<i>Kuznetsova L. P., Kuznetsov K. Yu., Kolmykov V. I., Semenikhin B. A.</i>	
Influence of Powder Charge Composition on the Structure and Properties of T15K6 Hard Alloy	61
<i>Narva V. K., Eremeeva Z. V., Gomzhin V. V., Volgina N. I.</i>	
Optimization of the Technological Process of Dispersing Brass Waste in a Carbon-Containing Environment by Setting up a Full Factorial Experiment.....	74
<i>Ageeva E. V., Loktionova O. G., Pereverzev A. S., Abolmasova L. S.</i>	
PHYSICS	89
Original article	
About the Differential Sweep Method for Measuring of Ferrocolloids Magnetization Curves	89
<i>Koskov M. A., Lebedev A. V., Ivanov A. S.</i>	
Optical Properties and Band Structure of Boron Nitride Langmuir Films.....	105
<i>Loktionova I. V., Kuzmenko A. P., Zhakin A. I., Yemelyanov V. M., Abakumov P. V., Ryshkova A. V., Neruchev A. Yu., Filippov V. V.</i>	
On the Influence of the Surface Electric Charge on the Regularities of the Formation of Faraday Ripples on the Surface of a Low-Viscosity Liquid	117
<i>Belonozhko D. F.</i>	
Damping of an Oscillatory System with Incomplete Sealing of the Air Cavity by a Magnetic Fluid	128
<i>Shel'deshova E. V., Churaev A. A., Ignatenko N. M., Neruchev Yu. A., Ryapolov P. A.</i>	
Features of the Electrical Properties of Limited Diffusion Semiconductors in Contact Measurements	146
<i>Filippov V. V., Luzyanin S. E., Mitsuk S. V.</i>	
Peculiarities of Structuring of Ultrafine hBN Particles on the Surfaces of Polyamide Filaments	161
<i>Kuzmenko A. P., Kochura A. V., Rodionov V. V., Zavodinsky V. G., Ignatenko N. M., Zaw Htet Aung, Kolpakov A. I., Orlov E. Yu., Ozerova T. L., Myo Ming Tan, Gorkusha O. G.</i>	
Orientational Transitions in Magnetically Compensated Liquid-Crystal Suspensions of Ferromagnetic Carbon Nanotubes.....	182
<i>Chupeev I. A., Petrov D. A.</i>	
Antioxidant Activity of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in an Oxidative Photocatalytic Reaction.....	199
<i>Mamontov V. A., Rodionov V. V., Ryzhenkova A. Yu., Egelsky I. V., Kalenchuk V. I., Pugachevskii M. A.</i>	
Kinetics of the Colloidal System of Stabilized Boron Nitride in the Aqueous Subphase.....	211
<i>Loktionova I. V., Kuzmenko A. P., Zhakin A. I., Emelyanov V. A., Abakumov P. V., Neruchev A. Yu., Filippov V. V.</i>	
CHEMISTRY.....	224
Original article	
Determination of Physico-Chemical and Adsorption-Structural Parameters of Sawdust and Their Various Modifications at the Structural Level	224
<i>Lysenko A. V., Levina K. A., Yankiv K. F.</i>	
FOR THE INFORMATION OF THE AUTHORS	241

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-8-20>



Исследование материала бронзовой втулки, полученной методом 3D-печати из металлополимерной проволоки

Р. А. Латыпов¹, Е. В. Агеев² ✉, В. А. Стрижеус¹, К. Бугеррума¹

¹ Московский политехнический университет
ул. Большая Семёновская, д. 38, г. Москва 107023, Российская Федерация

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Целью настоящего исследования являлось исследование материала бронзовой втулки, полученной методом 3D-печати из металлополимерной проволоки.

Методы. Для печати и исследований использовали филамент Bronze Fill от производителя Color Fabb, в состав которого входит 80% бронзы и 20% полилактида. Для создания модели втулки экскаватора CAT-434 с учетом свойств филамента BronzeFill была использована программа Autodesk Inventor. Печать модели была проведена на 3D-принтере Anycubic Mega S. Химический состав образцов определяли с помощью спектрометра Niton Xl3t GOLDD. Микроструктуру материала изучали с помощью микроскопа Olympus GX53 при различных увеличениях. Шероховатость поверхности детали изучали с помощью профилометра Time Group TR300.

Результаты. На основании проведенных исследований установлено, что втулка, изготовленная методом 3D-печати, способна выдерживать массу полуоси с высоким запасом прочности. Бронза, полученная таким способом, может выполнять антифрикционную функцию при работе в условиях трения.

Существует возможность снижения себестоимости исходного материала для изделий, изготовленных методом 3D-печати послойной наплавкой металлопластиковой проволоки, путем использования в качестве наполнителя порошка, полученного из отходов промышленного производства. Это позволяет использовать экологически чистые материалы и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

Заключение. Использование метода 3D-печати для изготовления металлических изделий имеет большой потенциал для промышленности и научных исследований. Это позволяет создавать высококачественные, прочные и точные изделия со снижением затрат на производство. Использование метода 3D-печати для изготовления металлических изделий, таких как втулки, позволяет получать изделия с высокой точностью и качеством. Бронза, полученная 3D-печатью, имеет аналогичный химический состав и высокую прочность, что делает ее пригодной для использования в машиностроении.

Ключевые слова: 3D-печать; аддитивные технологии; многослойная наплавка; металлопластиковая проволока; бронзовая втулка.

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

Для цитирования: Исследование материала бронзовой втулки, полученной методом 3D-печати из металло-полимерной проволоки / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, В. А. Стрижеус, К. Бугеррума // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 8–20. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-8-20>.

Поступила в редакцию 18.07.2023

Подписана в печать 21.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Investigation of the Material of the Bronze Sleeve Obtained by 3D Printing from Metal Polymer Wire

Rashit A. Latypov¹, Evgeniy V. Ageev² ✉, Valery A. Strizheus¹, Kahina Bugerruma¹

¹Moscow Polytechnic University
38 Bolshaya Semenovskaya Str., Moscow 107023, Russian Federation

¹Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: ageev_ev@yandex.ru

Abstract

The purpose of this study was to study the material of a bronze sleeve obtained by 3D printing from metal polymer wire.

Methods. For printing and research, the Bronze Fill filament from the manufacturer Color Fabb was used, which includes 80% bronze and 20% polylactide. To create a model of the CAT-434 excavator bushing, taking into account the properties of the Bronze Fill filament, the Autodesk Inventor program was used. The model was printed on an Anycubic Mega S 3D printer. The chemical composition of the samples was determined using a Niton XI3t GOLDD spectrometer. The microstructure of the material was studied using an Olympus GX53 microscope at various magnifications. The surface roughness of the part was studied using a Time Group TR300 profilometer.

Results. Based on the conducted research, it was found that the sleeve made by 3D printing is able to withstand the mass of the semi-axis with a high margin of safety. Bronze obtained in this way can perform an antifriction function when working in friction conditions.

It is possible to reduce the cost of the starting material for products made by 3D printing by layer-by-layer surfacing of metal-plastic wire by using powder obtained from industrial waste as a filler. This allows the use of environmentally friendly materials and reduces the negative impact on the environment.

Conclusion. The use of 3D printing for the manufacture of metal products has great potential for industry and scientific research. This allows you to create high-quality, durable and precise products with reduced production costs. Using the 3D printing method for the manufacture of metal products, such as bushings, allows you to obtain products with high accuracy and quality. The bronze obtained by 3D printing has a similar chemical composition and high strength, which makes it suitable for use in mechanical engineering.

Keywords: 3D printing; additive technologies; multilayer surfacing; metal-plastic wire; bronze sleeve.

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

For citation: Latypov R. A., Ageev E. V., Strizheus V. A., Bugerruma K. Investigation of the Material of the Bronze Sleeve Obtained by 3D Printing from Metal Polymer Wire. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2023; 13(3): 8–20. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-8-20>

Received 18.07.2023

Accepted 21.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

3D-печать – это инновационная технология, которая находит широкое применение в различных отраслях промышленности. С ее помощью можно быстро и эффективно создавать сложные и уникальные объекты, начиная от макетов и прототипов и заканчивая конечными изделиями.

Современные технологии аддитивного производства используются не только для производства прототипов, но и для создания индивидуальных решений в промышленности, машиностроении, медицине и архитектуре. В связи с этим к изделиям предъявляются высокие требования в отношении материала и качества изделия.

Один из перспективных методов 3D-печати – это выращивание изделий многослойной наплавкой из неметаллических материалов и металла. Этот метод позволяет производить изделия с высокой точностью и качеством. Установки для прямой печати металлом имеют значительно более высокую стоимость по сравнению с 3D-принтерами для печати методом послойной наплавки филамента (FFF), поэтому разработка способа печати изделий из металла на FFF 3D-принтере является актуальной задачей.

Для печати металлических изделий на FFF 3D-принтере необходимо использовать специальный металлополимерный филамент, который обычно состоит из металлического порошка и связующего пластика. Важно контролировать температуру и скорость печати, чтобы избежать деформации и дефектов в изделии. Однако металлические изделия, полученные на FFF 3D-принтере, могут иметь некоторые ограничения по механическим свойствам и точности, поэтому необходимо проводить дополнительную обработку.

В любом случае разработка способа печати изделий из металла на FFF 3D-

принтере является перспективной задачей, которая может привести к созданию новых возможностей для промышленности и других отраслей.

Одним из ближайших аналогов бронзы, входящих в состав филамента, является бронза БрО10Ф1. Это сплав, который часто используется в машиностроении и других отраслях промышленности. Изучение свойств филамента Bronze Fill может помочь улучшить производство и качество изделий, которые могут быть созданы с его помощью.

Целью работы являлось исследование материала бронзовой втулки, полученной методом 3D-печати из металлополимерной проволоки.

Материалы и методы

Для печати и исследований использовали филамент BronzeFill от производителя Color Fabb, в состав которого входит 80% бронзы и 20% полилактида [1]. Этот материал является одним из самых популярных материалов для 3D-печати металлополимерных изделий на FFF 3D-принтерах.

Для создания модели втулки экскаватора CAT-434 с учетом свойств филамента BronzeFill была использована программа Autodesk Inventor. Эта программа предоставляет широкий спектр инструментов для создания трехмерных моделей, которые могут быть использованы в том числе для 3D-печати.

Для подготовки модели к 3D-печати использовали программу Ultimaker Cura. В этой программе установили следующие параметры: заполнение 100%; слой 0,2 мм; скорость печати 40 мм/с; обдув 100%; температура сопла 210°C. Эти параметры были выбраны с учетом свойств филамента BronzeFill, который требует определенной температуры и скорости печати для достижения оптимальных результатов.

Печать модели была проведена на 3D-принтере Anycubic Mega S. Это устройство имеет достаточную точность и производительность, что позволяет получать ка-

чественные и точные изделия. Схема 3D-принтера Anycubic Mega S представлена на рисунке 1.

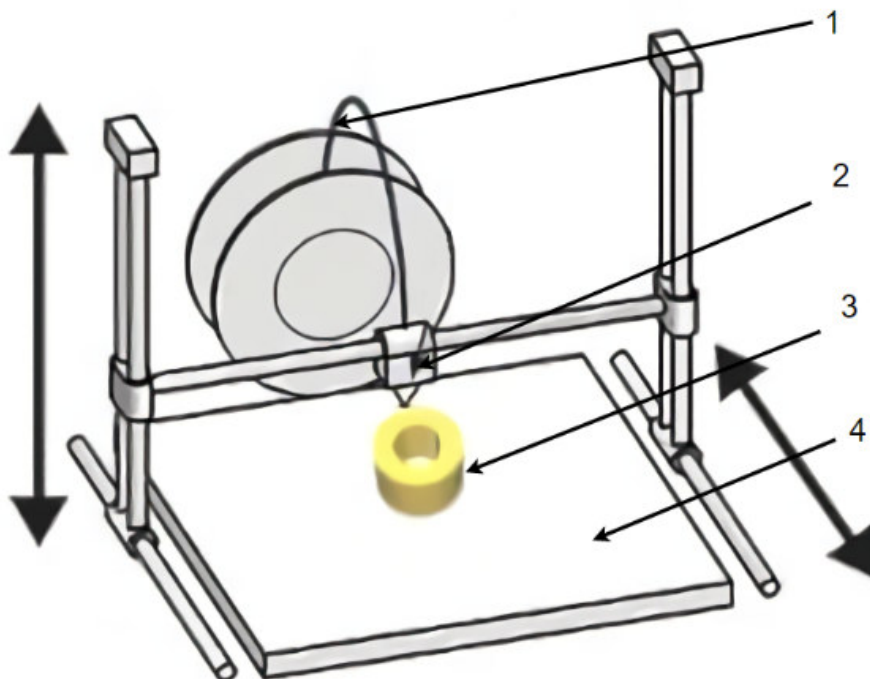


Рис. 1. Схема 3D-принтера Anycubic Mega S: 1 – металлополимерная нить; 2 – сопло и нагревательный элемент; 3 – печатаемая втулка; 4 – платформа для печати

Fig. 1. Diagram of Anycubic MegaS 3D printer: 1 – metal polymer filament; 2 – nozzle and heating element; 3 – printable sleeve; 4 – printing platform

В процессе использования филамента BronzeFill было обнаружено, что он содержит большое количество твердых частиц бронзы, которые приводят к повышенному износу сопла, изготовленного из латуни. Чтобы решить эту проблему, было принято решение заменить сопло на стальное с большим диаметром выходного отверстия.

Эскиз нового сопла представлен на рисунке 2. Предложенное сопло имеет более широкое выходное отверстие, что позволяет более эффективно экструдировать материал. Кроме того, оно выполнено из более прочного материала – стали, что позволяет снизить износ и увеличить срок службы сопла.

Важно отметить, что замена сопла может потребовать дополнительной калибровки 3D-принтера, т. к. новое сопло имеет другие характеристики. Для обеспечения точного позиционирования печатающей головки на 3D-принтере было изменено положение датчика и позиция его ответной части. Кроме того, модернизировали фиксирующую пружину, предназначенную для удержания головки в нужной позиции. Все эти изменения позволили точнее определять «домашнее» положение печатающей головки и, следовательно, повысить точность и качество печати деталей.

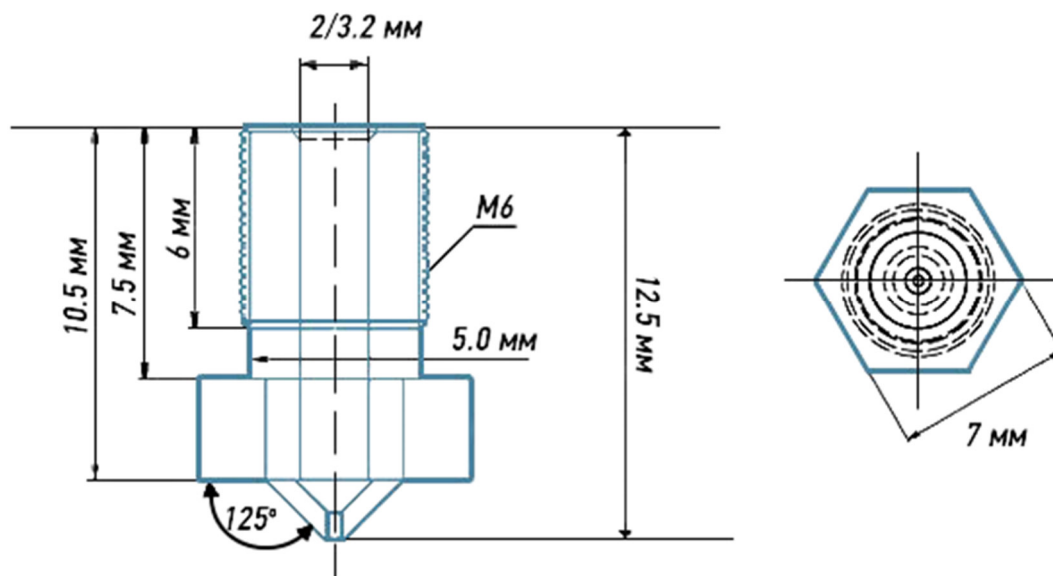


Рис. 2. Эскиз сопла для принтера

Fig. 2. Sketch of the nozzle for the printer

Для выращивания модели использовали керамическую плиту, предназначенную для исключения температурной деформации комплектной платформы 3D-принтера. Это позволяет улучшить точность и качество печати, т. к. платформа не деформируется при изменении температуры. Кроме того, керамическая плита обладает высокой прочностью и долговечностью, что позволяет использовать ее на протяжении длительного времени без необходимости замены.

Таким образом, изменения в механизме определения «домашнего» положения печатающей головки и использование керамической плиты для печати деталей на 3D-принтере позволяют улучшить точность и качество печати, что является важным фактором для производства деталей типа «втулка».

Для обеспечения возможности выжигания полимера во время печати металлических изделий модернизировали управляющую программу для движения печатающей головки. Это позволило отводить головку в сторону и останавливать ее в нужном месте для выжигания скрепляющего полимера между слоями. После

нанесения каждого слоя, печатающая головка перемещалась в сторону, чтобы обеспечить возможность выжигания полимера. Печать останавливалась на две минуты, чтобы позволить полностью удалить полимер.

Выжигание связующего полимера происходило пламенем газовой горелки при температуре горения полимера (~400°C). Затем оставшийся слой бронзы нагревался до температуры 900°C пламенем той же горелки. Это позволяло соединять частицы бронзы между собой и создавать цельный слой материала. После этого на полученный слой бронзы наносили новый слой металлополимера. Операции выжигания полимера и получения слоя бронзы повторялись.

Такой процесс печати металлических изделий позволяет получить методом послойной FFF 3D-печати различные детали с низкой стоимостью и достаточными характеристиками прочности. Однако он требует специального оборудования и опыта для правильного выжигания полимера и получения качественного металлического слоя.

Для изучения структуры материала, полученного 3D-печатью, были проведены металлографические исследования по стандартной методике [2]. Образцы травили в 10%-ном растворе азотной кислоты в спирте. Этот процесс позволяет удалить поверхностный слой материала и выявить его внутреннюю структуру.

Химический состав образцов определяли с помощью спектрометра Niton Xl3t GOLDD. Микроструктуру материала изучали с помощью микроскопа Olympus GX53 при различных увеличениях. Шероховатость поверхности детали изучали с помощью профилометра Time Group TR300.

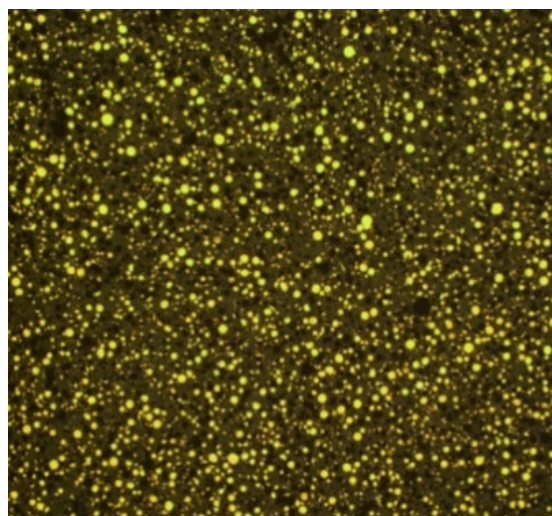
Таким образом, проведенные металлографические исследования, изучение химического состава и микроструктуры материала, а также измерение шероховатости поверхности детали позволяют оценить качество и свойства материала, полученного 3D-печатью из металлополимер-

ного материала с последующим выжиганием связующего полимера.

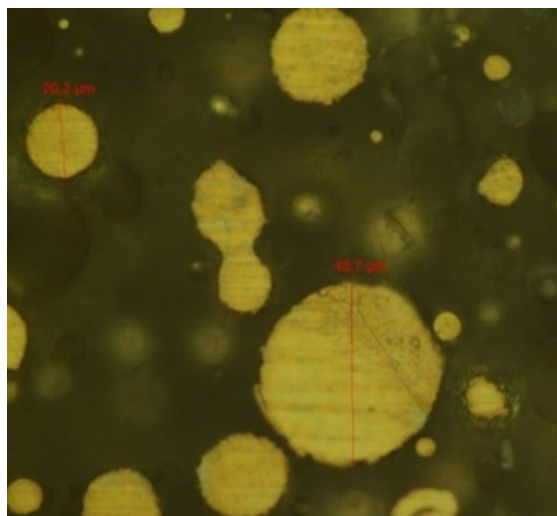
Результаты и их обсуждение

В результате экспериментов показана возможность удаления связующего полимера из детали в процессе её печати. Это позволяет получать металлические изделия с более высокой точностью и качеством. При этом установлено, что после выжигания каждого слоя имеет место их усадка, равная 20%. Эта усадка соответствует характеристикам производителя материала [3–5] и должна учитываться при разработке модели.

На рисунке 3 представлена микроструктура филамента BronzeFill. Видно, что филамент BronzeFill состоит из частиц бронзового порошка в матрице из полимера. Размер частиц порошка бронзы находится в пределах от 3,3 до 48,7 мкм, а среднее значение составляет 20,2 мкм.



а



б

Рис. 3. Микроструктура филамента Bronze Fill: а – х50; б – х1000

Fig. 3. Microstructure of the Bronze Fill filament: а – х50; б – х1000

В целом, результаты проведенных экспериментов позволяют модифицировать процесс FFF 3D-печати для создания металлических изделий и повысить их точность и качество [6–10]. Важно учиты-

вать усадку при разработке модели и использовать качественный материал, такой как Bronze Fill, для достижения наилучших результатов.

На рисунке 4 представлены заводская и полученная на 3D-принтере втулки. Заводская втулка экскаватора Cat-434 является биметаллической и состоит из слоя

бронзы и стали толщиной 0,4 мм и 2,4 мм соответственно, в то время как втулка, изготовленная методом 3D-печати, состоит из бронзы полностью.



а



б

Рис. 4. Внешний вид бронзовой втулки, полученной: а – 3D-печатью; б – заводским способом

Fig. 4. The appearance of the bronze sleeve obtained by: а – 3D printing; б – factory method

В таблице 1 представлен химический состав бронзы, входящей в заводскую втулку, химический состав бронзы, полу-

ченной 3D-печатью послойной наплавкой материала BronzeFill, а также химический состав бронзы БрОФ10-1.

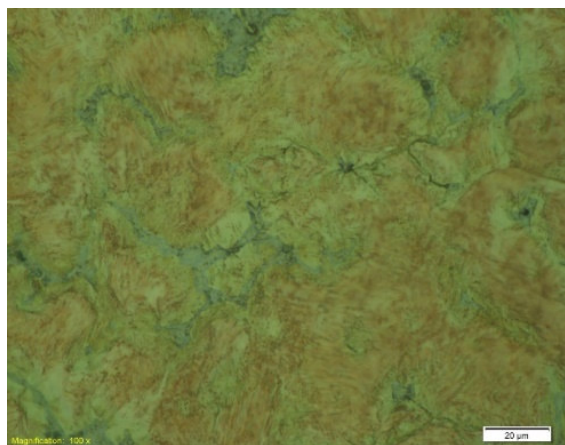
Таблица 1. Химический состав проверенных образцов

Table 1. Chemical composition of the tested samples

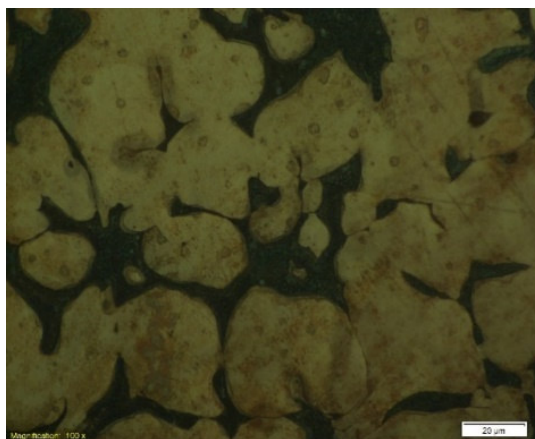
Материал	Cu, %	Sn, %	Zn, %	Pb, %	Fe, %	Ni, %
Bronze Fill	90,892	8,962	0,04	–	0,025	–
Бронза заводской втулки	86,308	0,538	0,046	12,72	0,173	0,164
БрОФ10-1	87–91	9–11	–	–	–	–

Анализ химического состава показал, что бронза, полученная способом 3D-печати, отличается от бронзы, используемой при изготовлении заводской втулки, на 4% по содержанию меди. Тем не менее химический состав бронзы, полученной 3D-печатью, аналогичен химическому составу бронзы БрОФ10-1, которая широко применяется для создания подшипников, втулок, шестерней в машиностроении. Это свидетельствует о высоком качестве и пригодности бронзы, полученной методом 3D-печати, для изготовления металлических изделий, в том числе втулок.

На рисунке 5 представлена микроструктура бронзы заводской втулки экскаватора Cat-434 и бронзовой втулки, полученной 3D-печатью методом послойной наплавки материала BronzeFill после удаления связующего полимера. Видно, что структура напечатанной на 3D-принтере бронзы (рис. 5, а) имеет более мелкозернистую структуру по сравнению с бронзой заводской втулки (рис. 5, б). Также стоит отметить, что микроструктура бронзы, полученной 3D-печатью, не имеет дефектов, таких как трещины или поры, что свидетельствует о ее высоком качестве.



а



б

Рис. 5. Микроструктура бронзовой втулки, полученной (x1000): а – 3D-печать; б – заводским способом

Fig. 5. Microstructure of the bronze sleeve obtained (x 1000): а – 3D printing; б – factory method

На рисунке 6 представлены профилограммы поверхности напечатанной втулки. Видно, что волнистость поверхности находится в пределах 60 мкм, при этом впадины и высоты составляют от –30 до

30 мкм соответственно. Среднее значение шероховатости поверхности детали, полученной после 3D-печати, составило 10,9 мкм.

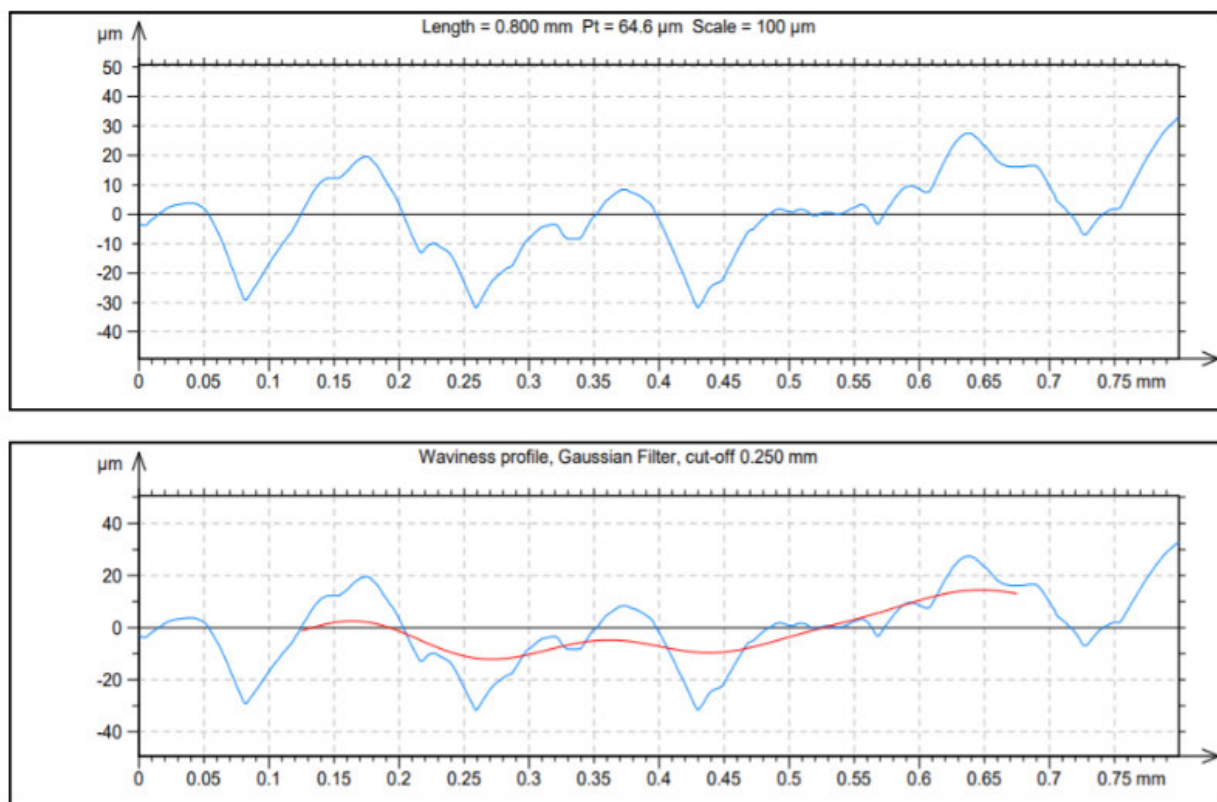
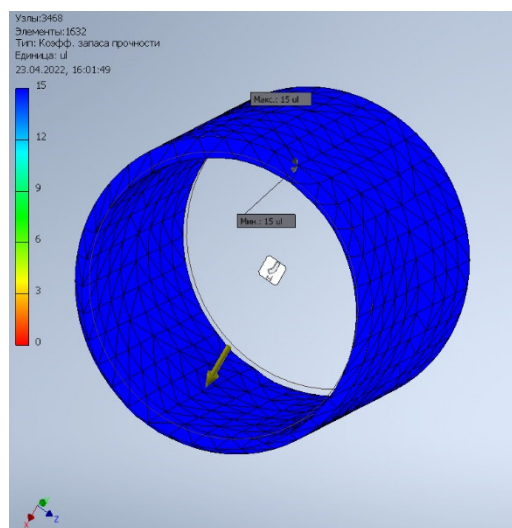


Рис. 6. Профилограмма поверхности напечатанной детали

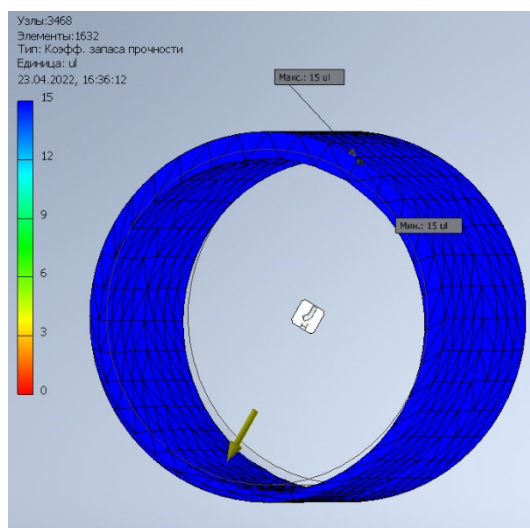
Fig. 6. Profilogram of the surface of the printed part

Компьютерное моделирование прочностных характеристик втулок из заводского материала и материала, полученного методом 3D-печати после удаления полимера, проводили в программном комплексе Autodesk Inventor с использова-

нием модуля МКЭ Autodesk Nastran. Было установлено, что на стенки втулок действует нагрузка от веса приводного вала экскаватора массой 17 кг. Расчет был проведен для обоих материалов.



а



б

Рис. 7. Результаты расчета втулок на прочность: а – заводской материал; б – полученный в результате 3D-печати после выжигания полимера

Fig. 7. Results of calculation of bushings for strength: а – factory material; б – obtained as a result of 3D printing after polymer burning

На изображениях, представленных в результате расчета, можно увидеть значения прочности и коэффициента запаса прочности для обоих материалов. Исследования показали, что втулка, изготовленная методом 3D-печати, имеет прочностные характеристики, аналогичные заводской втулке, что говорит о высоком качестве и прочности напечатанной детали. Таким образом, результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о пригодности материала, полученного методом 3D-печати, для изготовления втулок.

Представленные в работе результаты будут способствовать ресурсосбережению и импортозамещению при разработке новых порошковых материалов и изделий из них [11–20].

Выводы

На основании проведенных исследований установлено, что втулка, изготовленная методом 3D-печати, способна выдерживать массу полуоси с высоким запасом прочности. Бронза, полученная таким способом, может выполнять антифрикционную функцию при работе в условиях трения.

Развитие подобной технологии позволяет значительно удешевить производство металлических изделий на 3D-принтерах, используя метод послойной наплавки металлополимера. Это особенно актуально для создания прототипов и малых серий изделий, т. к. это позволяет сократить затраты на производство и ускорить процесс разработки.

Важно отметить, что существует возможность снижения себестоимости исходного материала для изделий, изготовленных методом 3D-печати послойной наплавкой металлопластиковой проволоки путем использования в качестве наполнителя порошка, полученного из отходов промышленного производства. Это позволяет использовать экологически чистые материалы и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

Таким образом, использование метода 3D-печати для изготовления метал-

лических изделий имеет большой потенциал для промышленности и научных исследований. Это позволяет создавать высококачественные, прочные и точные изделия со снижением затрат на производство. Использование метода 3D-печати для изготовления металлических изделий, таких как втулки, позволяет получать изделия с высокой точностью и качеством. Бронза, полученная 3D-печатью, имеет аналогичный химический состав и высокую прочность, что делает ее пригодной для использования в машиностроении.

Список литературы

1. Латыпов Р. А., Стрижеус В. А. Изготовление детали типа «втулка» методом 3D-печати послойной наплавкой металлопластиковой проволоки с бронзовым наполнителем // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: сборник научных трудов XVII Международной научно-практической конференции / редколл.: М. С. Разумов (отв. ред.). Курск: Университетская книга, 2022. С. 232–236.
2. Практическое руководство по металлографии судостроительных материалов / А. И. Балусев, Л. А. Бозина, Г. И. Николаев [и др.] // под ред. чл.-кор. АН СССР И. В. Горынина. Л.: Судостроение, 1982. 136 с.
3. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Получение и исследование композиционных медных гальванических покрытий, модифицированных медными электроэрозионными порошками микро- и нанодисперсий: монография. Курск: Университетская книга, 2016. 131 с.
4. Сравнительный рентгеноспектральный микроанализ медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием, и медного порошка ПМС-1 / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова // Электromеталлургия. 2017. № 4. С. 36–39.
5. Электроэрозионные медные порошки для гальванических покрытий / Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеев, Е. В. Агеева // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. № 4 (112). С. 18–20.
6. Электроэрозионные порошки микро- и нанометрических фракций для производства твердых сплавов / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеева, О. В. Кругляков, Г. Р. Латыпова // Электromеталлургия. 2016. № 1. С. 16–20.
7. Агеева Е. В., Агеев Е. В., Карпенко В. Ю. Изучение формы и элементного состава порошка, полученного из вольфрамсодержащих отходов инструментальных материалов электроэрозионным диспергированием в водной среде // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. № 4 (112). С. 14–17.
8. Получение и исследование порошков из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов электроэрозионным диспергированием: монография / Е. В. Агеев, Р. А. Латыпов, Е. В. Агеева, А. А. Давыдов. Курск: ИП Горохов А. А., 2013. 200 с.
9. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Морфология и элементный состав медных электроэрозионных порошков, пригодных к спеканию // Вестник машиностроения. 2014. № 10. С. 66–68.
10. Агеева Е. В., Хардилов С. В., Агеева А. Е. Структура и свойства спеченных образцов из электроэрозионных хромсодержащих порошков, полученных в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 4–11.
11. Хардилов С. В., Агеева Е. В., Агеева А. Е. Анализ характеристик износостойкости спеченных изделий из электроэрозионного порошка стали X13, полученного в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 58–64.
12. Латыпов Р. А., Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Сравнительный рентгеноспектральный микроанализ медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием, и медного порошка ПМС-1 // Электromеталлургия. 2017. № 4. С. 36–39.

13. Исследование алюминиевого порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, Е. П. Новиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 4. С. 19–22.
14. Оценка износостойкости электроискровых покрытий, полученных с использованием электроэрозионных порошков быстрорежущей стали / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, А. Ю. Алтухов, В. Ю. Карпенко // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 1. С. 71–76.
15. Elemental composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy / R. A. Latypov, G. R. Latypova, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // Russian Metallurgy (Metally). 2017. Vol. 2017, no. 12. P. 1083–1085.
16. Агеев Е. В., Поданов В. О., Агеева А. Е. Микроструктура и элементный состав порошков, полученных в условиях электроэрозионной металлургии отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в воде // Металлург. 2022. № 5. С. 72–77.
17. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. С. Чернов, Г. С. Маслов, Е. И. Паршина // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 1 (46). С. 85–90.
18. Разработка установки для получения порошков из токопроводящих материалов / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин, Р. А. Латыпов, Р. В. Бобрышев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11, № 5-2. С. 234–237.
19. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Исследование влияния электрических параметров установки на процесс порошкообразования при электроэрозионном диспергировании отходов твердого сплава // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11, № 5-2. С. 238–240.
20. Физико-механический подход к анализу процессов вытяжки с утонением цилиндрических изделий с прогнозированием деформационной повреждаемости материала / Г. М. Журавлев, Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, А. Н. Сергеев, Е. В. Агеева, Д. В. Малий // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 4 (67). С. 39–56.

References

1. Latypov R. A., Strizheus V. A. Izgotovlenie detali tipa "vtulka" metodom 3D-pechati posloinoi naplavoiki metallopla-stikovoï provoloki s bronzovym napolnitelem [Production of a "sleeve" type part by 3d printing by layer-by-layer welding of metal-plastic wire with bronze filler]. *Sovremennyye instrumental'nye sistemy, informatsionnye tekhnologii i innovatsii. Sbornik nauchnykh trudov XVII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Modern tool systems, information technologies and innovations. Collection of scientific papers of the XVII International Scientific and Practical Conference]; ed. by M. S. Razumov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 232–236.
2. Baluyev A. I., Bozina L. A., Nikolaev G. I., etc. Prakticheskoe rukovodstvo po metallografii sudostroitel'nykh materialov [Practical guide to metallography of shipbuilding materials]; ed. by I. V. Gorynin. Leningrad, Sudostroenie Publ., 1982. 136 p.
3. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Poluchenie i issledovanie kompozitsionnykh mednykh gal'vanicheskikh pokrytii, modifitsirovannykh mednymi elektroerozionnymi poroshkami mikro- i nanofraktsii [Preparation and study of composite copper electroplating coatings modified with copper electroerosion powders of micro- and nanofractions]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2016. 131 p.
4. Latypov R. A., Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Sravnitel'nyi rentgenospektral'nyi mikroanaliz mednogo poroshka, poluchennogo elektroerozionnym dispergirovaniem, i mednogo poroshka PMS-1 [Comparative X-ray spectral microanalysis of copper powder obtained by electroerosive dispersion and PMS-1 copper powder]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2017, no. 4, pp. 36–39.
5. Horyakova N. M., Ageev E. V., Ageeva E. V. Elektroerozionnye mednye poroshki dlya gal'vanicheskikh pokrytii [Electroerosive copper powders for electroplating coatings]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2014, no. 4 (112), pp. 18–20.
6. Latypov R. A., Ageeva E. V., Kruglyakov O. V., Latypova G. R. Elektroerozionnye poroshki mikro- i nanometricheskikh fraktsii dlya proizvodstva tverdykh splavov [Electroerosive powders of micro- and

nanometric fractions for the production of hard alloys]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2016, no. 1, pp. 16–20.

7. Ageeva E. V., Ageev E. V., Karpenko V. Yu. Izuchenie formy i elementnogo sostava poroshka, poluchennogo iz vol'framsoderzhashchikh otkhodov instrumental'nykh materialov elektroerozionnym dispergirovaniem v vodnoi srede [Study of the form and elemental composition of powder obtained from tungsten-containing waste of tool materials by electroerosive dispersion in an aqueous medium]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2014, no. 4 (112), pp. 14–17.

8. Ageev E. V., Latypov R. A., Ageeva E. V., Davydov A. A. Poluchenie i issledovanie poroshkov iz otkhodov vol'framsoderzhashchikh tverdykh splavov elektroerozionnym dispergirovaniem [Preparation and research of powders from waste of tungsten-containing hard alloys by electroerosive dispersion]. Kursk, IP Gorokhov A. A. Publ., 2013. 200 p.

9. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morfologiya i elementnyi sostav mednykh elektroerozionnykh poroshkov, prigodnykh k spekaniyu [Morphology and elemental composition of copper electroerosive powders suitable for sintering]. *Vestnik mashinostroeniya = Bulletin of mechanical engineering*, 2014, no. 10, pp. 66–68.

10. Ageeva E. V., Hardikov S. V., Ageeva A. E. Struktura i svoystva spechennykh obraztsov iz elektroerozionnykh khromsoderzhashchikh poroshkov, poluchennykh v butilovom spirte [Structure and properties of sintered samples from electroerosive chromium-containing powders obtained in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, techniques and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 4–11.

11. Hardikov S. V., Ageeva E. V., Ageeva A. E. Analiz kharakteristik iznosostoikosti spechennykh izdelii iz elektroerozionnogo poroshka stali Kh13, poluchennogo v butilovom spirte [Analysis of wear resistance characteristics of sintered products made of electroerosion powder of steel X13 obtained in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 58–64.

12. Latypov R. A., Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Sravnitel'nyi rentgenospektral'nyi mikroanaliz mednogo poroshka, poluchennogo elektroerozionnym dispergirovaniem, i mednogo poroshka PMS-1 [Comparative X-ray spectral microanalysis of copper powder obtained by electroerosive dispersion and copper powder PMS-1]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2017, no. 4, pp. 36–39.

13. Latypov R. A., Ageev E. V., Ageeva E. V., Novikov E. P. Issledovanie alyuminievogo poroshka, poluchennogo metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya v distillirovannoi vode [Investigation of aluminum powder obtained by electroerosive dispersion in distilled water]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All materials. Encyclopedic reference*, 2016, no. 4, pp. 19–22.

14. Ageeva E. V., Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Yu., Karpenko V. Yu. Otsenka iznosostoikosti elektroiskrovykh pokrytii, poluchennykh s ispol'zovaniem elektroerozionnykh poroshkov bystrorezhushchei stali [Assessment of the wear resistance of electric spark coatings obtained using high-speed steel electroerosion powders]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2015, no. 1, pp. 71–76.

15. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Elemental composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2017, vol. 2017, no. 12, pp. 1083–1085.

16. Ageev E. V., Podanov V. O., Ageeva A. E. Mikrostruktura i elementnyi sostav poroshkov, poluchennykh v usloviyakh elektroerozionnoi metallurgii otkhodov zharoprochnogo nikel'evogo splava ZhS6U v vode [Microstructure and elemental composition of powders obtained under conditions of electroerosive metallurgy of waste heat-resistant nickel alloy ZhS6U in water]. *Metallurg = Metallurgist*, 2022, no. 5, pp. 72–77.

17. Ageev E. V., Ageeva E. V., Chernov A. S., Maslov G. S., Parshina E. I. Opredelenie osnovnykh zakonornostei protsessa polucheniya poroshkov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [Determination of the basic laws of the process of obtaining powders by the method of electroerosive dispersion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2013, no. 1 (46), pp. 85–90.

18. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A., Bobryshev R. V. Razrabotka ustanovki dlya polucheniya poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Development of an installation for obtaining powders from conductive materials]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk = Izvestiya Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2009, vol. 11, no. 5-2, pp. 234–237.

19. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Issledovanie vliyaniya elektricheskikh parametrov ustanovki na protsess poroshkoobrazovaniya pri elektroerozionnom dispergirovanii otkhodov tverdogo splava [Investigation of the influence of electrical parameters of the installation on the process of powder formation during electroerosive dispersion of solid alloy waste]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk = Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2009, vol. 11, no. 5-2, pp. 238–240.

20. Zhuravlev G. M., Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Sergeev A. N., Ageeva E. V., Maliy D. V. Fiziko-mekhanicheskii podkhod k analizu protsessov vytyazhki s utoneniem tsilindricheskikh izdelii s prognozirovaniem deformatsionnoi povrezhdaemosti materiala [Physico-mechanical approach to the analysis of drawing processes with thinning of cylindrical products with the prediction of deformation damage of the material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 4 (67), pp. 39–56.

Информация об авторах / Information about the Authors

Латыпов Рашит Абдулхакович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры оборудования и технологии сварочного производства, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: latipov46@mail.ru, ORCID 0000-0002-9988-2765

Rashit A. Latypov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of the Department of Equipment and Technology of Welding Production, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: latipov46@mail.ru, ORCID 0000-0002-9988-2765

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

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

Стрижеус Валерий Александрович, студент кафедры технологии оборудования и сварочного производства, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: valery.strizheus@gmail.com

Valery A. Strizheus, Student of the Department of Equipment Technology and Welding Production, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: valery.strizheus@gmail.com

Бугеррума Кахина, студент кафедры технологии оборудования и сварочного производства, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: kahina503@gmail.com

Kahina Bugerruma, Student of the Department of Equipment Technology and Welding Production, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: kahina503@gmail.com

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762.03

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-21-33>

Исследование структуры и свойств стали Г13 с модифицирующими и органическими добавками

Ж. В. Еремеева^{1,2}, Ю. С. Тер-Ваганянец² ✉

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский проспект, д. 4, г. Москва 119049, Российская Федерация

² Московский политехнический университет
ул. Большая Семёновская, д. 38, г. Москва 107023, Российская Федерация

✉ e-mail: juliatv1990@mail.ru

Резюме

Цель исследования – определить влияние модифицирующих и органических добавок на структуру и свойства порошковой стали Г13.

Методы. Проводилось исследование микроструктуры и механических свойств стали Г13 с модифицирующими и органическими добавками. В качестве модифицирующих добавок использовались: порошок наноксида алюминия и порошок наноксида циркония. В качестве органических добавок использовались: этиленбис-стеаромид, стеарат никеля, стеарат меди, стеарат марганца, стеарат железа. Исследование микроструктуры проводилось на электронном микроскопе марки S-3400N. Твердость определяли по глубине отпечатка методом Роквелла. В качестве индентора был взят стальной закаленный шарик диаметром 1,56 мм. Испытания на изгиб проводили на электрогидравлической разрывной машине HUS-2010z системы MFL в автоматическом режиме с помощью персонального компьютера IBM PX.

Результаты. При исследовании микроструктуры стали Г13 установлено, что наиболее мелкозернистая структура аустенита наблюдается у стали, имеющей следующий состав исходной шихты: Fe + 14,5%FeMn + 1,2%C + ZrO₂(нано). Равномерная структура аустенита с мелкими округлыми порами наблюдается у стали Г13, имеющей следующие составы исходной шихты: Fe + 13%FeMn + 1,3%C + 1%Сm.Си; Fe + 14,5%FeMn + 1,2%C + 0,5%Сm.Мп (теплое смешивание). Исследование механических характеристик показало, что наилучшим сочетанием твердости после спекания и прочности на изгиб обладают заготовки из порошковой смеси состава Fe + 14,5%FeMn + 1,2%C + 0,5% Сm. Ni.

Заключение. Наиболее положительное влияние на структуру порошковой стали Г13 оказали модифицирующая добавка порошка наноксида циркония, а также органические добавки стеарата меди и стеарата марганца. Наилучшим сочетанием механических характеристик (твердости и прочности на изгиб) обладают заготовки, в которые вводилась органическая добавка стеарата никеля.

Ключевые слова: порошковые стали; модифицирующие добавки; органические добавки; твердость; микроструктура; прочность на изгиб.

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

Для цитирования: Еремеева Ж. В., Тер-Ваганянец Ю. С. Исследование структуры и свойств стали Г13 с модифицирующими и органическими добавками // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 21–33. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-21-33>.

Поступила в редакцию 06.06.2023

Подписана в печать 16.07.2023

Опубликована 29.09.2023

© Еремеева Ж. В., Тер-Ваганянец Ю. С., 2023

Study of the Structure and Properties of Steel G13 with Modifying and Organic Additives

Zhanna V. Ereemeeva^{1,2}, Yuliya S. Ter-Vaganyants²

¹ National Research Technological University MISiS
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

² Moscow Polytechnic University
38 Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow 107023, Russian Federation

✉ e-mail: juliatv1990@mail.ru

Abstract

The purpose of the study – is to determine the effect of modifying and organic additives on the structure and properties of G13 powder steel.

Methods. The study of the microstructure and mechanical properties of G13 sludge with modifying and organic additives was carried out. As modifying additives were used: nano-aluminum oxide powder and nano-zirconium oxide powder. The following organic additives were used: ethylene-bis-stearamide, nickel stearate, copper stearate, manganese stearate, iron stearate. The microstructure was studied using an S-3400N electron microscope. Hardness was determined by the depth of the indentation by the Rockwell method. A hardened steel ball with a diameter of 1.56 mm was taken as an indenter. Bending tests were carried out on an MFL HUS-2010z electro-hydraulic tensile testing machine in automatic mode using an IBM PX personal computer.

Results. When studying the microstructure of steel G13, it was found that the most fine-grained austenite structure is observed in steel with the following composition of the initial charge: Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + ZrO₂ (nano). A uniform structure of austenite with small rounded pores is observed in steel G13, which has the following compositions of the initial charge: Fe + 13% FeMn + 1.3% C + 1% St.Cu; Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St.Mn (warm mix). The study of mechanical characteristics has shown that the best combination of hardness after sintering and bending strength is possessed by workpieces made from a powder mixture of composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St. Ni.

Conclusion. The most positive effect on the structure of G13 powder steel was exerted by the modifying additive of nano-zirconium oxide powder, as well as organic additives of copper stearate and manganese stearate. The best combination of mechanical characteristics (hardness and bending strength) is exhibited by billets into which an organic additive of nickel stearate was introduced.

Keywords: powder steels; modifying additives; organic additives; hardness; microstructure; bending strength.

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

For citation: Ereemeeva Z. V., Ter-Vaganyants Y. S. Study of the Structure and Properties of Steel G13 with Modifying and Organic Additives. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 21–33. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-21-33>

Received 06.06.2023

Accepted 16.07.2023

Published 29.09.2023

Введение

Высокомарганцовистые аустенитные стали, известные как стали Гадфильда, были представлены сэром Робертом Хэдфилдом [1; 2]. Они обладают хорошей прочностью, ударной вязкостью и ударопрочностью. Несмотря на то, что они долгое время использовались в нескольких

отраслях промышленности, точное происхождение этих свойств все еще остается сложным и зависит от нескольких факторов, таких как химический состав, рабочая температура и приложенное напряжение. Тем не менее основные объяснения высокой стойкости к механическому упрочнению связывают со скольжением дислока-

ций, динамическим старением при деформации, ε - или α -мартенситного превращения и двойникования [3–10].

Износостойкость и устойчивость к высоким статическим и динамическим нагрузкам стали Г13 намного выше, чем у большинства известных материалов. Однако данная сталь чувствительна к содержанию неметаллических включений и изменению содержания таких элементов, как C, Si, S, а также легированию. По-

этому улучшение структуры износостойкой стали Г13 представляет сложную материаловедческую задачу [11–20].

Целью данной работы являлось определение влияния модифицирующих и органических добавок на структуру и свойства порошковой стали Г13.

Материалы и методы

Исследования проводились на порошковых смесях, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Составы порошковых смесей и способы смешивания

Table 1. Compositions of powder mixtures and mixing methods

№	Составы и виды смешивания
1	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Ni (теплое смешивание)
2	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Cu (теплое смешивание)
3	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Mn (теплое смешивание)
4	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Fe (теплое смешивание)
5	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% ЭБС + Гексан (мокрое смешивание)
6	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 1% ЭБС + Гексан (мокрое смешивание)
7	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Mn (однстадийное смешивание)
8	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Fe (однстадийное смешивание)
9	Fe + 13% FeMn + 1,3% C + 1% Ст. Cu (однстадийное смешивание)
10	Fe + 13% FeMn + 1,3% C + 1% Ст. Ni (однстадийное смешивание)
11	Fe + 13% FeMn + 1,3% C (однстадийное смешивание)
12	Fe + 14% FeMn + 1,1% C + 1% Al ₂ O ₃ (нано) (однстадийное смешивание)
13	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + ZrO ₂ (нано) (однстадийное смешивание)

В качестве основы для изготовления исследуемых порошковых смесей был взят железный порошок марки ПЖРВ 2.200.28 (ТУ 14–1–5365–98) производства ПАО «Северсталь». В качестве легирующих добавок применялись: графит искусственный специальный малозольный ГИСМ (ТУ 48-20-54-84) и порошок ферромарганца ФМн 78 (ГОСТ 4755-91).

В качестве модифицирующих добавок применялись: порошок наноксида алюминия и порошок наноксида циркония.

В качестве органических добавок применялись: этилен-бис-стеаромид, стеарат никеля, стеарат меди, стеарат марганца, стеарат железа.

Методика получения образцов

В первую очередь на конусной инерционной дробилке был измельчен ферромарганец, потом проводилось фракционирование и доизмельчение до размера частиц 80 мкм и менее, после чего измельченный порошок ферромарганца смешивался с порошком железа, далее вводили

углерод и различные органические и модифицирующие добавки.

Смешивание проводили по нескольким вариантам:

1. Одностадийное смешивание в течение 60 мин. Его проводили в смесителях «Турбула» или двухконусном смесителе.

2. Двухэтапное смешивание. На первом этапе смазка смешивалась со смесью порошка железа и порошка ферромарганца в течение 60 мин. Затем вводился графит и проводился второй этап смешивания в лопастном смесителе с подогревом $T = 80^{\circ}\text{C}$ еще в течение 30 мин.

3. Двухэтапное смешивание. На первом этапе, как и в предыдущем варианте, смазка смешивалась со смесью порошка железа и порошка ферромарганца в течение 60 мин. Затем вводили графит, также вводили либо этиловый спирт, либо гексан и проводили второй этап смешивания в лопастном смесителе в течение 30 минут.

Формование порошковых смесей проводилось на лабораторном гидравлическом прессе в стальных пресс-формах. Диаметр пресс-форм составлял 12 мм. Для определения уплотняемости и выбора оптимального давления прессования его варьировали от 200 до 900 МПа.

Спекание проводилось в 2 этапа. Первый этап – в трубчатой печи, температура нагрева составляла 1000°C , изотермическая выдержка 1 час, атмосфера спекания – водород. На данном этапе применялась засыпка из оксида алюминия, служащая для предотвращения припекания образцов друг к другу. Охлаждение проводили в течение 15 минут до комнатной температуры в камере-холодильнике, которая охлаждается проточной водой. Целью

данного спекания являлось выжигание летучих легкоплавких материалов. Его можно считать предварительным.

Второй этап спекания проводился в вакуумной печи, температуры нагрева составляли 1200°C и 1300°C , выдержка при нагреве 1 час. Охлаждение происходило вместе с печью в течение 5 часов.

Методика проведения испытаний

Для исследования структуры применялся электронный микроскоп марки S-3400N фирмы Hitachi High-Technologies Corporation, который оснащен рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Для определения твердости исследуемых образцов применяли метод Роквелла. В качестве индентора был выбран стальной закаленный шарик диаметром 1,56 мм. Нагрузка прилагалась последовательно в две стадии (ГОСТ 9013-59): сначала предварительная, обычно равная 10 кгс (для устранения влияния упругой деформации и различной степени шероховатости), а затем основная 100 кгс.

Испытания на изгиб проводили на электрогидравлической разрывной машине HUS-2010z системы MFL в автоматическом режиме с помощью персонального компьютера IBM PX. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 14019-80. Для проведения испытания на изгиб были изготовлены образцы размером $42 \times 6 \times 6$ мм.

Результаты и их обсуждение

Структуры стали Г13, полученные с помощью электронной микроскопии, представлены на рисунках 1–13.

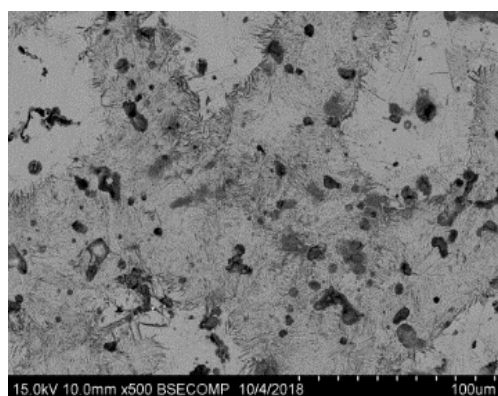
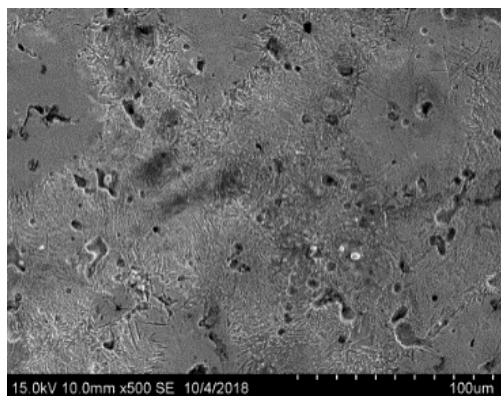


Рис. 1. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Ni (теплое смешивание)

Fig. 1. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St. Ni (warm mix)

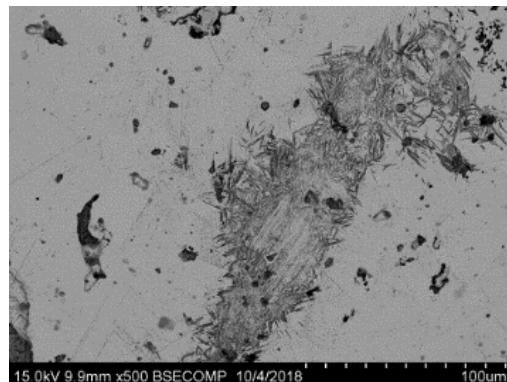
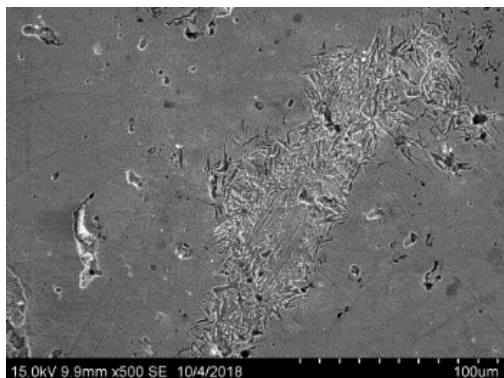


Рис. 2. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Cu (теплое смешивание)

Fig. 2. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St. Cu (warm mix)

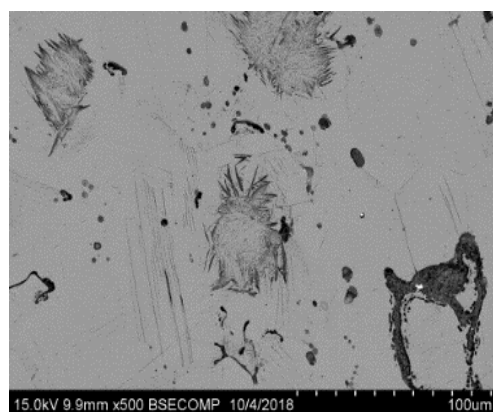
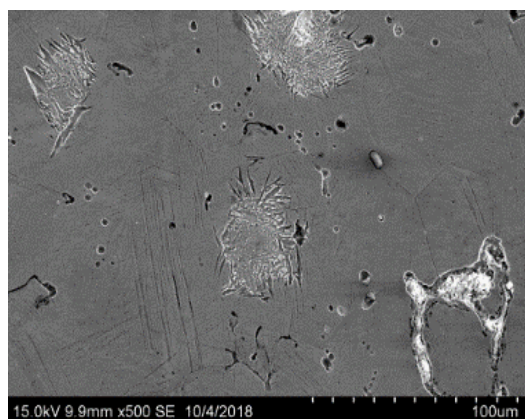


Рис. 3. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Mn (теплое смешивание)

Fig. 3. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St. Mn (warm mix)

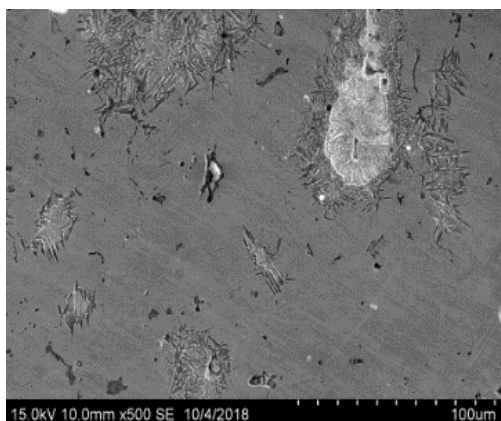


Рис. 4. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5%Ст. Fe (однастадийное смешивание)

Fig. 4. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St. Fe (single-stage mixing)

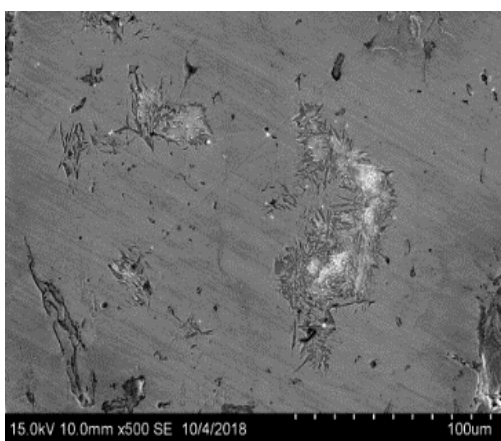
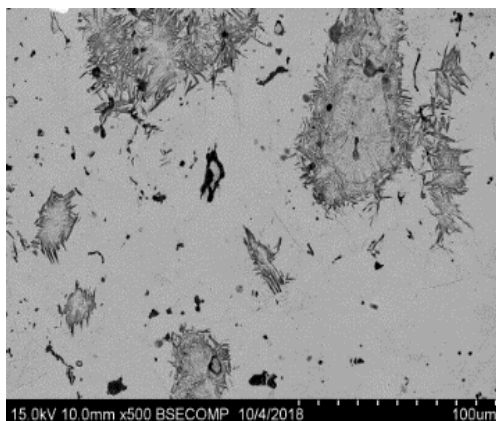


Рис. 5. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Fe (теплое смешивание)

Fig. 5. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St. Fe (warm mix)

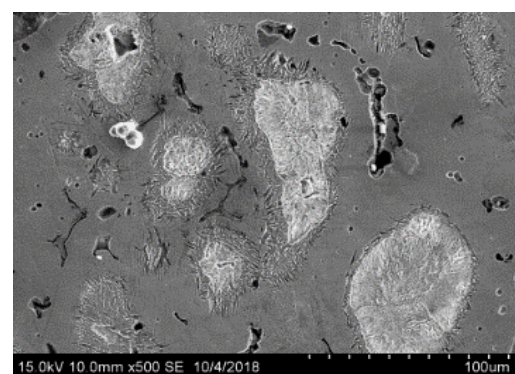
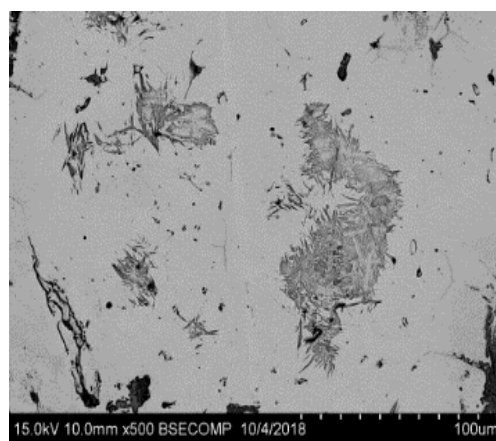
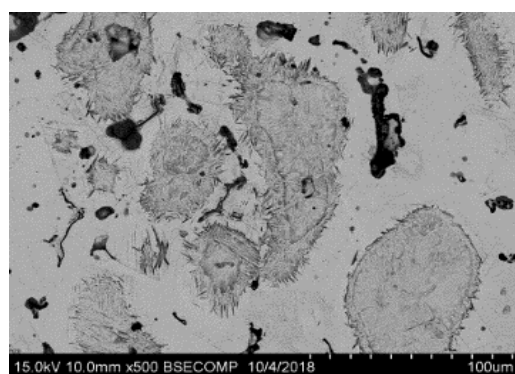


Рис. 6. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Ni (однастадийное смешивание)

Fig. 6. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% St. Ni (single-stage mixing)



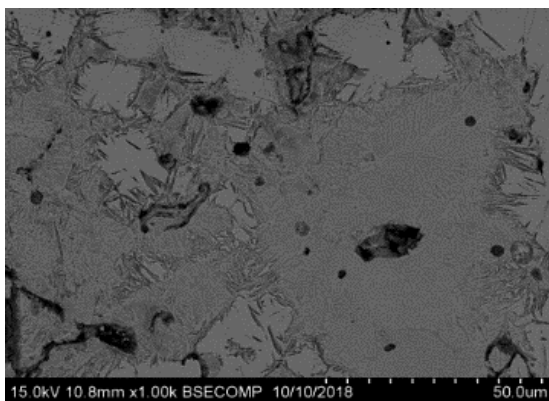


Рис. 7. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% ЭБС+ Гексан (мокрое смешивание)

Fig. 7. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 0.5% EBS + Hexane (wet mixing)

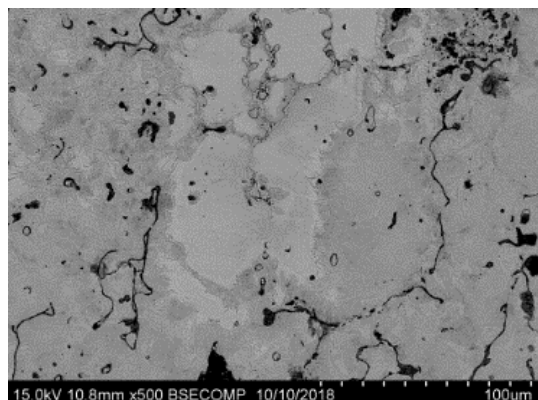
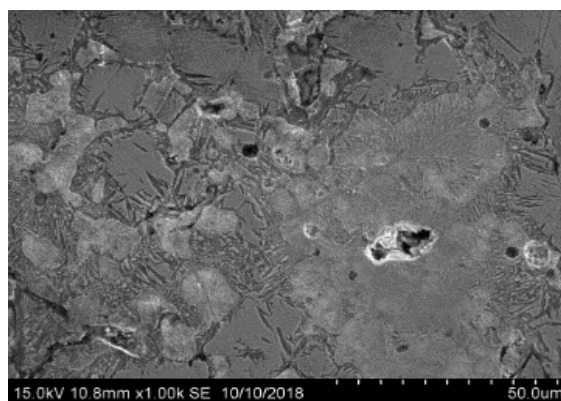


Рис. 8. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 1% ЭБС+ Гексан (мокрое смешивание)

Fig. 8. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + 1% EBS + Hexane (wet mixing)

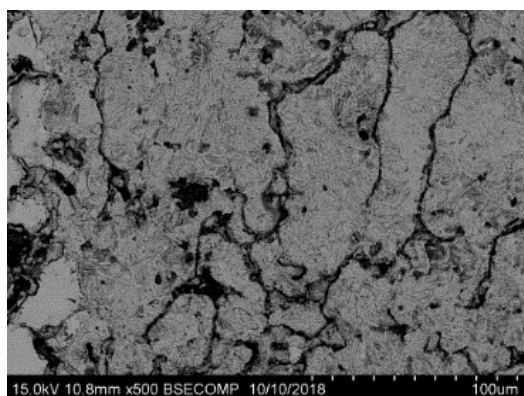
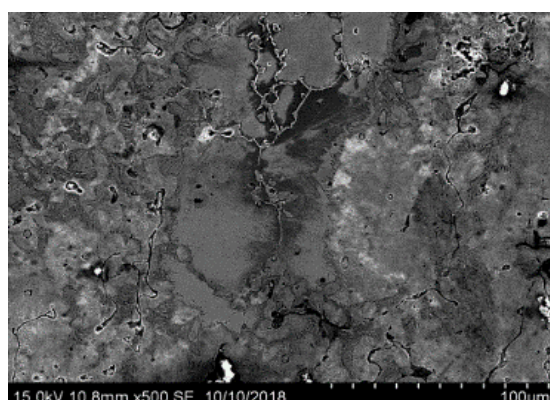
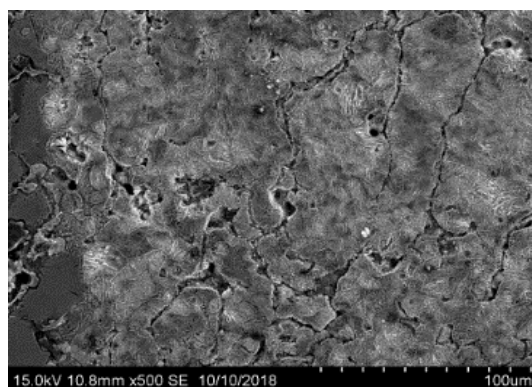


Рис. 9. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14% FeMn + 1,1% C + 1% Al₂O₃ (нано) (одностадийное смешивание)

Fig. 9. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14% FeMn + 1.1% C + 1% Al₂O₃ (nano) (single-stage mixing)



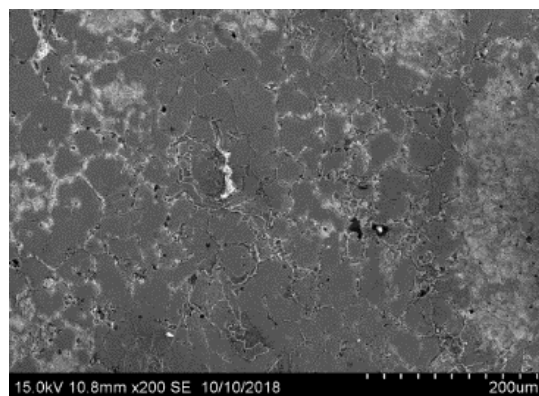
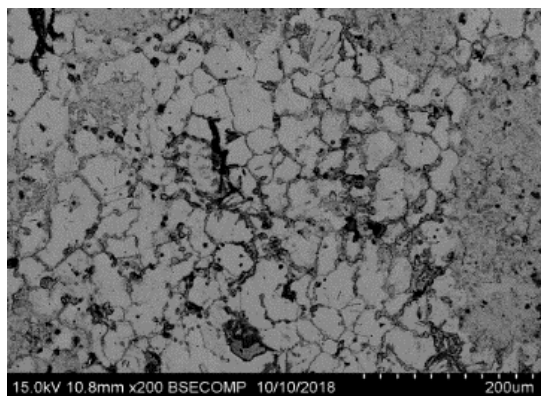


Рис. 10. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + ZrO₂(нано) (однстадийное смешивание)

Fig. 10. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 14.5% FeMn + 1.2% C + ZrO₂ (nano) (single-stage mixing)

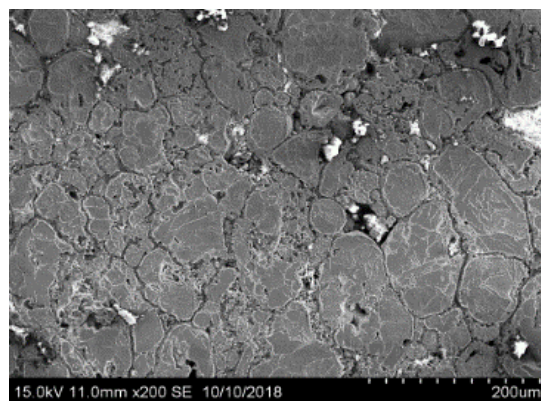
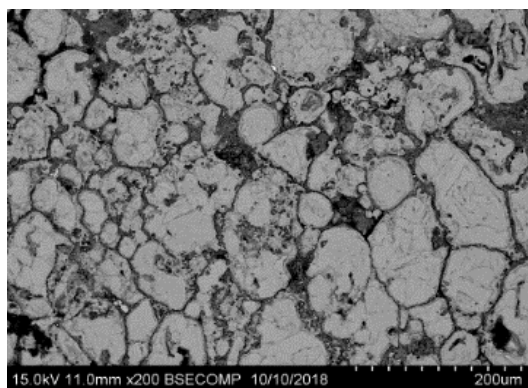


Рис. 11. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 13%FeMn + 1,3%C + 1% Ст. Cu (однстадийное смешивание)

Fig. 11. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 13% FeMn + 1.3% C + 1% St. Cu (single-stage mixing)

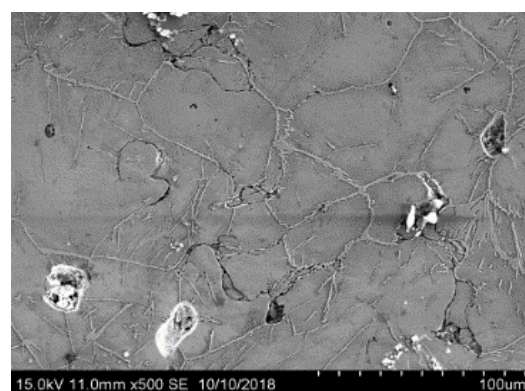
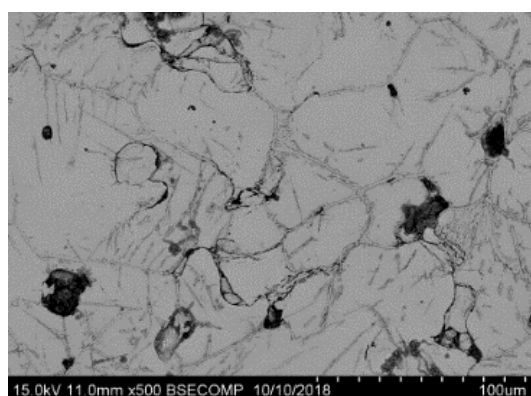


Рис. 12. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 13% FeMn + 1,3% C (однстадийное смешивание)

Fig. 12. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 13% FeMn + 1.3% C (single-stage mixing)

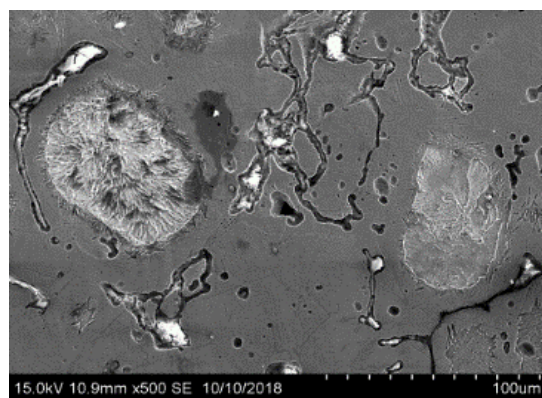
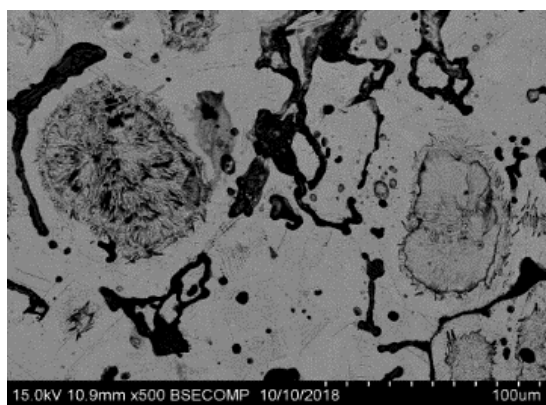


Рис. 13. Микроструктура стали Г13, имеющей состав Fe + 13% FeMn + 1,3% C + 1% Ст. Mn (однотайное смешивание)

Fig. 13. Microstructure of steel G13, having the composition Fe + 13% FeMn + 1.3% C + 1% St. Mn (single stage mixing)

Из представленных фотографий микроструктуры видно, что наиболее мелкозернистая структура аустенита наблюдается у стали Г13, имеющей следующий состав исходной шихты: Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + ZrO₂(нано), наиболее крупнозернистая структура выявлена у стали Г13, имеющей следующие составы исходной шихты: Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% ЭБС + Гексан (мокрое смешивание); Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Fe (теплое смешивание). Равномерная структура аусте-

нита с мелкими округлыми порами наблюдается у стали Г13, имеющей следующие составы исходной шихты: Fe + 13% FeMn + 1,3% C + 1% Ст. Cu; Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Mn (теплое смешивание).

Механические свойства определялись на образцах, сформированных при давлении 700 МПа. Определялась твердость после первого и второго спекания и прочность при изгибе образцов после двух этапов спекания (табл. 2).

Таблица 2. Сводная таблица механических свойств порошковой стали Г13 при введении органических и модифицирующих добавок

Table 2. Summary table of mechanical properties of powder steel G13 with the introduction of organic and modifying additives

№	Составы	Твёрдость после 1-го спекания, HRB	Твёрдость после 2-го спекания, HRB	Предел прочности на изгиб, МПа
1	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Fe (теплое смешивание)	63±2	125±5	570±30
2	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Mn (теплое смешивание)	45±3	147±9	602±21
3	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Cu (теплое смешивание)	50±1	157±6	644±24
4	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Ni (теплое смешивание)	72±2	178±6	662±33
5	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% Ст. Fe (теплое смешивание)	49±6	166±2	345±15
6	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + 0,5% ЭБС + Гексан (мокрое смешивание)	58±2	180±5	460±35

Окончание таблицы 1

Ending table 1

№	Составы	Твёрдость после 1-го спекания, HRB	Твёрдость после 2-го спекания, HRB	Предел прочности на изгиб, МПа
7	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + + 1% ЭБС + Гексан (мокрое смешивание)	62±3	166±6	585±20
8	Fe + 14% FeMn + 1,1% C + + 1% Al ₂ O ₃ (нано) (одностадийное смешивание)	56±4	169±10	624±19
9	Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + + ZrO ₂ (нано) (одностадийное смешивание)	64±6	152±7	479±13
10	Fe + 13% FeMn + 1,3% C (одностадийное смешивание)	68±4	171±5	373±22
11	Fe + 13% FeMn + 1,3% C + 1% Ст. Ni (одностадийное смешивание)	–	–	380±30
12	Fe + 13% FeMn + 1,3% C + 1% Ст. Cu (одностадийное смешивание)	–	–	485±32
13	Fe + 13% FeMn + 1% C + 0,5% Ст. Mn (одностадийное смешивание)	66±4	145±4	316±27

Как видно из данных, представленных в таблице 2, у всех образцов после проведения 2 спекания идет увеличение твердости. Это связано с прохождением массопереноса при спекании и поверхностной миграции вещества, а также с объемным течением вещества, которое обусловлено сокращением объема пор.

Наилучшим сочетанием твердости после 2-го спекания и прочности на изгиб обладают заготовки из порошковой смеси состава Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + + 0,5% Ст. Ni.

Выводы

1. Наиболее мелкозернистая структура аустенита наблюдается у стали Г13,

имеющей следующий состав исходной шихты: Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + + ZrO₂(нано).

2. Равномерная структура аустенита с мелкими округлыми порами наблюдается у стали Г13, имеющей следующие составы исходной шихты: Fe + 13% FeMn + + 1,3% C + % Ст. Cu; Fe + 14,5% FeMn + + 1,2% C + 0,5% Ст. Mn (теплое смешивание).

3. Наилучшим сочетанием твердости после спекания и прочности на изгиб обладают заготовки из порошковой смеси состава Fe + 14,5% FeMn + 1,2% C + + 0,5% Ст. Ni.

Список литературы

1. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии. М.: МИСиС, 2002. 318 с.
2. German R. M. Powder metallurgy and particulate materials processing: The processes, materials, products, properties and applications. Princeton, USA, Metal Powder Industries Federation, 2005. 528 p.

3. Гарост А. И. Влияние марганца на микросостав и характеристики экономнолегированных марганцовистых сталей // Литье и металлургия. 2006. № 4. С. 107–114.
4. Порошковая металлургия: современное состояние и перспективы развития: монография / В. В. Савич, С. А. Оглезнева. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2021. 695 с.
5. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships / O. Bouaziz, S. Allain, C. P. Scott, P. Cugy, D. Barbier // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2011. Vol. 15(4). P. 141–168.
6. Богачев И. Н., Еголаев В. Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М.: Металлургия, 1973. 295 с.
7. Современные технические решения повышения эксплуатационных свойств отливок из стали марки 110Г13Л / И. В. Михалкина, Д. Ю. Бычков, Б. Н. Мамедов, М. М. Наими // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. 2019. № 18. С. 72–81.
8. Бутенко В. И., Демешкин А. С., Гусакова Л. В. Особенности обработки и эксплуатации деталей машин из стали 110Г13Л // Фундаментальные основы физики, химии и механики наукоёмких технологических систем формообразования и сборки изделий: сборник трудов научного симпозиума технологов-машиностроителей. Ростов н/Д: Донской гос. техн. ун-т, 2020. С. 493–498.
9. Эгамбердиев, И. П., Шарафутдинов У. З., Улугов Г. Д. Исследование влияния состава и структуры на стали 110Г13Л // Journal of Advances in Engineering Technology. 2021. No. 2. P. 57–64.
10. Демент Т. В. Влияния модифицирования стали 110Г13Л на средний размер зерен и включений // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Нац. исслед. Томский политехнический ун-т. Томск, 2017. С. 99–101.
11. Чердынцев В. В., Калошкин С. Д., Томилин И. А. Фазовый состав и особенности структуры механосплавленных железомарганцевых сплавов // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95, вып. 4. С. 39–47.
12. Волосевич П. Ю., Гриднев В. Н., Петров Ю. Н. Влияние марганца на энергию дефекта упаковки в сплавах железо-марганец // Физика металлов и металловедение. 1976. Т. 42, вып. 2. С. 372–376.
13. Богачев И. Н., Филиппов М. А. Упрочнение высокомарганцевых сталей со структурой е-мартенсита при легировании и термомеханической обработке // Высокопрочные немагнитные стали. М.: Наука, 1978. С. 49–56.
14. Жердицкая Н. Н., Еремеева Ж. В. Влияние технологических факторов на структурообразование и свойства порошковой стали ПК Г13. Сообщение 1. Влияние неоднородности химического состава и пористости на структурообразование и свойства порошковой стали ПК Г13 // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 4. С. 3–7.
15. Влияние технологических факторов на структуру и свойства порошковой углеродистой стали, полученной электроимпульсным спеканием и упрочненной наночастицами / В. С. Панов, Р. А. Скориков, Ж. В. Еремеева [и др.] // Известия МГТУ «МАМИ». 2013. Т. 2, № 2 (16). С. 283–290.
16. Влияние температуры отпуска на стойкость арматурной стали 20ГС2 против водородного растрескивания / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 2 (27). С. 54–67.
17. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. С. Чернов [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 1 (46). С. 85–90.
18. Дьячкова Л. Н., Дечко М. М. Влияние нанодисперсных добавок на структуру и свойства порошковой углеродистой и высокохромистой стали // Нанотехнологии: наука и производство. 2015. № 3 (35). С. 5–14.
19. Панов В. С., Скориков Р. А. Влияние наноразмерных легирующих добавок на структуру и свойства порошковых углеродистых сталей // Нанотехнологии: наука и производство. 2015. № 3 (35). С. 40–45.
20. Влияние природы углерода и исходной пористости на структурообразование и свойства порошковой стали Г13П / Г. Х. Шарипзянова, Ж. В. Еремеева, С. С. Хламкова, Е. В. Морозова // Технические науки: интеграция науки и практики: сборник материалов Международного научного е-симпозиума / под ред. доц. Н. Ф. Сириной. Киров: МЦНИП, 2015. С. 54–60.

Reference

1. Libenson G. A., Lopatin V. Yu., Komarnickij G. V. *Processy poroshkovej metallurgii* [Processes of powder metallurgy]. Moscow, MISiS Publ., 2002. 318 p.
2. German R. M. Powder metallurgy and particulate materials processing: The processes, materials, products, properties and applications. Princeton, USA, Metal Powder Industries Federation, 2005. 528 p.
3. Garost A. I. Vliyanie marganca na mikrosostav i harakteristiki ekonomnolegirovannyh margancovistyh stali. *Lite i metallurgiya = Casting and metallurgy*, 2006, no. 4, pp. 107–114.
4. Savich V. V., Oglezneva S. A. Poroshkovaya metallurgiya: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya [Powder metallurgy: current state and prospects of development]. Perm, Perm National Research Politechnic Univ. Publ., 2021. 695 p.
5. Bouaziz O., Allain S., Scott C. P., Cugy P., Barbier D. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2011, vol. 15(4), pp. 141–168.
6. Bogachev I. N., Egolaev V. F. *Struktura i svojstva zhelezomargancevyh splavov* [Structure and properties of ferromanganese alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 295 p.
7. Mihalkina I. V., Bychkov D. Yu., Mamedov B. N., Naimi M. M. Sovremennye tekhnicheskie resheniya povysheniya ekspluatatsionnyh svojstv otlivok iz stali marki 110G13L [Modern technical solutions for improving the performance properties of castings from steel grade 110G13L]. *Tekhnologii metallurgii, mashinostroeniya i materialoobrabotki = Technologies of metallurgy, mechanical engineering and material processing*, 2019, no. 18, pp. 72–81.
8. Butenko V. I., Demeshkin A. S., Gusakova L. V. Osobennosti obrabotki i ekspluatatsii detalej mashin iz stali 110G13L [Features of processing and operation of machine parts made of steel 110G13L]. *Fundamental'nye osnovy fiziki, himii i mekhaniki naukoyomkih tekhnologicheskikh sistem formoobrazovaniya i sborki izdelij. Sbornik trudov nauchnogo simpoziuma tekhnologov-mashinostroitelej* [Fundamental foundations of physics, chemistry and mechanics of science-intensive technological systems of shaping and assembly of products. Collection of proceedings of the scientific symposium of mechanical engineering technologists]. Rostov-on-Don, Don. St. Technical Univ. Publ., 2020, pp. 493–498.
9. Egamberdiev I. P., Harafutdinov U. Z. S., Ulugov G. D. Issledovanie vliyaniya sostava i struktury na stali [Investigation of the effect of composition and structure on steel 110G13L]. *Journal of Advances in Engineering Technology = Journal of Advances in Engineering Technology*, 2021, no. 2, pp. 57–64.
10. Dement T. V. Vliyaniya modifitsirovaniya stali 110G13L na srednij razmer zeren i vkluchenij [Influence of modification of steel 110G13L on the average size of grains and inclusions]. *Perspektivy razvitiya fundamental'nyh nauk. Sbornik nauchnyh trudov XIV Mezhdunarodnoj konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenykh* [Prospects for the development of fundamental sciences. Collection of scientific papers of the XIV International Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists]. Tomsk, National Research Tomsk Polytechnic University Publ., 2017, pp. 99–101.
11. Cherdynceev V. V., Kaloshkin S. D., Tomilin I. A. Fazovyj sostav i osobennosti struktury mekhanosplavlennyh zhelezomargancevyh splavov [Phase composition and structural features of mechanically alloyed ferromanganese alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of metals and metal science*, 2003, vol. 95, is. 4, pp. 39–47.
12. Volosevich P. Yu., Gridnev V. N., Petrov Yu. N. Vliyanie marganca na energiyu defekta upakovki v splavah zhelezo-marganec [Influence of manganese on stacking fault energy in iron-manganese alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of metals and metal science*, 1976, vol. 42, is. 2, pp. 372–376.
13. Bogachev I. H., Filippov M. A. Uprochnenie vysokomargancevyh stalej so strukturoj e-martensita pri legirovanii i termomekhanicheskoy obrabotke [Strengthening of high-manganese steels with the e-martensite structure during alloying and thermomechanical]. *Vysokoprochnye nemagnitnye stali* [High-strength non-magnetic steels]. Moscow, Nauka Publ., 1978, pp. 49–56.
14. Zherdickaya N. N., Ereemeeva Zh. V. Vliyanie tekhnologicheskikh faktorov na strukturoobrazovanie i svojstva poroshkovej stali PK G13. Soobshchenie 1. Vliyanie neodnorodnosti himicheskogo sostava i poristosti na strukturoobrazovanie i svojstva poroshkovej stali PK G13 [Influence of technological factors on structure formation and properties of PK G13 powder steel. Message 1. Influence of heterogeneity of chemical composition and porosity on structure formation and properties of PK G13 powder steel].

Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Poroshkovaya metallurgiya i funkcional'nye pokrytiya = Proceedings of higher educational institutions. Powder metallurgy and functional coatings, 2012, no. 4, pp. 3–7.

15. Panov V. S., Skorikov R. A., Eremeeva Zh. V., eds. Vliyanie tekhnologicheskikh faktorov na strukturu i svoystva poroshkovej uglerodistoj stali, poluchenoj elektroimpul'snym spekaniem i uprochnennoj nanochasticami [Influence of technological factors on the structure and properties of powdered carbon steel obtained by electropulse sintering and hardened with nanoparticles]. *Izvestiya MGTU "MAMI" = Proceedings of MSTU MAMI*, 2013, vol. 2, no. 2 (16), pp. 283–290.

16. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., eds. Vliyanie temperatury otpuska na stojkost' armaturnoj stali 20GS2 protiv vodorodnogo rastreskivaniya [Influence of tempering temperature on the resistance of reinforcing steel 20GS2 against hydrogen cracking]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2018, vol. 8, no. 2 (27), pp. 54–67.

17. Ageev E. V., Ageeva E. V., Chernov A. S., eds. Opredelenie osnovnykh zakonornostej processa polucheniya poroshkov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [Determination of the main regularities of the process of obtaining powders by the method of electroerosive dispersion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2013, no. 1 (46), pp. 85–90.

18. D'yachkova L. N., Dechko M. M. Vliyanie nanodispersnykh dobavok na strukturu i svoystva poroshkovej uglerodistoj i vysokohromistoj stali [Influence of nanodispersed additives on the structure and properties of powdered carbon and high-chromium steel]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2015, no. 3 (35), pp. 5–14.

19. Panov V. S., Skorikov R. A. Vliyanie nanorazmernykh legiruyushchih dobavok na strukturu i svoystva poroshkovykh uglerodistykh stalej [Influence of nanosized alloying additives on the structure and properties of powdered carbon steels]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2015, no. 3 (35), pp. 40–45.

20. Sharipzyanova G. H., Eremeeva Zh. V., Hlamkova S. S., Morozova E. V. Vliyanie prirody ugleroda i iskhodnoj poristosti na strukturoobrazovanie i svoystva poroshkovej stali G13P [Influence of the nature of carbon and initial porosity on the structure formation and properties of powder steel]. *Tekhnicheskie nauki: integraciya nauki i praktiki. Sbornik materialov mezhdunarodnogo nauchnogo e-simpoziuma* [Engineering sciences: integration of science and practice. Collection of materials of the international scientific e-symposium]; ed. by N. F. Sirina. Kirov, MCNIP Publ., 2015, pp. 54–60.

Информация об авторах / Information about the Authors

Еремеева Жанна Владимировна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, Национальный исследовательский университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1790-5004

Zhanna V. Eremeeva, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, National Research University MISIS, Moscow, Russian Federation, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1790-5004

Тер-Ваганянц Юлия Суреновна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: juliatv1990@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0200-530X

Yuliya S. Ter-Vaganyants, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Materials Science, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: juliatv1990@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0200-530X

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-34-43>

Структура и свойства электроэрозионных порошков, полученных из отходов латуни ЛС58-3 в спирте изопропиловом

Е. В. Агеева¹ ✉, В. В. Серебровский¹, А. С. Переверзев¹, Л. С. Аболмасова¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Изучение структуры и свойств порошков, полученных электроэрозией сплава ЛС58-3 в углеродсодержащей среде – спирте изопропиловом.

Методы. Процесс электроэрозии отходов сплава ЛС58-3 проводили на запатентованной установке, в качестве металлоотходов применялись отходы сплава ЛС58-3. В качестве рабочей жидкости был выбран спирт изопропиловый, являющийся углеродсодержащей средой.

Исследования морфологии и гранулометрического состава получаемых частиц проводились на электронно-ионном сканирующем микроскопе Quanta 600 FEG и лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoТес соответственно.

Рентгеноспектральный микроанализ порошков проводили на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп QUANTA 200 3D (Нидерланды). Фазовый анализ порошков выполняли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония).

Результаты. Анализ морфологии полученных порошков показал, что частицы имеют в основном сферическую и эллиптическую форму, а также агломераты. Анализ распределения по размерам частиц порошка, показал, что средний размер частиц составляет 24 мкм. Данный размер частиц получен на режиме работы установки, при котором процесс электроэрозии протекает стабильно.

Анализ элементного состава установил, что на поверхности частиц порошка содержится свободный углерод. Остальные химические элементы Cu, Zn, Pb, Sn распределены относительно равномерно. Наличие свободного углерода обусловлено химическим составом среды диспергирования, являющейся углеродсодержащей.

Рентгеноструктурный анализ полученных порошков показал наличие фаз Cu₃Zn, Pb, ZnO, CuO₂, SnO₂. Карбидообразующих элементов в составе сплава нет.

Экспериментально установлено, что на состав, структуру и свойства шихты диспергированной электроэрозией латуни ЛС58-3 оказывает влияние химический состав рабочей жидкости, а также режимы диспергирования.

Заключение. На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что использование технологии электроэрозионного диспергирования для переработки отходов латуни ЛС58-3 и получение порошков на её основе является актуальным. Отмечено, что частицы получаемой шихты обладают заданным комплексом свойств и могут быть использованы различными методами порошковой металлургии.

Ключевые слова: латунь; электроэрозионное диспергирование; отходы; порошок.

Благодарности: Работа выполнена в рамках реализации программы развития ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» проекта «Приоритет-2030».

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

© Агеева Е. В., Серебровский В. В., Переверзев А. С., Аболмасова Л. С., 2023

Для цитирования: Структура и свойства электроэрозионных порошков, полученных из отходов латуни ЛС58-3 в спирте изопропиловом / Е. В. Агеева, В. В. Серебровский, А. С. Переверзев, Л. С. Аболмасова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 34–43. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-34-43>.

Поступила в редакцию 13.07.2023

Подписана в печать 21.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Structure and Properties of Electroerosion Powders Obtained from LS58-3 Brass Waste in Isopropyl Alcohol

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Anton S. Pereverzev¹, Vadim V. Serebrovsky¹,
Liliya S. Abolmasova¹

¹ Southwest State University

50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: ageeva-ev@mail.ru

Abstract

Purpose of research. Study of the structure and properties of powders obtained by electroerosion of the LS58-3 alloy in a carbon-containing medium - isopropyl alcohol.

Methods. The process of electrical erosion of LS58-3 alloy waste was carried out on a patented installation, LS58-3 alloy waste was used as metal waste. Isopropyl alcohol, which is a carbon-containing medium, was chosen as the working fluid.

Studies of the morphology and granulometric composition of the obtained particles were carried out on an electron-ion scanning microscope "Quanta 600 FEG" and a laser particle size analyzer Analysette 22 NanoTec", respectively.

X-ray spectral microanalysis of powders was carried out on an energy-dispersive X-ray analyzer from EDAX (Netherlands) built into a scanning electron microscope QUANTA 200 3D (Netherlands). The phase analysis of the powders was performed on a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer (Japan).

Results. An analysis of the morphology of the obtained powders showed that the particles are mainly spherical and elliptical in shape, as well as agglomerates.

Analysis of the particle size distribution of the powder obtained using the Analysette 22 NanoTec particle size analyzer showed that the average particle size is 24 µm. This particle size was obtained in the operating mode of the installation, in which the electroerosion process proceeds stably.

Analysis of the elemental composition has established that free carbon is contained on the surface of the powder particles. The remaining chemical elements Cu, Zn, Pb, Sn are distributed relatively evenly. The presence of free carbon is due to the chemical composition of the dispersion medium, which is carbon-containing.

X-ray diffraction analysis of the obtained powders showed the presence of Cu₃Zn, Pb, ZnO, CuO₂, SnO₂ phases. There are no carbide-forming elements in the composition of the alloy.

It has been experimentally established that the composition, structure and properties of the charge of LS58-3 brass dispersed by electroerosion are affected by the chemical composition of the working fluid, as well as the dispersion modes.

Conclusion. On the basis of the conducted experimental studies, it can be concluded that the use of electroerosive dispersion technology for the processing of LS58-3 brass waste and the production of powders based on it is relevant. It is noted that the particles of the resulting charge have a given set of properties and can be used by various methods of powder metallurgy.

Keywords: brass; electroerosive dispersion; waste; powder.

Funding: The work was carried out as part of the implementation of the development program of the "SouthWest State University" of the "Priority-2030" project.

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., Serebrovsky V. V., Pereverzev A. S., Abolmasova L. S. Structure and Properties of Electroerosion Powders Obtained from LS58-3 Brass Waste in Isopropyl Alcohol. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 34–43. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-3-34-43>

Received 13.07.2023

Accepted 21.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

В настоящее время роль сплавов на основе цветных металлов возрастает с каждым годом. Кроме металлургии, машиностроения, судостроения и других давно сложившихся областей техники металлические материалы этой группы применяют в приборостроении, электронной, ядерной, криогенной технике, радиотехнике, авиации, космонавтике, медицине.

Латуни благодаря своим качествам нашли широкое применение в машиностроении, химической промышленности, в производстве бытовых товаров. Достоинства латуни способствуют стабильному росту потребления ее во всех отраслях промышленности. Этот металл востребован практически везде – от производства дверных ручек и часовых шестерёнок до изготовления самых сложных теплообменников в энергетике [1–4].

В настоящее время промышленность сталкивается с проблемой переработки отходов медных сплавов и повторным их использованием. В качестве одного из перспективных, но недостаточно изученных способов переработки металлоотходов в пригодные для повторного применения порошки является измельчение с помощью электроэрозии [3–20]. Однако в промышленности данный способ переработки практически не применяется, поскольку в технической литературе отсутствуют полноценные сведения о составе, структуре и свойствах получаемых таким образом порошков.

Наибольший исследовательский интерес вызывает электродиспергирование

отходов свинцовой латуни ЛС58-3. Свинцовые латуни – это медно-цинковые сплавы, легированные свинцом. Добавки свинца улучшают обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства латуни, поэтому они широко применяются для изготовления деталей, работающих на трение. Переработка отходов свинцовой латуни в порошки и их повторное применение является актуальным. Для этих целей требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований. Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему переработки отходов латуни и повторное её использование при изготовлении антифрикционных деталей машин.

Целью исследования являлось изучение структуры и свойств порошков, полученных электроэрозией сплава ЛС58-3 в углеродсодержащей среде – спирте изопропиловом.

Материалы и методы

Процесс электроэрозии отходов сплава ЛС58-3 проводили на запатентованной установке [21], в качестве металлоотходов применялись отходы сплава ЛС58-3 (ГОСТ 15527-2004). В качестве рабочей жидкости (среды диспергирования) был выбран спирт изопропиловый (ГОСТ 9805-84), являющийся углеродсодержащей средой.

При этом использовали следующие электрические параметры установки:

– напряжение на электродах от 150...200 В;

– ёмкость конденсаторов 45...65 мкФ;

– частота следования импульсов 50...100 Гц.

В результате воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами и отходами происходило их разрушение с образованием мелкодисперсных частиц.

Исследования морфологии и гранулометрического состава получаемых частиц проводились на электронно-ионном сканирующем микроскопе Quanta 600 FEG и лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoТес соответственно.

Рентгеноспектральный микроанализ порошков проводили на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп QUANTA 200 3D (Нидерланды). Фазовый анализ порошков выполняли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования морфологии полученных порошков представлены на рисунке 1. Показано, что частицы имеют в основном сферическую и эллиптическую форму, а также агломераты.

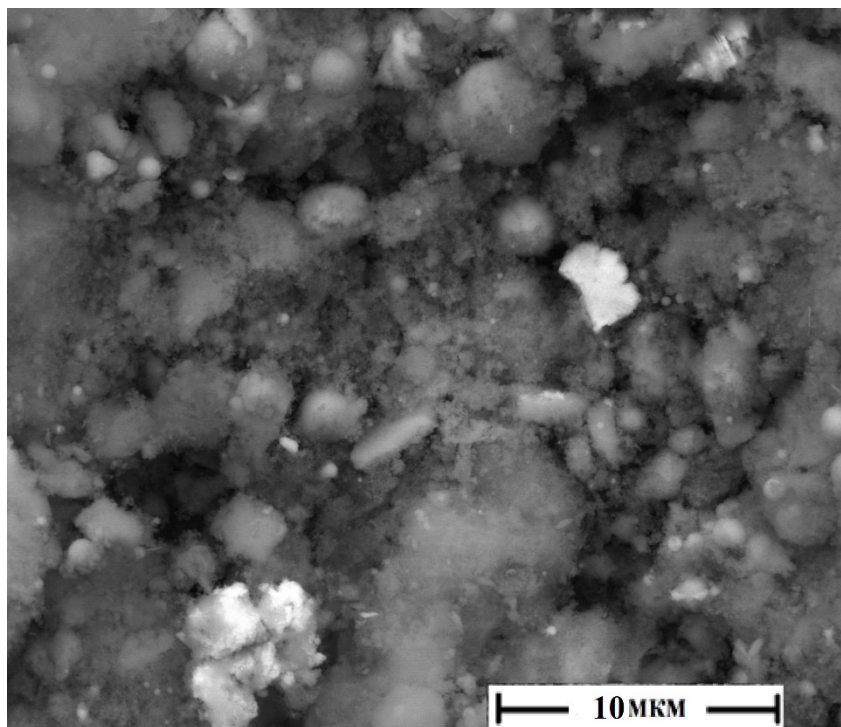


Рис. 1. Морфология частиц порошка

Fig. 1. Morphology of powder particles

Анализ распределения по размерам частиц порошка, полученного с помощью анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoТес, показал, что средний размер частиц составляет 24 мкм (рис. 2). Данный размер частиц получен на режиме работы установки, при котором процесс электро-

эрозии протекает стабильно. Изменяя режимы диспергирования (напряжение на электродах, частоту следования импульсов и емкость разрядных конденсаторов), возможно получение частиц различной формы и размера в зависимости от области практического применения.

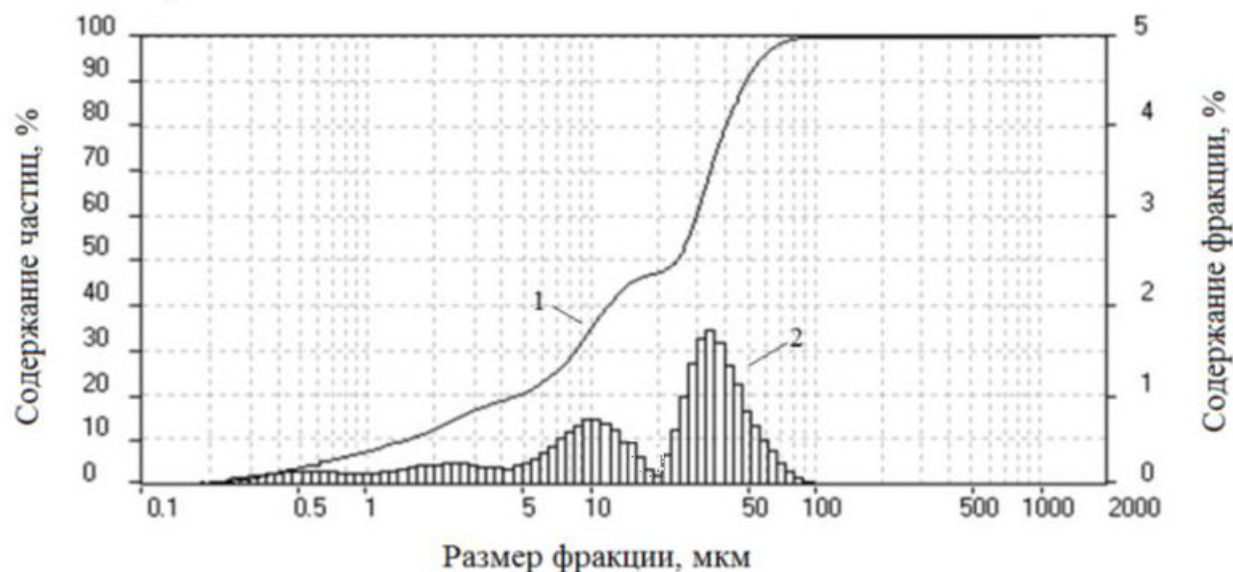


Рис. 2. Распределение по размерам микрочастиц: 1 – интегральная кривая; 2 – гистограмма

Fig. 2. Size distribution of brass microparticles: 1 – integrated circuit curve; 2 – histogram

Анализ элементного состава установил, что на поверхности частиц порошка содержится свободный углерод. Остальные химические элементы (Cu, Zn, Pb, Sn) распределены относительно равномерно. Наличие свободного углерода обусловлено химическим составом среды диспергирования, являющейся углеродсодержащей (рис. 3) и позволяет расширить об-

ласть применения полученной шихты, в частности при изготовлении антифрикционных покрытий.

Рентгеноструктурный анализ полученных порошков показал наличие фаз Cu_3Zn , Pb, ZnO, CuO_2 , SnO_2 . Карбидообразующих элементов в составе сплава нет (рис. 4).

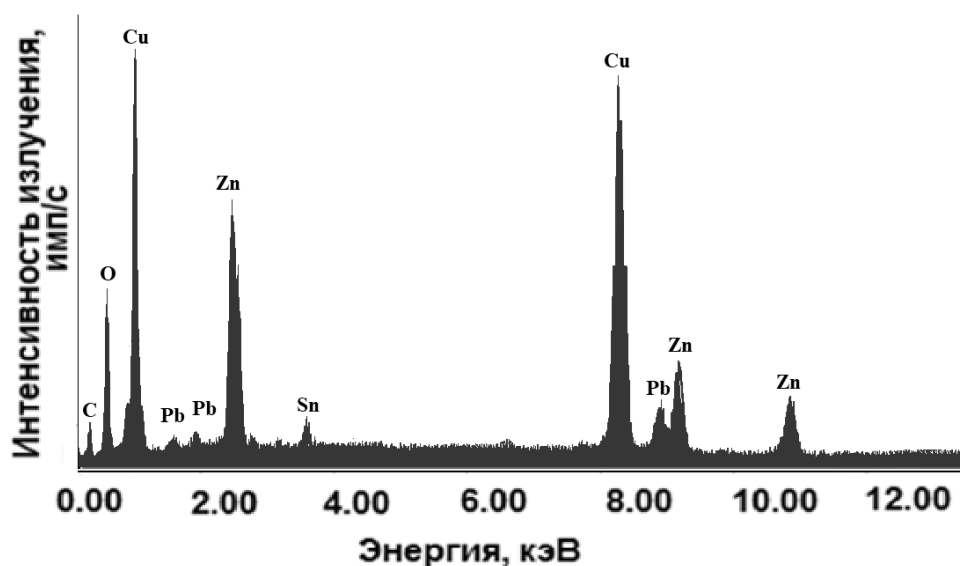


Рис. 3. Спектрограмма элементного состава частиц порошка

Fig. 3. Spectrogram of the elemental composition of powder particles

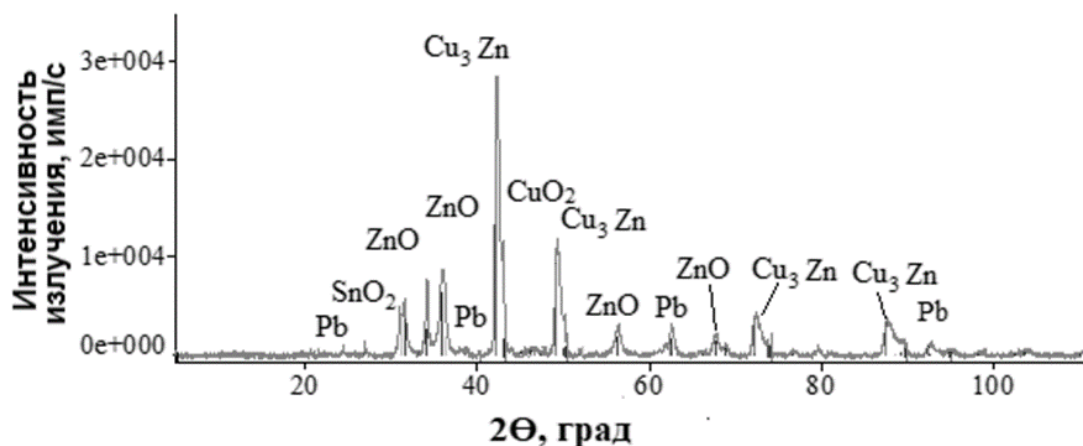


Рис. 4. Дифрактограмма фазового состава частиц порошка

Fig. 4. Diffractogram of the phase composition of powder particles

Экспериментально установлено, что на состав, структуру и свойства шихты диспергированной электроэрозией латуни ЛС58-3 оказывает влияние химический состав рабочей жидкости, а также режимы диспергирования.

Выводы

1. Использование технологии электроэрозионного диспергирования для переработки отходов латуни ЛС58-3 и получение порошков на её основе является актуальным. Отмечено, что частицы получаемой шихты обладают заданным комплек-

сом свойств и могут быть использованы различными методами порошковой металлургии.

2. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать к использованию полученный порошок в качестве исходного сырья для получения заготовок сплавов и расширить область их практического применения.

3. Экономическая эффективность от использования электроэрозионных порошков обусловлена применением отходов и малой энергоемкой технологии для их производства.

Список литературы

1. Новиков Е. П., Агеев Е. В., Сытченко А. Д. К вопросу о переработке алюминиевых отходов электроэрозионным диспергированием // Современные материалы, техника и технологии. 2015. № 1(1). С. 169–172.
2. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Состав и свойства медных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием. Курск: Университетская книга, 2014. 144 с.
3. 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. № 5-1 (38). С. 138а–144.
4. 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.
5. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5-2 (44). С. 99–102.
6. 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. № 1-1 (40). С. 182–189.

7. Шеховцова Ю. С., Ролдугина В. А., Ермолаева Т. Н. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа стартовых металлургических смесей // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 4. С. 209–221.
8. Качанов И. В., Шаталов И. М., Рубченя А. А. Моделирование процесса скоростного выдавливания биметаллических резцов для дорожных машин в среде программы DEFORM-3D // Наука и техника. 2018. Т. 17, № 3. С. 198–203.
9. Милях А. Н., Муратов В. А., Щерба А. А. Особенности управления режимами источников питания установок электроэрозионного диспергирования металлов // Проблемы преобразовательной техники. 1983. Ч. 5. С. 201–204.
10. Аскарходжаев Т. И., Пирнаев Ш. А. Роль дорожных фрез в технологии ремонта изношенного дорожного полотна // Транспорт шелкового пути. 2019. № 3–4. С. 109–120.
11. Рамазанов Г. Х. Износ инструмента дорожной фрезы и модели эффективности резания // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2023. № 1(139). С. 43–48.
12. Фурманов Д. В., Шамахов Л. М., Лысаков Н. Э. Влияние износа режущего элемента дорожной фрезы на силу сопротивления резанию асфальтобетона // Вестник СибАДИ. 2023. 20(2). С. 204–216.
13. Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ электроэрозионных порошковых материалов из отходов стали P18 / Н. Н. Карпенко, Р. А. Латыпов, Е. В. Агеева, В. Ю. Карпенко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 23–38.
14. Validation of secondary fluorescence excitation in quantitative X-ray fluorescence analysis of thin alloy films / A. Wählich, C. Streeck, P. Hönicke, B. Beckhoffa // J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. P. 1664–1670. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ja/d0ja00171f>
15. Агеева Е. В., Поданов В. О., Воробьев Ю. С. Исследование химсостава жаропрочных сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа на примере турбинной лопатки // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 35–47.
16. Полякова М. А., Босикова Е. Ю. Особенности применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения состава материалов // Технологии металлургии, машиностроения и материаловобработки. 2017. № 16. С. 92–98.
17. Агеева Е. В., Королев М. С., Воробьев Ю. С. Исследование элементного состава свинцово-сурьмянистых сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 8–21.
18. Об использовании нитроцементованной стали 30ХГТ для резцов дорожных фрез / В. И. Колмыков, Д. Н. Романенко, К. И. Абышев, С. П. Нефедьев, Р. Р. Дема // Современные проблемы сварочного производства: сборник научных трудов / под ред. М. А. Иванова, И. А. Ильина. Челябинск: Изд. центр. ЮУрГУ, 2016. С. 290–299.
19. Кирюшкина Н. А., Кузнецова В. Н. Повышение долговечности работы резцов дорожной фрезы // Актуальные проблемы науки и техники глазами молодых ученых: материалы Международной научно-практической конференции. Омск: Сиб. гос. автомобильно-дорожный ун-в. (СибАДИ), 2016. С. 264–267.
20. Патент № 2449859 Российская Федерация, МПК B22F 9/14, B23H 1/02, B82Y 40/00. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 2010104316/02, заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13.

Reference

1. Novikov E. P., Ageev E. V., Sytchenko A. D. K voprosu o pererabotke alyuminievyykh otkhodov elektroerozionnym dispergirovaniem [To the question of processing of aluminum waste by electroerosion dispersion]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, technology and technologies*, 2015, vol. 1(1), pp. 169–172.

2. Ageev E. V., Ageeva E. V., Khorikova N. M. Sostav i svoystva mednykh poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem [Composition and properties of copper powders obtained by electroerosion dispersion]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2014. 144 p.
3. 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 electroerosion dispersion of hard alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2011, no. 5-1 (38), pp. 138–144.
4. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdospлавnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledovanie [Production of hard alloy products by cold isostatic pressing of electroerosion powders and their research]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2011, no. 5 (50), pp. 116–125.
5. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdospлавnykh elektroerozionnykh poroshkov [X-ray spectral microanalysis of carbide electroerosion powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2012, no. 5-2 (44), pp. 99–102.
6. Ageev E. V., Gadalog V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdyykh spлавov - perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosion dispersion of hard alloy waste - a promising material for the restoration of auto tractor parts]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2012, no. 1-1 (40), pp. 82–189.
7. Shekhovtsova Yu. S., Roldugina V. A., Ermolaeva T. N. Razrabotka metodiki rentgeno-fluorescentnogo analiza startovykh metallurgicheskikh smesei [Development of a technique for X-ray fluorescence analysis of starting metallurgical mixtures]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 209–221.
8. Kachanov I. V., Shatalov I. M., Rubchenya A. A. Modelirovanie protsessa skorosnogo vydavlivaniya bimetallicheskih reztsov dlya dorozhnykh mashin v srede programmy DEFORM-3D [Simulation of the process of high-speed extrusion of bimetallic cutters for road machines in the environment of the DEFORM-3D program]. *Nauka i tekhnika = Science and Technology*, 2018, vol. 17.3, pp. 198–203.
9. Milyakh A. N., Muratov V. A., Shcherba A. A. Osobennosti upravleniya rezhimami istochnikov pitaniya ustanovok elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov [Peculiarities of managing modes of power sources of installations of electroerosion dispersion of metals]. *Problemy preobrazovatel'noi tekhniki = Problems of transformative technology*, 1983, pt. 5, pp. 201–204.
10. Askarkhodzhaev T. I., Pirnaev Sh. A. Rol' dorozhnykh frez v tekhnologii remonta iznoshennogo dorozhnogo polotna [The role of road cutters in the technology of repairing a worn roadbed]. *Transport shelkovogo puti = Silk Road Transport*, 2019, vol. 3–4, pp. 109–120.
11. Ramazanov G. Kh. Iznos instrumenta dorozhnoi frezy i modeli effektivnosti rezaniya [Wear of a road milling tool and a model of cutting efficiency]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii = Science-intensive technologies in mechanical engineering*, 2023, vol. 1(139), pp. 43–48.
12. Furmanov D. V., Shamakhov L. M., Lysakov N. E. Vliyanie iznosa rezhushchego elementa dorozhnoi frezy na silu soprotivleniya rezaniyu asfal'tobetona [Influence of wear of the cutting element of a road mill on the cutting resistance force of asphalt concrete]. *Vestnik SibADI = The Russian Automobile and Highway Industry Journal*, 2023, vol. 20(2), pp. 204–216.
13. Karpenko N. N., Latypov R. A., Ageeva E. V., Karpenko V. Yu. Rentgenospektral'nyi i rentgenostrukturnyi analiz elektroerozionnykh poroshkovykh materialov iz otkhodov stali R18 [X-ray spectral and X-ray diffraction analysis of electroerosive powder materials from R18 steel waste]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12(3), pp. 23–38.

14. Wählich A., Streeck C., Hönicke P., Beckhoff B. Validation of secondary fluorescence excitation in quantitative X-ray fluorescence analysis of thin alloy films. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, vol. 35, pp. 1664–1670. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ja/d0ja00171f>
15. Ageeva E. V., Podanov V. O., Vorobyov Yu. S. Issledovanie khimsostava zharoprochnykh splavov metodom rentgenofluorestsennogo analiza na primere turbinnoi lopatki [Study of the chemical composition of heat-resistant alloys by X-ray fluorescence analysis on the example of a turbine blade]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10(4), pp. 35–47.
16. Polyakova M. A., Bosikova E. Yu. Osobennosti primeneniya rentgenofluorestsennogo analiza dlya opredeleniya sostava materialov [Features of the use of X-ray fluorescence analysis to determine the composition of materials]. *Tekhnologii metallurgii, mashinostroeniya i materialoobrabotki = Technologies of metallurgy, mechanical engineering and material processing*, 2017, vol. 16, pp. 92–98.
17. Ageeva E. V., Korolev M. S., Vorobyov Yu. S. Issledovanie elementnogo sostava svintsovo-sur'myanistykh splavov metodom rentgenofluorestsennogo analiza [Investigation of the elemental composition of lead-antimony alloys by X-ray fluorescence analysis]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10(4), pp. 8–21.
18. Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Abyshev K. I., Nefediev S. P., Dema R. R. Ob ispol'zovanii nitrotsmentovannoi stali 30KHGT dlya reztsov dorozhnykh frez [On the use of nitrocarburized steel 30KHGT for cutters of cold cutters]. *Sovremennye problemy svarochного proizvodstva. Sbornik nauchnykh trudov* [Modern problems of welding production. Collection of scientific papers]; ed. by M. A. Ivanov, I. A. Ilyin. Chelyabinsk, Izd. Centr YuURGU, 2016, pp. 290–299.
19. Kiryushkina N. A., Kuznetsova V. N. Povyshenie dolgovechnosti raboty reztsov dorozhnoi frezy [Increasing the durability of the cutters of a road mill]. *Aktual'nye problemy nauki i tekhniki glazami molodykh uchenykh. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems of science and technology through the eyes of young scientists. Materials of the International scientific-practical conference]. Omsk, Siberian St. Automobile and Highway Univ. Publ., 2016, pp. 264–267.
20. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A., Anikanov V. I. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2012.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

Серебровский Вадим Владимирович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры программной инженерии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Vadim V. Serebrovsky, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of the Department of Software Engineering, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Переверзев Антон Сергеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: chaser-93@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-8460-3364,
Researcher ID C-4041-2019,
SPIN-код: 5855-3763

Anton S. Pereverzev, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: chaser-93@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-8460-3364,
Researcher ID C-4041-2019,
SPIN code: 5855-3763

Аболмасова Лилия Сергеевна, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: lili4695@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-0434-6629

Liliya S. Abolmasova, Post-Graduate Student of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: lili4695@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-0434-6629

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-44-60>

Исследование элементного состава компонентов резцов дорожной фрезы методом рентгенофлуоресцентного анализа

Л. П. Кузнецова¹ ✉, К. Ю. Кузнецов¹, В. И. Колмыков¹, Б. А. Семенихин¹

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

✉ e-mail: lubakk8@list.ru

Резюме

Цель. Установление элементного и количественного состава компонентов резцов дорожной фрезы, используемых в качестве рабочих органов при фрезеровании дорожного покрытия, методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Методы. Для установления химического состава сплавов – компонентов резцов дорожной фрезы были исследованы резцы WIRTGENW6/20X и их отечественный аналог КЗТС А6/20. Для исследования элементного состава компонентов резцов дорожной фрезы был выбран рентгенофлуоресцентный метод. Этот метод, основанный на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом, является наиболее результативным и эффективным методом анализа, который позволяет за минимальный период времени получить полную и достоверную информацию об элементном составе сложных образцов без их разрушения с сохранением всех физико-химических свойств, а также без использования эталонного образца. Метод построен на корреляции интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. В результате облучения образца потоком рентгеновского излучения создается характерное излучение атомов, которое соразмерно их концентрации в образце. С помощью экспресс-анализатора металлов и сплавов – спектрометра Niton GOLDD были получены экспериментальные данные о составе компонентов резцов дорожной фрезы.

Результаты. В ходе исследования было выявлено, что компоненты резцов изготавливают из следующих сплавов:

1. Резец WIRTGENW6/20X:

- наконечник из твердого спеченного сплава ВК8;
- корпус из конструкционной легированной стали 32Г2;
- пружинная гильза из конструкционной углеродистой стали 08пс;
- шайба из конструкционной углеродистой качественной стали 60.

2. Резец КЗТС А6/20:

- наконечник из твердого спеченного сплава ВК8;
- корпус из конструкционной легированной стали 38ХВ;
- пружинная гильза из конструкционной углеродистой качественной стали 40;
- шайба из конструкционной легированной стали 45Г.

Заключение. Полученные результаты исследований могут быть использованы для разработки процессов упрочнения и восстановления резцов дорожных фрез.

Ключевые слова: дорожная фреза; резец; металл; сплав; рентгенофлуоресцентный метод.

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

© Кузнецова Л. П., Кузнецов К. Ю., Колмыков В. И., Семенихин Б. А., 2023

Для цитирования: Исследование элементного состава компонентов резцов дорожной фрезы методом рентгенофлуоресцентного анализа / Л. П. Кузнецова, К. Ю. Кузнецов, В. И. Колмыков, Б. А. Семенихин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 44–60. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-44-60>.

Поступила в редакцию 14.07.2023

Подписана в печать 17.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Investigation of the Elemental Composition of Components of the Cutters of a Cold Miller by the Method of X-Ray Fluorescence Analysis

Lyubov P. Kuznetsova¹ ✉, Konstantin Yu. Kuznetsov¹, Valeriy I. Kolmykov¹, Boris A. Semenikhin¹

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: lubakk8@list.ru

Abstract

Purpose. Establishment of the elemental and quantitative composition of alloys - components of road milling cutters, which are used as working bodies for milling the road surface, by X-ray fluorescence analysis.

Methods. To establish the chemical composition of alloys - components of cutters of a road milling cutter, WIRTGENW6/20X cutters and their domestic counterpart KZTS A6/20 were studied. The X-ray fluorescence method was chosen to study the elemental composition of the components of the road milling cutters. This method, based on the interaction of X-ray radiation with the analyzed substance, is the most effective and efficient method of analysis, which allows obtaining complete and reliable information about the elemental composition of complex samples in a minimum period of time without destroying them, while maintaining all the physicochemical properties, as well as without using a reference sample. The method is based on the correlation between the X-ray fluorescence intensity and the element concentration in the sample. As a result of irradiating the sample with an X-ray flux, a characteristic emission of atoms is created, which is proportional to their concentration in the sample. With the help of an express analyzer of metals and alloys - the Niton GOLDD spectrometer, experimental data were obtained on the composition of alloys - components of cutters of a road milling machine.

Results. During the study, it was revealed that the components of the cutters are made from the following alloys:

1. Cutter WIRTGEN W6/20X:
 - tip made of hard sintered alloy VK8;
 - housing made of structural alloyed steel 32G2;
 - spring sleeve of the cutter made of structural carbon steel 08ps;
 - washer made of structural quality carbon steel 60.
2. Cutter KZTS A6/20:
 - tip made of hard sintered alloy VK8;
 - housing made of structural alloyed steel 38XV;
 - spring sleeve made of structural quality carbon steel 40;
 - washer made of structural alloyed steel 45G.

Conclusion. The obtained research results can be used for subsequent processes of hardening or restoration of cutters of road milling machines.

Keywords: road milling cutter; cutter; metal; alloy; X-ray fluorescence method.

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

For citation: Kuznetsova L. P., Kuznetsov K. Yu., Kolmykov V. I., Semenikhin B. A. Investigation of the Elemental Composition of Components of the Cutters of a Cold Miller by the Method of X-Ray Fluorescence Analysis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 44–60. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-3-44-60>

Received 14.07.2023

Accepted 17.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

В процессе эксплуатации и под влиянием погодных-климатических факторов покрытия автомобильных дорог и улиц изнашиваются, возникают дефекты, деформации, разрушения, а также снижается уровень их грузоподъемности. Для обеспечения требований профиля базовой поверхности дорожного полотна используются машины и оборудование для дорожного строительства и обслуживания дорог, в частности дорожные фрезы. В результате работы дорожной фрезы в зависимости от применяемого фрезерного барабана (с определенным количеством и расположением резцов) получают качественную ровную поверхность с заданной шероховатостью, что дает возможность максимального сцепления с новым дорожным покрытием [1, с. 146].

Фрезерование асфальтобетонного покрытия происходит при высоких скоростях движения резца вокруг своей оси, который крепится в резцедержателе на фрезерном барабане. Дорожные фрезы в условиях абразивного изнашивания и нагрева резцов подвергаются значительному износу в зоне режущей части инструмента, поэтому возникает необходимость в периодической замене резцов из-за относительно малого срока их службы [2, с. 226; 3, с. 63].

Эксплуатационная надежность резцов, а также их качество играет определяющую роль в процессе удаления слоя деформированного асфальтобетона, поэтому возникает необходимость в посто-

янном мониторинге поверхности резцов и, при определенном уровне износа, их замене [4, с. 151; 5, с. 229; 6, с. 204].

К резцам дорожной фрезы предъявляются достаточно строгие требования, связанные с усталостной прочностью, поэтому их изготавливают из высококачественных сталей, легированных марганцем и хромом. Для увеличения эксплуатационного ресурса резцы дополняют конусообразными твердосплавными наконечниками, припаиваемыми к корпусу. Для того чтобы проводить изыскания в области упрочнения и восстановления резцов дорожной фрезы, необходимо знать состав или марки сплавов, из которых изготовлены компоненты резца [7, с. 23; 8, с. 198; 9, с. 169; 10, с. 110].

Целью исследования является установление элементного и количественного состава компонентов резца дорожной фрезы WIRTGENW6/20X и его отечественного аналога КЗТС А6/20, используемых в качестве рабочего органа при фрезеровании дорожного покрытия, методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Материалы и методы

С целью определения химического состава компонентов резцов дорожной фрезы были проанализированы резцы WIRTGENW6/20X немецкого производства (рис. 1, а) и его отечественный аналог КЗТС А6/20 Кировоградского завода твердых сплавов (рис. 1, б), предварительно отшлифованные и обезжиренные.



Рис. 1. Резцы дорожной фрезы до и после обработки: а – WIRTGENW6/20X; б – KZTS A6/20

Fig. 1. Road milling cutters before and after processing: а – WIRTGENW6/20X; б – KZTS A6/20

Основными компонентами резца дорожной фрезы являются (рис. 2, а, б):

- наконечник резца – максимально нагруженная часть резца с твердосплавной вставкой;
- припой – элемент, соединяющий наконечник резца и корпус резца;

– корпус резца, состоящий из головки и хвостовика;

– пружинная втулка, обеспечивающая вращение резца вокруг своей оси в процессе эксплуатации;

– шайба, удерживающая хвостовик резца в резцедержателе [11, с. 44; 12, с. 208].

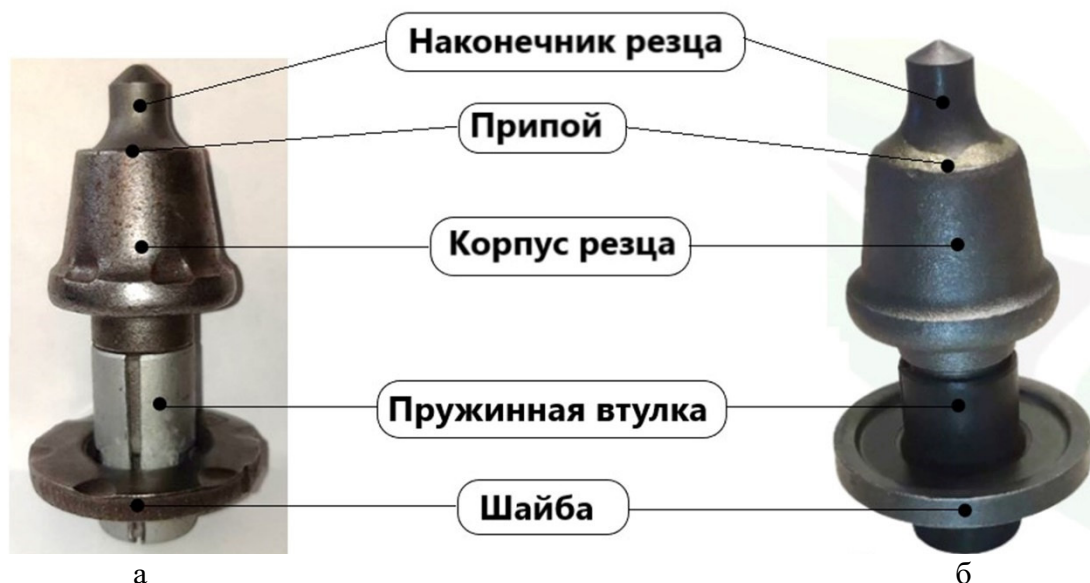


Рис. 2. Компоненты резца дорожной фрезы: а – WIRTGENW6/20X; б – KZTS A6/20

Fig. 2. Components of the road milling cutter: а – WIRTGENW6/20X; б – KZTS A6/20

При исследовании химического состава компонентов резцов был использован рентгенофлуоресцентный анализ, ко-

торый относится к физическим методам элементарного экспресс-анализа состава исследуемых образцов с возможностью

одновременного определения качественного и количественного содержания элементов [13, с. 30; 14, с. 64].

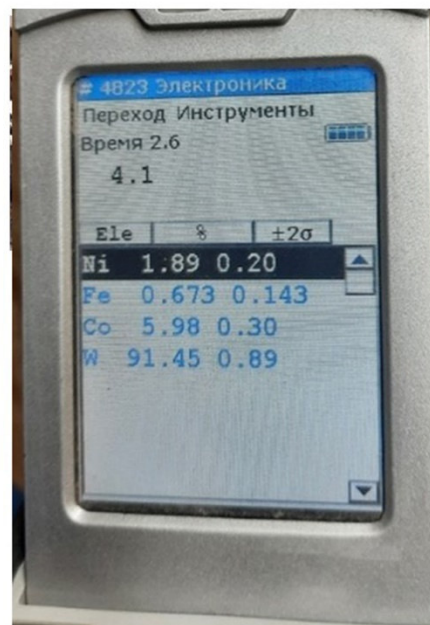
Методика исследования построена на анализе индивидуального спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы образца, возникающего при облучении рентгеновским излучением. Спектральный состав излучения отражает элементный состав образца, т. к. атомы элементов имеют свои линии, присущие данному

элементу. Наличие в спектре характерных линий показывает качественный состав образца, а интенсивность этих линий определяет концентрацию вещества [15, с. 1666; 16, с. 25].

С помощью экспресс-анализатора металлов и сплавов – спектрометра Niton GOLDD (рис. 3) получены экспериментальные данные о составе компонентов резцов дорожной фрезы [17, с. 93].



а



б

Рис. 3. Процедура анализа состава компонентов резцов дорожной фрезы: а – внешний вид спектрометра Niton GOLDD; б – результаты измерений

Fig. 3. The procedure for analyzing the composition of the components of the road milling cutters: а – the appearance of the Niton GOLDD spectrometer; б – measurement results

Экспресс-анализатор металлов и сплавов является исследовательским разведывательным прибором, основная цель которого – устанавливать химический состав исследуемых образцов. Возможность определения не только качественного, но и количественного состава химических элементов в образце является одним из преимуществ экспресс-анализатора. Диаметр пятна измерения составляет всего 3 мм, что позволяет производить точечные прицельные измерения отдельных

участков образцов, вкраплений, участков металлизации, сварных швов [18, с. 9].

Решающим фактором для применения экспресс-анализатора является то, что используемый метод является наиболее результативным и эффективным методом анализа, который позволяет за минимальный период времени получить полную и достоверную информацию об элементном составе сложных образцов без их разрушения с сохранением всех физико-хими-

ческих свойств, а также без использования эталонного образца.

Точечные измерения зачищенной поверхности компонентов резцов дорожной фрезы выполнялись не менее 5 раз.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные о составе сплавов наконечников резцов дорожной фрезы представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследования наконечников резцов дорожной фрезы

Table 1. The results of the study of the tip of the incisors of the road milling cutter

Химический элемент Chemical element	Процентный состав, % Percentage composition, %					Погрешность измерения, $\pm 2\delta$ Measurement error, $\pm 2\delta$
WIRTGEN W6/20X						
Ni	0,517	0,512	0,401	0,502	0,426	0,116
Fe	0,86	0,82	0,76	0,88	0,94	0,18
Co	6,36	6,79	6,58	6,56	6,62	0,43
W	92,19	91,62	92,21	92,03	91,93	0,59
Σ	99,927	99,742	99,951	99,972	99,916	
K3TC A6/20 KZTS A6/20						
Ni	1,89	1,52	1,49	1,48	1,72	0,41
Fe	0,673	0,539	0,501	0,548	0,531	0,172
Co	5,98	6,29	6,17	6,33	6,35	0,37
W	91,45	91,65	91,82	91,64	91,38	0,44
Σ	99,993	99,999	99,981	99,998	99,981	

Сопоставление экспериментально полученного состава сплава с теоретическим

составом сплава ВК8 представлено в таблице 2.

Таблица 2. Сопоставление экспериментального состава сплава с теоретическим ВК8

Table 2. Comparison of the experimental composition of the alloy with the theoretical VK8

Химический элемент экспериментальный Chemical element experimental	Процентный состав, % Percentage composition, %	Химический элемент теоретический Chemical element theoretical	Процентный состав, % Percentage composition, %
Основные элементы наконечника резцов Essential elements incisor tip			
W	92,19	W	91,7
Co	6,36	Co	7,4–8
Σ	98,55	Σ	[99,1; 99,7]
Примеси наконечника резцов Impurities incisor tip			
Fe	0,86	Fe	до 0,3
Ni	0,517	O	до 0,4
		C	до 0,6
Σ	1,38	Σ	1,3

В результате сравнения полученных данных по элементарному составу наконечников резцов с ГОСТ 3882–74 выявлено, что наконечники обоих резцов изготовлены из твердого спеченного сплава ВК8, но также были установлены и различия, связанные с примесями. Связано это

с тем, что при исследовании был учтен припой, соединяющий наконечник и корпус резца, в котором присутствует никель [19, с. 291; 20, с. 265].

Экспериментальные данные о составе сплавов корпусов резцов дорожной фрезы представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты исследования корпусов резцов дорожной фрезы

Table 3. The results of the study of the body of the cutters of the road milling cutter

Химический элемент Chemical element	Процентный состав, % Percentage composition, %					Погрешность измерения, ±2σ Measurement error, ±2σ
WIRTGEN W6/20X						
Cr	0,17	0,172	0,181	0,187	0,179	0,017
Mo	0,006	0,005	0,007	0,006	0,005	0,002
Mn	1,29	1,24	1,26	1,22	1,28	0,07
Fe	97,41	97,43	97,39	97,4	97,45	0,06
Cu	0,041	0,058	0,051	0,048	0,044	0,017
W	0,146	0,131	0,123	0,136	0,116	0,030
Pb	0,158	0,143	0,141	0,15	0,151	0,017
неметалл non-metal	0,755	0,744	0,75	0,759	0,751	0,015
Σ	99,976	99,923	99,903	99,906	99,976	
KZTS A6/20 KZTS A6/20						
Cr	1,09	1,17	1,21	1,17	1,03	0,18
Mo	0,019	0,017	0,021	0,023	0,015	0,008
Mn	0,670	0,656	0,649	0,668	0,635	0,035
Fe	96,25	96,19	96,48	96,43	96,17	0,31
Cu	0,119	0,121	0,129	0,118	0,151	0,032
Pb	0,035	0,038	0,024	0,022	0,021	0,017
Bi	0,017	0,016	0,017	0,016	0,017	0,001
неметалл non-metal	1,69	1,61	1,43	1,55	1,52	0,26
Σ	99,89	99,818	99,96	99,997	99,559	

Определение сплавов корпусов резцов осуществлялось с помощью марочника сталей и сплавов (рис. 4, а, б).

Таким же образом определялся сплав для корпуса резца КЗТС А6/20, которым

является сталь 38ХВ. Сопоставление экспериментально полученных составов сплавов с теоретическими для корпуса обоих резцов 32Г2 и 38ХВ представлено в таблице 4.

Поиск по химическому составу материала

Внимание!	Значение ДО вводить как НОЛЬ	Пример: поиск Fe ДО 5.3% вводить как	0	5.3	Fe
	Если нет MIN-MAX, число вводить в обе ячейки	Пример: поиск Fe = 5.3% вводить как	5.3	5.3	Fe

Область поиска все материалы

	Ag		Al		As		B		Be
	Bi		C		Ca		Cd		Ce
	Cl		Co		Cr		Cu		Fe
	H		La		Li		Mg		Mn
	Mo		N		Na		Nb		Nd
	Ni		O		P		Pb		S
	Sb		Si		Sn		Ti		V
	W		Y		Zn		Zr		PЗМ

Добавлены новые элементы

	Au		Ba		F		Ga		Hg
	In		Ir		Pd		Pt		Rh
	Se		Ta		Te		Tl		Ru
	Al+Mg		Cu+P		Ni+Co				

Выполнить поиск

а

Характеристика материала 32Г2

Марка :	32Г2
Классификация :	Сталь конструкционная легированная
Применение:	для изготовления трубной заготовки
Зарубежные аналоги:	Нет данных

Виды поставки материала 32Г2

-	ДСТУ 3-009-0;
---	---------------

**Химический состав в % материала 32Г2
ДСТУ 3-009 - 2000**

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
0.3 - 0.35	0.17 - 0.37	1.1 - 1.35	до 0.3	до 0.03	до 0.03	до 0.3	до 0.3

Механические свойства при T=20°C материала 32Г2 .

Сортамент	Размер	Напр.	σ_B	σ_T	δ_5	ψ	KCU	Термообр.
-	мм	-	МПа	МПа	%	%	кДж / м ²	-
Заготовка трубная, ДСТУ 3-009-2000			686	490	16	45	500	Закалка и отпуск

б

Рис. 4. Определение марки сталей и сплавов: а – интерфейс ввода численных элементов;
б – элементный состав искомого сплава

Fig. 4. Determining the grade of steels and alloys: а – interface for entering numerical elements;
б – elemental composition of the desired alloy

Таблица 4. Сопоставление экспериментального и теоретического состава сталей 32Г2 и 38ХВ**Table 4.** Comparison of experimental and theoretical composition of 32G2 and 38KhV steels

Химический элемент экспериментальный Chemical element experimental	Процентный состав, % Percentage composition, %	Химический элемент теоретический Chemical element theoretical	Процентный состав, % Percentage composition, %
Основные элементы: сталь 32Г2 (корпус резца WIRTGEN W6/20X) Main elements: steel 32G2 (tool body WIRTGEN W6/20X)			
Fe	97,41	Fe	Не менее 96,8
Mn	1,29	Mn	1,1–1,35
Σ	98,7	Σ	[97,9; 98,2]
Примеси: сталь 32Г2 (корпус резца WIRTGEN W6/20X) Impurities: steel y 32G2 (tool body WIRTGEN W6/20X)			
Cu	0,041	Cu	до 0,3
Cr	0,17	Cr	до 0,3
W	0,146	Ni	до 0,3
Pb	0,158	P	0,03
Mo	0,006	S	0,03
неметалл non-metal	0,755	C	0,3-0,35
		Si	0,17–0,37
Σ	1,27	Σ	[1,43; 1,68]
Основные элементы: сталь 38ХВ (корпус резца КЗТС А6/20) Main elements: steel 38XV (KZTS A6/20 cutter body)			
Fe	96,25	Fe	Не менее 95,9
Cr	1,09	Cr	0,9–1,3
Mn	0,670	Mn	0,35–0,65
Σ	98,01	Σ	[97,15; 97,85]
Примеси: сталь 38ХВ (корпус резца КЗТС А6/20) Impurities: steel 38HV (KZTS A6/20 cutter body)			
Cu	0,119	Cu	до 0,3
Pb	0,035	Ni	до 0,3
Mo	0,019	P	0,03
Bi	0,017	W	0,5
неметалл non-metal	1,69	S	0,035
		C	0,35–0,45
		Si	0,17–0,3
Σ	1,88	Σ	[1,69; 1,92]

Экспериментальные данные о составе сплавов пружинной гильзы обоих рез-

цов дорожных фрез представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты исследования состава пружинной гильзы резцов дорожных фрез**Table 5.** The results of the study of the spring sleeve of the cutters of the road milling cutter

Химический элемент Chemical element	Процентный состав, % Percentage composition, %					Погрешность измерения, ±2δ Measurement error, ±2δ
WIRTGEN W6/20X						
Cr	0,201	0,165	0,173	0,162	0,164	0,039
Mo	0,027	0,029	0,023	0,024	0,031	0,008
Mn	0,563	0,578	0,508	0,501	0,522	0,077
Ti	0,13	0,173	0,138	0,132	0,154	0,043
Fe	94,84	94,98	95,05	94,99	95,02	0,21
Zn	4,06	3,99	3,84	3,94	4,01	0,22
Pb	0,038	0,028	0,032	0,021	0,02	0,018
Bi	0,008	0,008	0,005	0,007	0,005	0,003
Σ	99,867	99,951	99,769	99,777	99,926	
K3TC A6/20 KZTS A6/20						
Ni	0,165	0,175	0,194	0,183	0,169	0,029
Cr	0,213	0,211	0,228	0,217	0,213	0,017
Mn	0,620	0,632	0,624	0,626	0,622	0,006
Fe	97,64	97,65	97,69	97,68	97,66	0,04
Pb	0,048	0,038	0,034	0,044	0,037	0,014
Bi	0,014	0,016	0,018	0,017	0,014	0,004
неметалл non-metal	1,29	1,25	1,21	1,23	1,26	0,08
Σ	99,99	99,972	99,998	99,997	99,975	

Исследование состава пружинной гильзы резца WIRTGEN W6/20X показало наличие в стали цинка в количестве 4,06%, это говорит об использовании на поверхности цинкового покрытия, которое частично осталось после зачистки образцов. С помощью марочника сталей и сплавов сравнили полученные результаты и определили сталь 08пс, предназначенную для изготовления втулок, а для об-

разца K3TC A6/20 с помощью марочника сталей и сплавов определили сталь 40 [19; 20].

Сопоставление экспериментально полученных составов сплавов с теоретическими для пружинной гильзы обоих резцов представлено в таблице 6.

Экспериментальные данные о составе сплавов шайб обоих резцов дорожной фрезы представлены в таблице 7.

Таблица 6. Сопоставление экспериментального и теоретического составов сталей 08пс и 40**Table 6.** Comparison of experimental and theoretical composition of steels 08ps and 40

Химический элемент экспериментальный Chemical element experimental	Процентный состав, % Percentage composition, %	Химический элемент теоретический Chemical element theoretical	Процентный состав, % Percentage composition, %
Основные элементы: сталь 08пс (пружинная гильза резца WIRTGEN W6/20X) Main elements: steel 08ps (spring sleeve of the WIRTGEN W6/20X cutter)			
Fe	94,84	Fe	98,3
Mn	0,563	Mn	0,35–0,6
Zn	4,06		
Σ	99,46	Σ	[98,65; 98,9]
Примеси: сталь 08пс (пружинная гильза резца WIRTGEN W6/20X) Impurities: steel 08ps (spring sleeve of the WIRTGEN W6/20X cutter)			
Cr	0,201	Cr	до 0,1
Ti	0,13	Cu	до 0,3
Pb	0,038	Ni	до 0,3
Mo	0,027	C	0,05–0,11
Bi	0,008	Si	0,05–0,17
		S	0,04
		P	0,035
		As	0,08
Σ	0,41	Σ	[0,96; 1,14]
Основные элементы: сталь 40 (пружинная гильза резца КЗТС А6/20) Main elements: steel 40 (spring sleeve of the cutter KZTS A6/20)			
Fe	97,64	Fe	от 97,4
Mn	0,620	Mn	0,5ч0,8
Σ	98,26	Σ	[97,90; 98,2]
Примеси: сталь 40 (пружинная гильза резца КЗТС А6/20) Impurities: steel 40 (spring sleeve cutter KZTS A6/20)			
Cr	0,213	Cr	до 0,25
Ni	0,165	Ni	до 0,3
Pb	0,048	Cu	до 0,3
Bi	0,014	C	0,37–0,45
неметалл non-metal	1,29	Si	0,17–0,37
		S	до 0,04
		P	до 0,035
		As	до 0,08
Σ	1,73	Σ	[1,54; 1,83]

Таблица 7. Результаты исследования шайб резцов дорожной фрезы**Table 7.** The results of the study of the washer of the cutters of the road milling cutter

Химический элемент Chemical element	Процентный состав, % Percentage composition, %					Погрешность измерения, $\pm 2\delta$ Measurement error, $\pm 2\delta$
WIRTGEN W6/20X						
Ni	0,293	0,296	0,302	0,299	0,283	0,019
Cr	0,249	0,251	0,253	0,245	0,246	0,008
Mo	0,028	0,027	0,026	0,029	0,025	0,004
Mn	0,806	0,784	0,789	0,804	0,797	0,022
Fe	97,86	97,99	97,77	98,02	97,94	0,25
Cu	0,303	0,277	0,285	0,279	0,288	0,026
Zn	0,093	0,110	0,091	0,105	0,108	0,019
Bi	0,029	0,026	0,027	0,028	0,028	0,003
Σ	99,661	99,761	99,543	99,809	99,715	
K3TC A6/20 KZTS A6/20						
Cr	0,217	0,260	0,243	0,252	0,214	0,046
Mn	1,050	0,906	0,986	0,957	0,922	0,144
Fe	97,27	97,31	97,32	97,36	97,39	0,12
Zn	0,457	0,351	0,332	0,355	0,360	0,125
неметалл non-metal	0,980	1,071	1,056	1,068	1,064	0,091
Σ	99,984	99,898	99,937	99,992	99,95	

Используя марочник сталей и сплавов, определили сталь 60 для шайбы резца WIRTGEN W6/20X и сталь 45Г для шайбы резца КЗТС А6/20. Затем провели сопо-

ставление экспериментально полученных составов сплавов с теоретическими для шайб обоих резцов, которое представлено в таблице 8.

Таблица 8. Сопоставление экспериментального и теоретического состава сталей 60 и 45Г**Table 8.** Comparison of experimental and theoretical composition of steels 60 and 45G

Химический элемент экспериментальный Chemical element experimental	Процентный состав, % Percentage composition, %	Химический элемент теоретический Chemical element theoretical	Процентный состав, % Percentage composition, %
Основные элементы: сталь 60 (шайба резца WIRTGEN W6/20X) Main elements: steel 60 (wirth washer cutter WIRTGEN W6/20X)			
Fe	97,86	Fe	от 97
Mn	0,806	Mn	0,5-0,8
Σ	98,66	Σ	[97,5; 97,8]

Окончание табл. 8

Ending tabl. 8

Химический элемент экспериментальный Chemical element experimental	Процентный состав, % Percentage com- position, %	Химический элемент теоретический Chemical element theoretical	Процентный состав, % Percentage composition, %
Примеси: сталь 60 (шайба резца WIRTGEN W6/20X) Admixtures: steel 60 (cutter washer WIRTGEN W6/20X)			
Cr	0,249	Cr	до 0,25
Cu	0,303	Cu	до 0,3
Ni	0,293	Ni	до 0,3
Zn	0,093	C	0,57–0,65
Bi	0,029	Si	0,17–0,37
Mo	0,028	S	до 0,04
		P	до 0,35
		As	до 0,08
Σ	0,995	Σ	[1,98; 2,34]
Основные элементы: сталь 45Г (шайба резца КЗТС А6/20) Main elements: steel 45G (cutter washer KZTS A6/20)			
Fe	97,27	Fe	от 97,2
Mn	1,05	Mn	0,7–1,0
Σ	98,32	Σ	[97,9; 98,2]
Примеси: сталь 45Г (шайба резца КЗТС А6/20) Impurities: steel 45G (cutter washer KZTS A6/20)			
Cr	0,217	Cr	до 0,3
Zn	0,457	Cu	до 0,3
неметалл non-metal	0,980	Ni	до 0,3
		C	0,42–0,50
		Si	0,17–0,37
		S	до 0,035
Σ	1,65	Σ	[1,53; 1,81]

Выводы

В ходе исследования было выявлено, что компоненты резцов дорожной фрезы изготавливают из следующих сплавов:

1. Резец WIRTGENW6/20X:

- наконечник из твердого спеченного сплава ВК8;
- корпус из конструкционной легированной стали 32Г2;
- пружинная гильза резца из конструкционной углеродистой стали 08пс;

– шайба из конструкционной углеродистой качественной стали 60.

2. Резец КЗТС А6/20:

- наконечник из твердого спеченного сплава ВК8;
- корпус из конструкционной легированной стали 38ХВ;
- пружинная гильза из конструкционной углеродистой качественной стали 40;
- шайба из конструкционной легированной стали 45Г.

Список литературы

1. Кузнецов К. Ю., Колмыков В. И. Машины и оборудование для строительства и обслуживания автомобильных дорог // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2022): сборник научных статей 14-й Международной научно-технической конференции. Курск: Университетская книга, 2022. С. 146–150.
2. Исабек З. Р., Кадыров Ж. Н., Кочетков А. В. Совершенствование конструкций дорожных фрез для ремонта автомобильных дорог // Техническое регулирование в транспортном строительстве. 2020. № 4 (43). С. 266–268.
3. Мухторов А. М. Ё., Турғунбеков А. М. Ё. Исследование работоспособности дорожных фрез в условиях эксплуатации // Universum: технические науки. 2022. № 5-2 (98). С. 62–65.
4. Кузнецов К. Ю., Колмыков В. И. Дорожные фрезы, устройство и классификация // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2022): сборник научных статей 14-й Международной научно-технической конференции. Курск: Университетская книга, 2022. С. 150–154.
5. Кузнецов К. Ю., Колмыков В. И., Кузнецова Л. П. Твердосплавные резцы для дорожной фрезы // Технологии, машины и оборудование для проектирования, строительства объектов АПК: сборник научных статей 14-й Международной научно-технической конференции. Курск: Университетская книга, 2023. С. 229–232.
6. Кузнецов К. Ю., Кузнецова Л. П. Износ резцедержателей дорожной фрезы // Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении: сборник научных статей Всероссийской научно-технической конференции. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2023. С. 203–208.
7. Осипов С. П., Школьный А. Н., Бида К. Б. Оценка экономической эффективности своевременной замены резцов дорожных фрез // Механизация строительства. 2014. № 9 (843). С. 22–25.
8. Качанов И. В., Шаталов И. М., Рубченя А. А. Моделирование процесса скоростного выдавливания биметаллических резцов для дорожных машин в среде программы DEFORM-3D // Наука и техника. 2018. Т. 17, № 3. С. 198–203.
9. Осипов С. П., Школьный А. Н., Бида К. Б. Оценка долговечности вращающихся резцов с износостойкими вставками произвольной формы // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2014. № 5. С. 168–174.
10. Аскарходжаев Т. И., Пирнаев Ш. А. Роль дорожных фрез в технологии ремонта изношенного дорожного полотна // Транспорт шелкового пути. 2019. № 3–4. С. 109–120.
11. Рамазанов Г. Х. Износ инструмента дорожной фрезы и модели эффективности резания // Научные технологии в машиностроении. 2023. № 1(139). С. 43–48.
12. Фурманов Д. В., Шамахов Л. М., Лысаков Н. Э. Влияние износа режущего элемента дорожной фрезы на силу сопротивления резанию асфальтобетона // Вестник СибАДИ. 2023. Т. 20, № 2. С. 204–216.
13. Шеховцова Ю. С., Ролдугина В. А., Ермолаева Т. Н. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа стартовых металлургических смесей // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 4. С. 209–221.
14. Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ электроэрозионных порошковых материалов из отходов стали P18 / Н. Н. Карпенко, Р. А. Латыпов, Е. В. Агеева, В. Ю. Карпенко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 23–38.
15. Validation of secondary fluorescence excitation in quantitative X-ray fluorescence analysis of thin alloy films / A. Wählich, C. Streeck, P. Hönicke, B. Beckhoffa // J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. P. 1664–1670. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ja/d0ja00171f>
16. Агеева Е. В., Поданов В. О., Воробьев Ю. С. Исследование химсостава жаропрочных сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа на примере турбинной лопатки // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 35–47.

17. Полякова М. А., Босикова Е. Ю. Особенности применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения состава материалов // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. 2017. № 16. С. 92–98.
18. Агеева Е. В., Королев М. С., Воробьев Ю. С. Исследование элементного состава свинцово-сурьмянистых сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 8–21.
19. Об использовании нитроцементованной стали 30ХГТ для резцов дорожных фрез / В. И. Колмыков, Д. Н. Романенко, К. И. Абышев, С. П. Нефедьев, Р. Р. Дема // Современные проблемы сварочного производства: сборник научных трудов / под ред. М. А. Иванова, И. А. Ильина. Челябинск: Изд. Центр ЮУрГУ, 2016. С. 290–299.
20. Кириюшкина Н. А., Кузнецова В. Н. Повышение долговечности работы резцов дорожной фрезы // Актуальные проблемы науки и техники глазами молодых ученых: материалы Международной научно-практической конференции. Омск: Сиб. гос. автомобильно-дорожный ун-т (СИБАДИ), 2016. С. 264–267.

Reference

1. Kuznetsov K. Yu., Kolmykov V. I. Mashiny i oborudovanie dlya stroitel'stva i obsluzhivaniya avtomobil'nykh dorog [Machinery and equipment for the construction and maintenance of roads]. *Sovremennyye avtomobil'nye materialy i tekhnologii (SAMIT – 2022). Sbornik nauchnykh statei 14-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Modern automotive materials and technologies (SAMIT – 2022). Collection article 14th international scientific and technical conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 146–150.
2. Isabek Z. R., Kadyrov Zh. N., Kochetkov A. V. Sovershenstvovanie konstruktssii dorozhnykh frez dlya remonta avtomobil'nykh dorog [Improving the design of road cutters for the repair of highways]. *Tekhnicheskoe regulirovanie v transportnom stroitel'stve = Technical regulation in transport construction*, 2020, vol. 4(43), pp. 266–268.
3. Mukhtorov A. M. Ÿ., Turgunbekov A. M. Ÿ. Issledovanie rabotosposobnosti dorozhnykh frez v usloviyakh ekspluatatsii [Study of the performance of road milling machines under operating conditions]. *Universum: tekhnicheskoe nauki = Universum: technical sciences*, 2022, vol. 5-2(98), pp. 62–65.
4. Kuznetsov K. Yu., Kolmykov V. I. Dorozhnye frezy, ustroystvo i klassifikatsiya [Cold cutters, device and classification]. *Sovremennyye avtomobil'nye materialy i tekhnologii (SAMIT – 2022). Sbornik nauchnykh statei 14-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Modern automotive materials and technologies (SAMIT – 2022). Collection article 14th international scientific and technical conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 150–154.
5. Kuznetsov K. Yu., Kolmykov V. I., Kuznetsova L. P. Tverdosplavnye reztsy dlya dorozhnoi frezy [Carbide cutters for road milling]. *Tekhnologii, mashiny i oborudovanie dlya proektirovaniya, stroitel'stva ob"ektov APK. Sbornik nauchnykh statei 14-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Technologies, machines and equipment for the design, construction of agro-industrial complex. Collection article 14th international scientific and technical conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2023, pp. 229–232.
6. Kuznetsov K. Yu., Kuznetsova L. P. Iznos reztsederzhatelei dorozhnykh frez [Wear of cutter holders for road milling cutters]. *Perspektivy razvitiya tekhnologii obrabotki i oborudovaniya v mashinostroenii. Sbornik nauchnykh statei Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Prospects for the development of processing technologies and equipment in mechanical engineering. Collection article All-Russian scientific and technical conference]. Voronezh, Voronezh St. Technical Univ. Publ., 2023, pp. 203–208.
7. Osipov S. P., Shkolny A. N., Bida K. B. Otsenka ekonomicheskoi effektivnosti svoevremennoi zameny reztsov dorozhnykh frez [Evaluation of the economic efficiency of the timely replacement of cutters for road milling cutters]. *Mekhanizatsiya stroitel'stva = Construction mechanization*, 2014, no. vol. 9(843), pp. 22–25.

8. Kachanov I. V., Shatalov I. M., Rubchenya A. A. Modelirovanie protsessa skorostnogo vydavlivaniya bimetallicheskih reztsov dlya dorozhnykh mashin v srede programmy DEFORM-3D [Simulation of the process of high-speed extrusion of bimetallic cutters for road machines in the environment of the DEFORM-3D program]. *Nauka i tekhnika = Science and Technology*, 2018, vol. 17.3, pp. 198–203.
9. Osipov S. P., Shkolny A. N., Bida K. B. Otsenka dolgovechnosti vrashchayu-shchikh reztsov s iznosostoikimi vstavkami proizvol'noi formy [Evaluation of the durability of rotating cutters with wear-resistant inserts of arbitrary shape]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta = Journal of Construction and of Architecture*, 2014, vol. 5, pp. 168–174.
10. Askarkhodzhaev T. I., Pirnaev Sh. A. Rol' dorozhnykh frez v tekhnologii remonta iznoshennogo dorozhnogo polotna [The role of road cutters in the technology of repairing a worn roadbed]. *Transport shelkovogo puti = Silk Road Transport*, 2019, vol. 3–4, pp. 109–120.
11. Ramazanov G. Kh. Iznos instrumenta dorozhnoi frezy i modeli effektivnosti rezaniya [Wear of a road milling tool and a model of cutting efficiency]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii = Science-intensive technologies in mechanical engineering*, 2023, vol. 1(139), pp. 43–48.
12. Furmanov D. V., Shamakhov L. M., Lysakov N. E. Vliyanie iznosa rezhushchego elementa dorozhnoi frezy na silu soprotivleniya rezaniyu asfal'tobetona [Influence of wear of the cutting element of a road mill on the cutting resistance force of asphalt concrete]. *Vestnik SibADI = The Russian Automobile and Highway Industry Journal*, 2023, vol. 20, no. 2, pp. 204–216.
13. Shekhovtsova Yu. S., Roldugina V. A., Ermolaeva T. N. Razrabotka metodiki rentgeno-fluorestscentnogo analiza startovykh metallurgicheskikh smesei [Development of a technique for X-ray fluorescence analysis of starting metallurgical mixtures]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 209–221.
14. Karpenko N. N., Latypov R. A., Ageeva E. V., Karpenko V. Yu. Rentgenospektral'nyi i rentgenostrukturnyi analiz elektroerozionnykh poroshkovykh materialov iz otkhodov stali R18 [X-ray spectral and X-ray diffraction analysis of electroerosive powder materials from R18 steel waste]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12(3), pp. 23–38.
15. Wählich A., Streeck C., Hönicke P., Beckhoff B. Validation of secondary fluorescence excitation in quantitative X-ray fluorescence analysis of thin alloy films. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, vol. 35, pp. 1664–1670. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ja/d0ja00171f>
16. Ageeva E. V., Podanov V. O., Vorobyov Yu. S. Issledovanie khimsostava zharoprochnykh splavov metodom rentgeno-fluorestscentnogo analiza na primere turbinnoi lopatki [Study of the chemical composition of heat-resistant alloys by X-ray fluorescence analysis on the example of a turbine blade]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10(4), pp. 35–47.
17. Polyakova M. A., Bosikova E. Yu. Osobennosti primeneniya rentgeno-fluorestscentnogo analiza dlya opredeleniya sostava materialov [Features of the use of X-ray fluorescence analysis to determine the composition of materials]. *Tekhnologii metallurgii, mashinostroeniya i materialoobrabotki = Technologies of metallurgy, mechanical engineering and material processing*, 2017, vol. 16, pp. 92–98.
18. Ageeva E. V., Korolev M. S., Vorobyov Yu. S. Issledovanie elementnogo sostava svintsovo-sur'myanistykh splavov metodom rentgeno-fluorestscentnogo analiza [Investigation of the elemental composition of lead-antimony alloys by X-ray fluorescence analysis]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10(4), pp. 8–21.
19. Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Ayshev K. I., Nefediev S. P., Dema R. R. Ob ispol'zovanii nitrotsementovannoi stali 30KHGT dlya reztsov dorozhnykh frez [On the use of nitrocarburized steel 30KHGT for cutters of cold cutters]. *Sovremennye problemy svarochnogo proizvodstva. Sbornik nauchnykh trudov* [Modern problems of welding production. Collection of scientific papers]; ed. by M. A. Ivanova, I. A. Ilyin. Chelyabinsk, Izd. Centr YuURGU, 2016, pp. 290–299.
20. Kiryushkina N. A., Kuznetsova V. N. Povyshenie dolgovechnosti raboty reztsov dorozhnoi frezy [Increasing the durability of the cutters of a road mill]. *Aktual'nye problemy nauki i tekhniki glazami mo-*

lodykh uchenykh. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Actual problems of science and technology through the eyes of young scientists. Materials of the International scientific-practical conference]. Omsk, Siberian St. Automobile and Highway Univ. Publ., 2016, pp. 264–267.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кузнецова Любовь Петровна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: lubakk8@list.ru, ORCID: 0009-0004-1225-4021, Researcher ID: ISA-1332-2023, SPIN-код: 1503-1411

Кузнецов Константин Юрьевич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: Nightvol@yandex.ru, ORCID: 0009-0007-1186-1470, SPIN-код: 3203-2282

Колмыков Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kafedratmit@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Семенихин Борис Анатольевич, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: borisss@bk.ru, ORCID: 0009-0007-6997-1656, SPIN-код: 9355-7566

Lyubov P. Kuznetsova, Candidate of Sciences (Chemical), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: lubakk8@list.ru, ORCID: 0009-0004-1225-4021, Researcher ID: ISA-1332-2023, SPIN-код: 1503-1411

Konstantin Yu. Kuznetsov, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: Nightvol@yandex.ru, ORCID: 0009-0007-1186-1470, SPIN-код: 3203-2282

Valery I. Kolmykov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kafedratmit@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Boris A. Semnikhin, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: borisss@bk.ru, ORCID: 0009-0007-6997-1656, SPIN-код: 9355-7566

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762.03

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-61-73>

Нанесение покрытий из карбидосталей на стальную основу методом плазменного напыления

В. К. Нарва¹, Ж. В. Еремеева^{1,2} ✉, В. В. Гомжин², Н. И. Волгина²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский проспект, д. 4, г. Москва 119049, Российская Федерация

² Московский политехнический университет
ул. Большая Семёновская, д. 38, г. Москва 107023, Российская Федерация

✉ e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Резюме

Цель. Установить возможность использования метода плазменного напыления покрытий из карбидосталей на стальную основу с целью повышения износостойкости, определить режимы, исследовать свойства полученных покрытий.

Методы. Карбидосталь получали смешиванием компонентов стали и карбида титана в шаровой твердо-сплавной мельнице в спирте (0,25 л на 1 кг смеси) в течение 48 часов при соотношении шары: смесь = 3:1. Режим смешивания установлен ранее проведенными работами на кафедре. После смешивания шихту сушили при 80–100°C в сушильном шкафу. Грансостав определяли на универсальном лазерном приборе FRITSCHE ANALYSETTE 22 MicroTec plus, оснащённом блоком диспергирования в жидкой среде. Текучесть измеряли по ГОСТ 20899-98. Насыпная плотность измерялась по ГОСТ 19440-94.

Результаты. Исследован процесс плазменного напыления покрытий из карбидосталей на основу из углеродистой стали 45. Установлена возможность использования метода плазменного напыления покрытий из карбидосталей разных марок на стальную основу с целью повышения износостойкости. Исследован способ подготовки порошковых смесей методом оплавления в атмосфере водорода, обеспечивающий достаточную текучесть карбидосталей при формировании покрытий. Установлены оптимальные режимы нанесения покрытий.

Заключение. Экспериментальные исследования показали не только возможность практического применения, но и положительный результат. Установлена высокая прочность сцепления покрытий с основой после вакуумного спекания (для карбидосталей состава 10% TiC и стали X6B3M – 116 МПа, для карбидостали состава 40% TiC и стали X12M – 220 МПа).

Ключевые слова: нанесение покрытий; карбидостали; износостойкость; сталь; порошковые смеси; напыление; вакуумная металлization.

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

Для цитирования: Нанесение покрытий из карбидосталей на стальную основу методом плазменного напыления / В. К. Нарва, Ж. В. Еремеева, В. В. Гомжин, Н. И. Волгина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 61–73. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-61-73>

Поступила в редакцию 26.07.2023

Подписана в печать 21.08.2023

Опубликована 29.09.2023

© Нарва В. К., Еремеева Ж. В., Гомжин В. В., Волгина Н. И., 2023

Coating of Carbide Steels on a Steel Base by Plasma Spraying

Valentina K. Narva¹, Zhanna V. Ereemeeva^{1,2} ✉, Vladimir V. Gomzhin²,
Natalia I. Volgina²

¹ National Research Technological University MISiS
4 Leninsky prospect Moscow 119049, Russian Federation

² Moscow Polytechnic University
38 Str. Bolshaya Semyonovskaya, Moscow 107023, Russian Federation

✉ e-mail: ereemeeva-shanna@yandex.ru

Abstract

Purpose. Establish the possibility of using the method of plasma spraying of coatings from carbide steels on the steel base in order to increase wear resistance, to identify modes of spraying and to investigate the properties of the resulting coatings.

Methods. Carbide steel has been obtained by mixing the components of steel and titanium carbide in a hard-alloy ball mill in alcohol (0.25 l per 1 kg of mixture) for 48 hours with a ball and mixture ratio of 3 to 1. The mixing mode was established during the previous work at the department. After mixing, it was dried at 80-100 °C in the drying chamber. The granulometric composition was determined on the FRITSCH ANALYSETTE 22 MicroTec plus universal laser device, equipped with a liquid dispersion unit. Fluidity measured according to GOST 20899-98. Bulk density was measured according to GOST 19440-94.

Results. The analysis and classification of methods of surface treatment of parts and tools of various purposes was carried out, the most common and promising methods for restoration of products were identified, which include methods of spray coating, vacuum metallization and electrophoretic deposition. The process of plasma spraying of coatings from carbide steels on the basis of carbon steel 45 was studied. The possibility of using the method of plasma spraying of coatings from different types of carbide steels on the steel base in order to increase wear resistance was established. The method of preparation of powder mixture by melting in the hydrogen atmosphere which ensures sufficient fluidity of carbide steels during the formation of coatings was studied. Optimal modes of coatings were established.

Conclusion. The conducted analysis and classification of methods of surface treatment of parts revealed the most common and promising methods, among which the process of plasma spraying of coatings was noted. Experimental studies have shown not only the possibility of practical application, but also a positive result. The high strength of adhesion of coatings with the base metal after vacuum sintering (For 10% TiC carbide steels and base of Cr6W3Mo steel - 116 MPa, for the 40% TiC carbide steels and base of Cr12Mo steel - 220 MPa) has been established.

Keywords: coatings; carbide steels; wear resistance; steel; powdered mixtures; spraying, vacuum metallization.

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

For citation: Narva V. K., Ereemeeva Z. V., Gomzhin V. V., Volgina N. I. Coating of Carbide Steels on a Steel Base by Plasma Spraying. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 61–73. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-61-73>

Received 26.07.2023

Accepted 21.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Создание новых труднообрабатываемых конструкционных материалов, интенсификация производственных процессов требуют разработки новых и совершенствования существующих износостойких материалов, способных работать в условиях повышенных контактных давлений, интенсивного абразивного и адгезионного

износов при комнатной и повышенной температурах.

Решить проблему обеспечения производства материалами с повышенными свойствами путем применения сложнелегированных сталей не удастся в связи с их более низкими физико-механическими свойствами по сравнению с композиционными материалами и дефицитностью многих легирующих добавок. Изготовление сложных деталей машин и механизмов из

износостойких материалов методом порошковой металлургии является сложным, а в ряде случаев и невозможным.

Разрушение деталей машин, инструмента и других изделий в подавляющем большинстве начинается с поверхности, и именно к поверхностным слоям относятся перечисленные выше требования. В связи с этим не всегда необходимо объемное легирование сталей для обеспечения требуемых свойств. Проблему можно решить путем покрытия сталей различными износостойкими материалами. Применение таких покрытий, с одной стороны, позволяет многократно повысить износостойкость деталей, с другой – применить для нее менее дефицитную и дешевую легированную сталь. Нанесение покрытий решает проблему восстановления изношенных деталей, что позволяет увеличить срок их службы.

Наибольшей износостойкостью из всех современных композиционных материалов характеризуются твердые сплавы. Однако применение материалов с покрытиями из твердых сплавов ограничено из-за их высокой стоимости и дефицитности, детали с твердосплавными покрытиями тяжело обрабатываются. В связи с разницей в температурных коэффициентах линейного расширения твердых сплавов и сталей термообработка детали с покрытием приводит к появлению внутренних напряжений в зоне контакта, что резко ухудшает прочность сцепления.

Перечисленные недостатки можно исключить применением слоев из карбидосталей, по уровню свойств занимающих промежуточное место между сталями и твердыми сплавами, имеющих высокую твердость и износостойкость. Эти материалы включают в себя карбид титана с массовой долей 20–70%. Связкой служат различные марки сталей, выбранные из условий работы материала. Благодаря наличию стали в материале он может быть подвергнут термической обработке: отжигу, закалке, отпуску, благодаря которой в

отожженном состоянии за счет значительного снижения твердости (38–42 HRC) он может быть механически обработан, а последующей закалкой ему можно сообщить высокую твердость (70–72 HRC) и износостойкость. В отличие от твердых сплавов, плотность которых 14–16 г/см³, карбидостали обладают более низкой плотностью 6–6,5 г/см³, что является большим преимуществом при использовании их в качестве конструкционного материала. Сочетанием карбида титана и инструментальных сталей в качестве связки можно получать различные марки материалов с соответствующими свойствами. Нанесение покрытий из карбидосталей на стальную основу более перспективно ввиду близости их температурных коэффициентов линейного расширения, а также потому, что карбидостали дешевле и доступнее.

К сожалению, в настоящее время нет единых рекомендаций, позволяющих наносить покрытия различных составов на стальную основу, поэтому в каждом конкретном случае приходится подбирать способ и условия нанесения для каждого материала. Вопрос усугубляется и экономической стороной, а именно какой из способов наиболее эффективен с точки зрения производственной практики. При нанесении покрытий приходится также ориентироваться и на специфические требования, предъявляемые к покрытиям: прочность сцепления с основой, создание покрытий разной толщины на детали сложной формы, крупногабаритных размеров и т. д. Поэтому очень важен выбор способа нанесения покрытий.

Существуют разнообразные способы поверхностной обработки, которые можно разделить на два больших класса: способы, формирующие слои на поверхностях изношенных деталей из материалов, обеспечивающих достижение высокого уровня необходимых свойств, и способы, позволяющие придать необходимый комплекс свойств материалу, из которого изготовлены обрабатываемые инструменты и детали. Последние способы

не могут быть использованы для восстановления изношенных поверхностей изделий до нужных геометрических размеров и форм.

По механизму воздействия на обрабатываемый материал при его поверхностной обработке все способы условно можно разделить на группы [1]:

- химические и электрохимические способы;
- физические способы;
- механические способы.

Целесообразно выделить отдельной группой физико-механические способы, типичными представителями которых являются электроконтактное нанесение порошковых материалов и способ лазерной обработки поверхностей.

Каждый из выделенных в группы способ можно классифицировать, в свою очередь подразделяя по схемам и технологическим особенностям поверхностной обработки.

Из всего многообразия технологических процессов и схем, позволяющих создавать высокие уровни необходимых поверхностных свойств, остановимся на наиболее перспективных способах, имеющих достаточно широкое промышленное применение – на способах нанесения покрытий из порошковых материалов. Эти способы позволяют получить такие свойства поверхности, которые нецелесообразно или невозможно достигнуть другими методами. В первую очередь это покрытие из тугоплавких материалов, сложеннолегированных жаропрочных сплавов, псевдосплавов, композиций из металлов с неметаллами, пористые покрытия и т. д.

К наиболее распространенным способам нанесения покрытий из порошковых материалов относятся технологии напыления газотермическими и вакуумными конденсационными методами, позволяющими изготавливать изделия с широким диапазоном свойств поверхности.

Процесс напыления представляет собой способ нанесения покрытия на по-

верхность деталей и инструмента с помощью высокотемпературной скоростной струи, содержащей частицы порошка или капли расплавленного металла, осаждающихся на основном материале при ударном столкновении с его поверхностью [1].

В этой же работе было предложено классифицировать схемы напыления по применяемому источнику тепловой энергии, выделяя два основных способа:

1) газоплазменное напыление, при котором используется теплота, выделяющаяся при сгорании смеси горючего газа с кислородом;

2) электрическое напыление, основанное на использовании теплоты, выделяющейся при горении электрической дуги.

В работе [2] электрическое напыление представлено в виде электродугового напыления, где используется энергия электрической дуги, расплавляющая наносимый материал, и плазменного напыления, где энергия электрической дуги ионизирует плазмообразующий газ, который, в свою очередь, и является источником тепла в процессе формирования покрытий.

Как правило, отдельным самостоятельным способом принято считать детонационный метод поверхностной обработки, т. к. энергоносителем в этом процессе является детонационная волна, получаемая в результате взрыва ацетиленокислородной смеси газов [2; 3].

Процессы напыления, благодаря преимуществам технологического процесса, таким как: возможность нанесения различных покрытий на изделия, изготовленные практически из любого материала, отсутствие ограничений по размеру обрабатываемых изделий, возможность нанесения достаточно толстых покрытий (до нескольких миллиметров), относительная простота конструкции оборудования, сравнительно небольшие термические и остаточные напряжения, простота и технологичность операции напыления, высо-

кая производительность и дешевизна, заняли особое место в ряду современных способов поверхностной обработки материалов [1; 2; 4].

Последнее десятилетие бурное развитие получили методы металлизации в вакууме, попытки анализа и классификации которых приведены в работах [5; 6].

В работе [6] проведено сравнение основных способов металлизации в вакууме и свойств получаемых при этом покрытий. Приведенная автором классификация основных методов вакуумной металлизации содержит три большие группы, отличающиеся по характеру и интенсивности энергетического воздействия на обрабатываемую деталь и материал покрытия, выделяя способы: испарение-конденсация, распыление в сильном электрическом поле, придающем частицам наносимого материала высокие ускорения, способ ионного осаждения.

Достаточно подробно изложены достижения в области электроискрового осаждения покрытий, происходящего, как правило, в вакууме. Электроискровое осаждение – это микросварочный процесс, основанный на кратковременных электрических импульсах высокой силы тока для осаждения металла электрода на подложку из любого электропроводного материала. Это дает основание выделить метод электроискрового осаждения в отдельный способ вакуумной металлизации [7].

Большой интерес вызывает в последнее время процесс электроконтактного напекания, разработанный Белорусской школой во главе с Н. Н. Дорожкиным [8–10], отличающийся от известных методов нанесения покрытий своей простотой и уникальным комплексом свойств, получаемых в процессе формирования поверхностного слоя [11]. Сущность этого метода заключается в накатке электропроводного, как правило, металлического порошка, на восстанавливаемые поверхности деталей с одновременным пропуска-

нием высоких токов через очаг деформации, обладающего, в силу большой пористости, значительным удельным электрическим сопротивлением [12–14]. Электродами в этом случае являются, как правило, сама восстанавливаемая деталь и инструмент, воздействующий на наносимую порошковую среду. Нанесение порошковых покрытий может осуществляться как в режиме плавления, так и в режиме спекания и припекания [15–17]. Также различают электроконтактную наплавку и припекание в защитной газовой и транспортирующей атмосфере, на воздухе, в жидких средах [18].

Таким образом, проведенный анализ и классификация способов поверхностной обработки деталей и инструмента различного назначения позволили выявить наиболее распространенные и перспективные методы восстановления изделий, к которым относятся способы напыления, вакуумной металлизации и электроконтактного напекания [19; 20].

В настоящей работе исследован процесс плазменного напыления покрытий из карбидосталей на основу из углеродистой стали 45, поскольку этот способ наиболее перспективен и доступен.

Материалы и методы

Свойства карбидосталей зависят от свойств тугоплавкой и металлической составляющих, а также от их процентного соотношения в сплаве.

В работе использовали карбидостали следующих составов, %: 10 TiC, ост. сталь Х6В3М (1,26 С; 5,4 Cr; 2,25 W; 0,45 Mo; 80,64 Fe), маркировка состава 106; 40 TiC, ост. сталь Х6В3М (0,84 С; 3,6 Cr; 1,5 W; 0,3 Mo 53,76 Fe), маркировка состава 406; 40 TiC, ост. сталь Х12М (0,93 С; 7,05 Cr; 0,3 Mo; 51,72 Fe), ранее разработанных на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСиС.

Исходными материалами служили: углетермический карбид титана ($C_{\text{общ}} = 19,0$; $C_{\text{св}} = 0,3$) ТУ 6-09-492-75; железо

марки ПЖРВ 2.200.28 ТУ; хром марки ПХ-1С ТУ 14-121474-75; вольфрам марки ПВ-1 ТУ 481972-73; молибден марки ТУ 48-19-105-73; сажа марки ГК-1 ГОСТ 4404-78. Сажу подвергали дополнительной обработке: сажу прокаливали в течение трех часов при 450–500°C для удаления влаги.

Карбидосталь получали смешиванием компонентов стали и карбида титана в шаровой твердосплавной мельнице в спирте (0,25 л на 1 кг смеси) в течение 48 часов при соотношении шары:смесь = 3:1. Режим смешивания установлен ранее проведенными работами на кафедре.

После смешивания шихту сушили при 80–100°C в сушильном шкафу.

Грансостав определяли на универсальном лазерном приборе FRITSCH ANALYSETTE 22 MicroTec plus, оснащенном блоком диспергирования в жидкой среде.

Текучесть измеряли по ГОСТ 20899-98. Насыпная плотность измерялась по ГОСТ 19440-94.

Для обеспечения стабильной, регулируемой подачи частиц в плазменную струю необходима грануляция порошковой смеси, которую проводили методом оплавления на установке, схема которой приведена на рисунке 1.

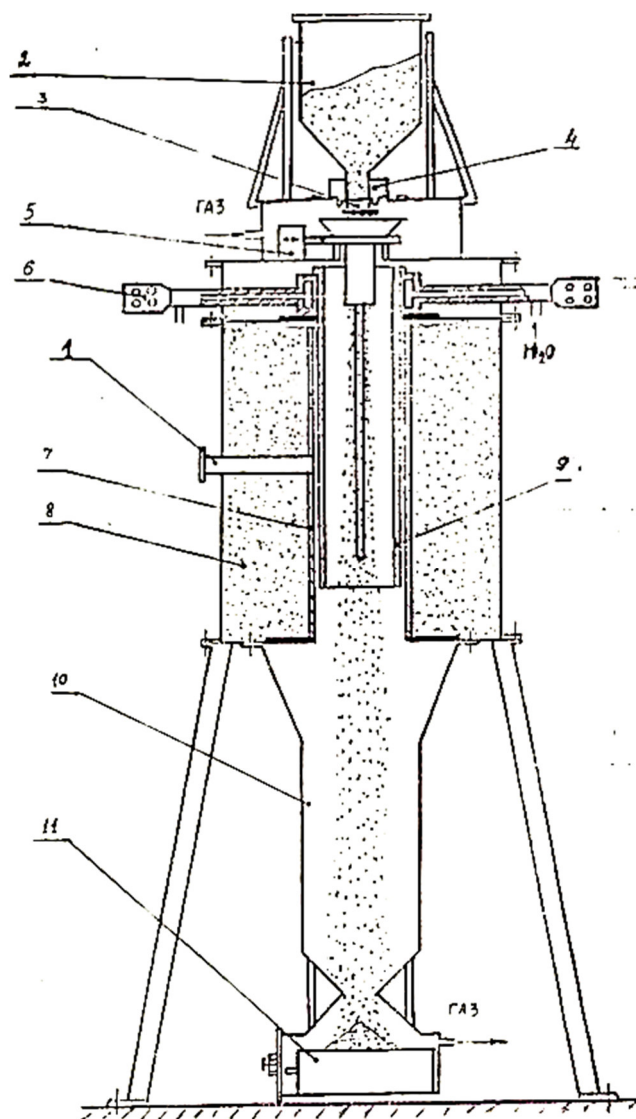


Рис. 1. Схема подачи частиц в плазменную струю для грануляции порошковой смеси

Fig. 1. Flow diagram of the particles into the plasma jet for granulation of the powder mixture

Сущность способа заключается в свободном падении порции порошковой смеси через горячую зону вертикальной трубчатой печи, температура и длина которой достаточны для оплавления и сфероидизации частиц под действием сил поверхностного натяжения.

Плазменное напыление покрытий проводили на установке УПУ-3Д на подложку из стали 45 в аргонно-азотной плазме. Варьировали следующие параметры: напряжение, силу тока, дистанцию напыления, расход газа. Контроль осуществляли по пористости, прочности сцепления слоя с подложкой, определенной по методу штифта.

Для оценки наличия взаимодействия составляющих компонентов карбидоста-

лей при грануляции определяли твердость гранул по методу восстановленного отпечатка четырехгранной пирамиды с квадратным основанием (ГОСТ 9450-76) на приборе ПМТ-3.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены технологические свойства (текучесть по ГОСТ 20899-75; насыпная плотность по ГОСТ 19440-74) порошковых смесей и стали Х6ВЗМ после грануляции при оптимальной температуре 1800°C.

На рисунке 2 приведен гранулометрический состав порошковых гранулированных смесей.

Таблица 1. Свойства порошковых смесей после грануляции при 1800°C

Table 1. Properties of powder mixtures after granulation at 1800°C

Марка сплава	Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см ³
Х6ВЗМ	19,9	4,65
106	3,7	4,48
406	44,5	3,50

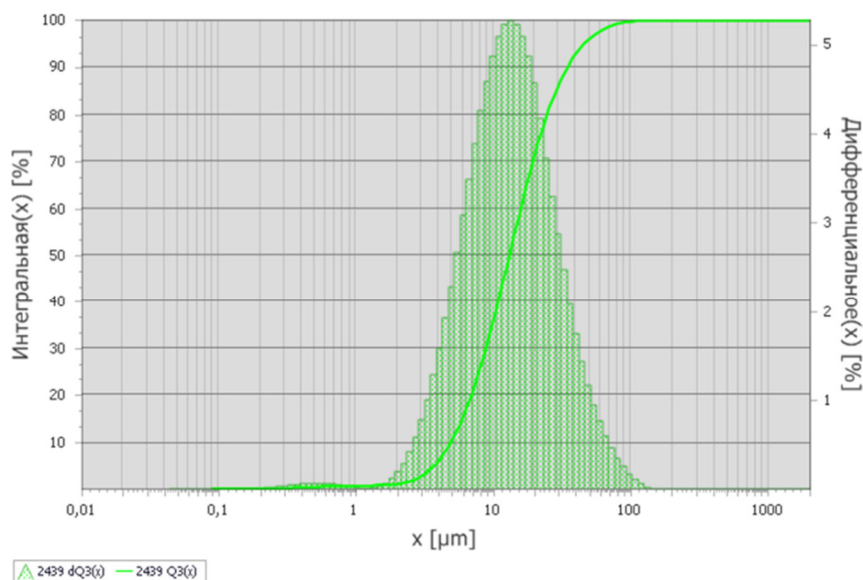


Рис. 2. Гранулометрический состав гранулированной смеси

Fig. 2. Granulometric composition of the granular mixture

Микроструктура гранулы карбидостали представляет собой карбидные зерна неправильной формы, разделенные стальной связкой.

Для гранул стали Х6В3М она составляла 5900 МПа, для гранул карбидостали состава 406 – 26000 МПа. Такое изменение твердости позволяет качественно судить о наличии взаимодействия компо-

нентов карбидостали во время грануляции оплавлением. Это подтверждается и измерением параметров кристаллической решетки железа и карбида титана (табл. 2).

Химический состав порошковой стали Х6В3М до и после грануляции представлен в таблице 3.

Таблица 2. Параметры решеток TiC и α -Fe

Table 2. Parameters of lattices TiC and α -Fe

Состав	Параметры решеток, нм	
	α -Fe	TiC
TiC	–	43,28
Fe	28,68	–
Х6В3М	28,71	–
406	28,70	43,28

Таблица 3. Химический состав порошковой стали Х6В3М

Table 3. Chemical composition of powder steel Cr6W3Mo

Состав	Массовая доля, %				
	W	Mo	Cr	С _{общ}	С _{своб}
До грануляции	2,50	0,50	6,00	1,40	1,4
После грануляции	2,44	0,44	5,98	1,39	0,2

В исходной смеси количество углерода соответствует химическому составу стали, причем практически все его количество приходится на свободный углерод (С_{своб}). Количество общего углерода несколько уменьшается, что свидетельствует о частичном его выгорании в процессе грануляции. Количество же свободного углерода резко уменьшается, это свидетельствует о растворении углерода и структурообразовании сплава в процессе грануляции.

Для карбидосталей со сталью Х6В3М оптимальными оказались параметры:

$U = 55$ В; $I = 400$ А; $L = 0,2$ м; $V = 3$ м³/ч.
Для карбидосталей со сталью Х12М: $U = 55$ В; $I = 350$ А; $L = 0,08$ м; $V = 5$ м³/ч.
Свойства покрытий из карбидосталей со сталью Х6В3М приведены в таблице 4, а со сталью Х12М – в таблице 5.

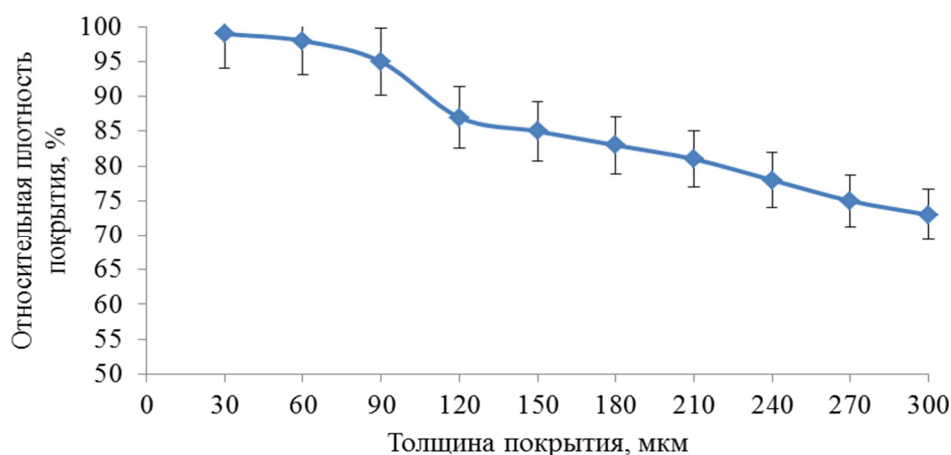
На рисунке 3 представлена зависимость плотности покрытия карбидостали со сталью Х6В3М от толщины слоя. Увеличение толщины покрытия вызывает уменьшение его плотности. Подобная зависимость характерна и для карбидостали со сталью Х12М.

Таблица 4. Свойства покрытий из карбидосталей со сталью Х6В3М после напыления и последующей термической обработки**Table 4.** Properties of coatings made of carbide steels with steel Cr6W3Mo after spraying and subsequent heat treatment

Технологическая операция	Сплав	Пористость, %	Твердость, HRC (HRA)	Износостойкость	Прочность сцепления, МПа
Напыление	106	11,8	(52)	16,35	21,5 · 26,5
Напыление	406	12,1	(66)	18,29	28 · 30
Спекание	106	1	43	21,29	104,3 · 116,3
Спекание	406	2	57	23,44	120 · 131
Закалка	106	—	61	23,62	
Закалка	406	—	72	26,01	—
Отпуск	106	—	60	23,14	—
Отпуск	406	—	70	26,08	—

Таблица 5. Свойства покрытий из карбидостали со сталью Х12М после напыления и последующей термообработки**Table 5.** Properties of coatings made of carbide steel with Cr12Mo steel after spraying and subsequent heat treatment

Режим напыления			После напыления			После спекания			После закалки	
I, А	L, мм	V, м ³ /с·10 ⁻²	П, %	HV	σ _{сж} , МПа	П, %	HV	σ _{сж} , МПа	HV	σ _{сж} , МПа
350	40	5	35	550	22	9	740	140	1010	130
350	80	5	24	350	32	1	1245	220	1240	220
400	80	5	28	590	30	5	840	180	1100	170
400	40	5	29	540	30	8	875	180	1100	160
350	40	7	36	310	26	5	740	210	1210	200
350	80	7	32	300	18	7	815	200	990	190
400	80	7	36	290	12	8	780	180	980	160
400	40	7	30	300	18	8	1090	180	1100	170

**Рис. 3.** Зависимость плотности покрытия карбидостали со сталью Х6В3М от толщины слоя**Fig. 3.** Dependence of the density of the coating of carbide steel with steel Cr6W3Mo on the thickness of the layer

С целью уменьшения пористости покрытий и увеличения прочности сцепления с подложкой проводили вакуумное спекание по режиму спекания карбидосталей [10]: температура 1360–1400°C, время изотермической выдержки 1 ч. После вакуумного спекания существенно возросли плотность и твердость покрытий, прочность сцепления с основой (см. табл. 4, 5).

Термообработка (закалка в масло от 1020°C со связкой Х6В3М, от 950°C; отпуск при 150°C в течение 2 ч) [10] значительно повысила твердость и абразивную износостойкость покрытий (см. табл. 4, 5). Износостойкость оценивали по потере массы при обработке по абразивному кругу из карбида кремния относительно обработки образца основы без покрытия. Таким образом, установлена возможность получения качественных покрытий из карбидосталей на стальной основе методом плазменного напыления.

Выводы

1. Установлена возможность использования метода плазменного напыления покрытий из карбидосталей разных марок

на стальную основу с целью повышения износостойкости.

2. Исследован способ подготовки порошковых смесей методом оплавления в атмосфере водорода, обеспечивающий достаточную текучесть карбидосталей при формировании покрытий.

3. Установлены оптимальные режимы нанесения покрытий: для карбидосталей со сталью Х6В3М – сила тока 400 А, напряжение 55 В, дистанция напыления 0,2 м, расход газа 3 м³/ч; для карбидостали со сталью Х12М – сила тока 350 А, напряжение 55 В, дистанция напыления 0,08 м, расход газа 5 м³/ч.

4. Исследованы свойства покрытий из карбидосталей различного состава. Установлена высокая прочность сцепления покрытий с основой после вакуумного спекания (для карбидосталей состава 10% TiC, остальное сталь Х6В3М – 116 МПа, для карбидостали состава 40% TiC, остальное сталь Х12М – 220 МПа), что в совокупности с их высоким и физико-механическими свойствами позволяет рекомендовать метод плазменного напыления покрытий из карбидосталей для получения покрытий с высокой износостойкостью.

Список литературы

1. Cosnahan T., Watt A., Assender H. Surface and Coatings Technology Modelling of a vacuum metallization // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 336. P. 128–132.
2. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик, Ю. С. Борисов, А. С. Мнухин, М. Д. Никитин. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1985. 199 с.
3. Харламов Ю. А. Состояние и современные тенденции развития детонационно-газового метода нанесения покрытий // Защитные покрытия на металле. Киев, 1986. № 20. С. 17–20.
4. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия. Киев: Техника, 1986. 223 с.
5. Линник В. А., Пекшев П. Ю. Современная техника газотермического нанесения покрытий. М.: Машиностроение, 1985. 128 с.
6. Porant Paut R. Vacuum metallizing. 1987. Vol. 85, no. 1A. P. 359–369.
7. Johnoson R. N., Sheldon G. Z. Advances In the electrospark deposition coating process // Z. Vac. Sci. and technol. 1986. Vol. A.4, no. 6. P. 2740–2746.
8. Закономерности формирования покрытий в вакууме // В. А. Барвинок, В. И. Богданович, Б. С. Митин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 1986. № 5. С. 92–97.
9. Дорожкин Н. Н., Абрамович Т. М., Ярошева В. К. Импульсные методы нанесения порошковых покрытий. Минск: Наука и техника, 1985. 279 с.
10. Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Карбидостали. М.: Metallurgy, 1988. 141 с.

11. Термохимическое исследование образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C / Ф. Р. Капсаламова, С. А. Красиков, А. Ж. Терликбаева, Е. М. Жилина, А. М. Алимжанова // *Расплавы*. 2023. № 4. С. 414–425.
12. Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Шевейко А. Н. Особенности измерения твердости тонких функциональных покрытий методами склерометрии, микро- и наноиндентирования // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54, № 5. С. 514–520.
13. Перспективы применения технологии лазерной наплавки для восстановления роликов машин непрерывного литья заготовок / А. В. Макаров, А. Е. Кудряшов, С. В. Невежин, А. С. Герасимов, А. А. Владимиров, Н. Е. Авдеева // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова*. 2020. № 7. С. 108–118.
14. Перспективы применения поверхностного пластического деформирования для снижения шероховатости поверхностей деталей прокатных станов, упрочненных СВС-электродными материалами / А. В. Макаров, А. П. Титова, А. Н. Афонин, А. Е. Кудряшов, А. А. Владимиров // *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2020. № 8 (93). С. 4–12.
15. Перспективы применения технологии электроискрового легирования и СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков / А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов, Н. И. Репников, А. В. Макаров // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2018. № 2. С. 63–66.
16. Кудряшов А. Е. Анализ современных методов обработки поверхности и электроискровой обработки // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2017. № 4. С. 67–75.
17. Перспективы применения электродных СВС-материалов и технологии электроискрового легирования для упрочнения прокатных валков / А. Е. Кудряшов, О. Н. Доронин, Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, Н. В. Швындина // *Черные металлы*. 2013. № 10 (982). С. 61–69.
18. Получение и свойства износостойких комбинированных PVD/CVD-покрытий на твердосплавном инструменте / И. В. Блинков, В. Н. Аникин, Р. В. Кратохвил, М. И. Петрижик, Ю. Михальски, А. Наконечны // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2010. № 1. С. 37–43.
19. Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев / А. О. Волхонский, И. В. Блинков, Ю. В. Левинский, Е. А. Скрылева // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016. № 4. С. 86–93.
20. Наноструктурные керамикометаллические покрытия, полученные ионноплазменным вакуумнодуговым методом / И. В. Блинков, Д. С. Белов, А. О. Волхонский, А. В. Черногор, В. С. Сергеевнин // *Вакуумная техника и технология*. 2019. Т. 29, № 3. С. 35–37.

References

1. Cosnahan T., Watt A., Assender H. Surface and Coatings Technology Modelling of a vacuum metallization. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 336, pp. 128–132.
2. Kulik A. Ya., Borisov Yu. S., Mnukhin A. S., Nikitin M. D. Gazotermicheskoe napylenie kompozitsionnykh poroshkov [Gas-thermal spraying of composite powders]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., Leningr. otd-nie, 1985. 199 p.
3. Kharlamov Yu. A. Sostoyanie i sovremennye tendentsii razvitiya detonatsionno-gazovogo metoda naneseniya pokrytii [The state and modern trends in the development of the detonation-gas coating method]. *Zashchitnye pokrytiya na metalle = Protective coatings on metal*. Kiev, 1986, no. 20, pp. 17–20.
4. Borisov Yu. S., Borisova A. L. Plazmennye poroshkovye pokrytiya [Plasma powder coatings]. Kiev, Tekhnika Publ., 1986. 223 p.
5. Linnik V. A., Pekshev P. Yu. Sovremennaya tekhnika gazotermicheskogo naneseniya pokrytii [Modern technique of gas-thermal coating]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 128 p.
6. Porant Paut R. Vacuum metallizing. 1987, vol. 85, no 1A, pp. 359–369.
7. Johnoson R. N., Sheldon G. Z. Advances In the electrospark deposition coating process. *Z. Vac. Sci. and technol.*, 1986, vol. A.4, no. 6, pp. 2740–2746.
8. Barvinok V. A., Bogdanovich V. I., Mitin B. S., eds. Zakonomernosti formirovaniya pokrytii v vakuumе [Regularities of the formation of coatings in vacuum]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of materials processing*, 1986, no. 5, pp. 92–97.

9. Dorozhkin N. N., Abramovich T. M., Yarosheva V. K. Impul'snye metody naneseniya poroshkovykh pokrytii [Pulsed methods of powder coating application]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 279 p.
10. Gurevich Yu. G., Narva V. K., Frage N. Karbidostali [Carbidostali]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 141 p.
11. Kapsalamova F. R., Krasikov S. A., Terlikbaeva A. Zh., Zhilina E. M., Alimzhanova A. M. Termokhimicheskoe issledovanie obrazovaniya silitsidov, boridov, karbidov v splave Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C [Thermochemical study of the formation of silicides, borides, carbides in Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C alloy]. *Raspilav = Melts*, 2023, no. 4, pp. 414–425.
12. Kiryukhantsev-Korneev F. V., Sheveyko A. N. Osobennosti izmereniya tverdosti tonkikh funktsional'nykh pokrytii metodami sklerometrii, mikro- i nanoindentirovaniya [Features of measuring the hardness of thin functional coatings by sclerometry, micro- and nanoindentation methods]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov = Physical chemistry of the surface and protection of materials*, 2018, vol. 54, no. 5, pp. 514–520.
13. Makarov A. V., Kudryashov A. E., Nevezhin S. V., Gerasimov A. S., Vladimirov A. A., Avdeeva N. E. Perspektivy primeneniya tekhnologii lazernoi naplavki dlya vosstanovleniya rolikov mashin nepre-ryvnogo lit'ya zagotovok [Prospects of application of laser surfacing technology for restoration of rollers of continuous casting machines]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova = Bulletin of Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*, 2020, no. 7, pp. 108–118.
14. Makarov A. V., Titova A. P., Afonin A. N., Kudryashov A. E., Vladimirov A. A. Perspektivy primeneniya poverkhnostnogo plasticheskogo deformirovaniya dlya snizheniya sherokhovatosti poverkhnosti detalei prokatnykh stanov, uprochnennykh SVS-elektrodnymi materialami [Prospects for the use of surface plastic deformation to reduce the roughness of the surfaces of parts of rolling mills hardened with SHS-electrode materials]. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Bryansk State Technical University*, 2020, no. 8 (93), pp. 4–12.
15. Kudryashov A. E., Levashov E. A., Repnikov N. I., Makarov A. V. Perspektivy primeneniya tekhnologii elektroiskrovogo legirovaniya i SVS-elektrodnymi materialov dlya povysheniya stoikosti prokatnykh valkov [Prospects for the use of electric spark alloying technology and SHS-electrode materials to increase the durability of rolling rolls]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnology: science and production*, 2018, no. 2, pp. 63–66.
16. Kudryashov A. E. Analiz sovremennykh metodov obrabotki poverkhnosti i elektroiskrovoi obrabotki [Analysis of modern methods of surface treatment and electric spark processing]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnology: science and production*, 2017, no. 4, pp. 67–75.
17. Kudryashov A. E., Doronin O. N., Zamulaeva E. I., Levashov E. A., Shvyndina N. V. Perspektivy primeneniya elektrodnymi SVS-materialov i tekhnologii elektroiskrovogo legirovaniya dlya uprochneniya prokatnykh valkov [Prospects of application of electrode SHS materials and technology of electric spark alloying for hardening of rolling rolls]. *Chernye metally = Ferrous metals*, 2013, no. 10 (982), pp. 61–69.
18. Blinkov I. V., Anikin V. N., Kratochkvil R. V., Petrzhik M. I., Mikhalski Yu., Nakonechny A. Poluchenie i svoistva iznosostoikikh kombinirovannykh PVD/CVD-pokrytii na tverdosplavnom instrummente [Obtaining and properties of wear-resistant combined PVD/CVD coatings on a carbide tool Proceedings of higher educational institutions]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of higher educational institutions. Powder metallurgy and functional coatings*, 2010, no. 1, pp. 37–43.
19. Volkhonsky A. O., Blinkov I. V., Levinsky Yu. V., Skryleva E. A. Otsenka termicheskoi stabil'nosti mnogosloynnykh nanostrukturnykh pokrytii na osnove analiza diffuzionnoi podvizhnosti komponentov sloev [Assessment of the thermal stability of multilayer nanostructured coatings based on the analysis of the diffusion mobility of the components of layers]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of higher educational institutions. Powder metallurgy and functional coatings*, 2016, no. 4, pp. 86–93.
20. Blinkov I. V., Belov D. S., Volkhonsky A. O., Chernogor A. V., Sergevnin V. S. Nanostrukturnye keramikometallicheskie pokrytiya, poluchennye ionnoplazmennym vakuumnodugovym metodom [Nanostructured ceramic-metal coatings obtained by the ion-plasma vacuum arc method]. *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya = Vacuum technique and technology*, 2019, vol. 29, no. 3, pp. 35–37.

Информация об авторах / Information about the Authors

Нарва Валентина Константиновна, кандидат технических наук, профессор кафедры «Порошковой металлургии и функциональных покрытий», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: zeinalova@rambler.ru

Valentina K. Narva, Candidate of Technical Sciences, Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, National Research Technological University MISiS, Moscow, Russian Federation, e-mail: zeinalova@rambler.ru

Еремеева Жанна Владимировна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, Национальный исследовательский университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1790-5004

Zhanna V. Ereemeeva, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, National Research University MISiS, Moscow, Russian Federation, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1790-5004

Гомжин Владимир Владимирович, аспирант кафедры «Металлургия», Московский Политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: v.gomzhin@mail.ru

Vladimir V. Gomzhin, Post-Graduate Student of the Department of Metallurgy, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: v.gomzhin@mail.ru

Волгина Наталья Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Металлургия», Московский Политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: nvolgina2008@rambler.ru

Natalia I. Volgina, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Metallurgy, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: nvolgina2008@rambler.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-74-88>

Оптимизация технологического процесса диспергирования отходов латуни в углеродсодержащей среде постановкой полного факторного эксперимента

Е. В. Агеева¹ ✉, О. Г. Локтионова¹, А. С. Переверзев¹, Л. С. Аболмасова¹

¹ Юго-Западный государственный университет

ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Оптимизация технологического процесса диспергирования отходов латуни в углеродсодержащей среде путем проведения полного факторного эксперимента.

Методы. Процесс электроэрозии отходов сплава ЛС58-3 проводили на запатентованной установке, в качестве металлоотходов применялись отходы сплава ЛС58-3 (ГОСТ 15527-2004). В качестве рабочей жидкости (среды диспергирования) был выбран спирт изопропиловый (ГОСТ 9805-84), являющийся углеродсодержащей средой.

Варьируемыми параметрами при работе установки являлись: подводимое к электродам напряжение (100–200 В); ёмкость разрядных конденсаторов (25–65 мкФ); частота возникновения разрядов 50–100 Гц. При появлении электрического разряда происходило мгновенное разрушение электродов и отходов и образование мельчайших частиц порошка.

Гранулометрический состав полученного порошка проводили с помощью анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoTec.

Разработку математической модели процесса получения порошка свинцовой латуни проводили путем проведения полного факторного эксперимента типа 2³.

Результаты. В результате математических расчетов было определено максимальное значение выходного параметра оптимизации (среднего размера частиц), которое составило 23,8 мкм при следующих значениях факторов (режимов диспергирования): подводимое к электродам напряжение 200 В, частота возникновения разрядов 100 Гц, ёмкость разрядных конденсаторов 65 мкФ.

Закключение. На основании полученных результатов исследований и расчетов можно сделать вывод, что, изменяя режимы работы установки электроэрозионного диспергирования, можно получать порошки разного размера. На размер частиц получаемой шихты наибольшее влияние оказывает подводимое к электродам напряжение и ёмкость разрядных конденсаторов. При повышении значений этих параметров увеличивается массовый выход порошка, который напрямую зависит от размера получаемых частиц.

Полученное уравнение регрессии позволяет определить, на каких режимах работы установки возможно получение порошка заданного размера частиц.

Ключевые слова: свинцовая латунь; электроэрозионное диспергирование; полный факторный эксперимент; оптимизация.

Финансирование: Работа выполнена в рамках реализации программы развития ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» проекта «Приоритет-2030».

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

© Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Переверзев А. С., Аболмасова Л. С., 2023

Для цитирования: Оптимизация технологического процесса диспергирования отходов латуни в углеродсодержащей среде постановкой полного факторного эксперимента / А. Е. Агеева, О. Г. Локтионова, А. С. Переверзев, Л. С. Аболмасова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 74–88. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-74-88>

Поступила в редакцию 12.07.2022

Подписана в печать 24.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Optimization of the Technological Process of Dispersing Brass Waste in a Carbon-Containing Environment by Setting up a Full Factorial Experiment

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Oksana G. Loktionova¹, Anton S. Pereverzev¹,
Liliya S. Abolmasova¹

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose of research. Optimization of the technological process of dispersing brass waste in a carbon-containing environment by setting up a full factorial experiment.

Methods. The electroerosion process of LS58-3 alloy waste was carried out on a patented device, LS58-3 alloy waste (GOST 15527-2004) was used as metal waste. Isopropyl alcohol (GOST 9805-84), which is a carbon-containing medium, was chosen as the working fluid (dispersing medium).

Variable parameters during operation of the installation were: the voltage supplied to the electrodes (100...200 V); capacity of discharge capacitors (25...65 μF); discharge frequency 50...100 Hz.

When an electric discharge occurs, the electrodes and wastes are instantly destroyed and the smallest powder particles are formed. The granulometric composition of the obtained powder was carried out using the Analysette 22 NanoTec particle size analyzer. The development of a mathematical model of the process of obtaining lead brass powder was carried out by conducting a full factorial experiment of type 2^3 .

Results. As a result of mathematical calculations, the maximum value of the optimization output parameter (average particle size) was determined, which was 23.8 μm at the following values of the factors (dispersion modes): the voltage supplied to the electrodes is 200 V, the discharge frequency is 100 Hz, and the capacity of the discharge capacitors is 65 μF .

Conclusion. On the basis of the obtained results of studies and calculations, it is possible to conclude that by changing the operating modes of the EDM installation, it is possible to obtain powders of different sizes.

The voltage applied to the electrodes and the capacity of the discharge capacitors have the greatest influence on the particle size of the resulting charge. When the values of these parameters increase, the mass yield of the powder increases, which directly depends on the size of the obtained particles.

The obtained regression equation makes it possible to determine at which operating modes of the installation it is possible to obtain powder of a given particle size.

Keywords: lead brass; electrodispersion; full factorial experiment; optimization.

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

Funding: The work was carried out as part of the implementation of the development program of the Southwest State University of the "Priority-2030" project.

For citation: Ageeva A. E., Loktionova O. G., Pereverzev A. S., Abolmasova L. S. Optimization of the Technological Process of Dispersing Brass Waste in a Carbon-Containing Environment by Setting up a Full Factorial Experiment. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 74–88. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-74-88>

Received 12.07.2022

Accepted 24.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Латуни широко применяются как в машиностроении, химической промышленности, так и в производстве бытовых товаров. Свойства латуни способствуют постепенному росту её использования во всех областях. Этот сплав востребован повсеместно – начиная от производства ручек дверей, шестеренок часовых механизмов и заканчивая изготовлением сложных деталей в энергетике [1–3].

В настоящее время промышленность сталкивается с проблемой переработки отходов медных сплавов и повторного их использования [1–20]. В качестве одного из перспективных, но недостаточно изученных способов переработки металлоотходов в пригодные для повторного применения порошки является измельчение с помощью электроэрозии [1–5]. Однако в промышленности данный способ переработки практически не применяется, поскольку в технической литературе отсутствуют полноценные сведения о составе, структуре и свойствах получаемых таким образом порошков.

Наибольший исследовательский интерес вызывает электродиспергирование отходов свинцовой латуни ЛС58-3. Свинцовые латуни – это медно-цинковые сплавы с добавлением свинца. Свинец улучшает возможности обработки и антифрикционные свойства латуни, что способствует широкому использованию для изготовления деталей пар трения. Переработка отходов свинцовой латуни в порошки и их повторное применение является актуальным [2].

Результаты предварительных исследований показали влияние режимов электродиспергирования на гранулометрический состав частиц шихты. В связи с этим определение оптимальных режимов процесса получения порошка электроэрозионной свинцовой латуни проводили по среднему размеру получаемых частиц путем проведения полного факторного эксперимента, где в качестве факторов были выбраны следующие параметры: подводимое к электродам напряжение, частота возникновения разрядов, емкость разрядных конденсаторов [1–5].

Целью исследования являлась оптимизация технологического процесса диспергирования отходов латуни в углеродсодержащей среде постановкой полного факторного эксперимента.

Материалы и методы

Процесс электроэрозии отходов сплава ЛС58-3 проводили на запатентованной установке [21] (рис. 1). В качестве металлоотходов применялись отходы сплава ЛС58-3 (ГОСТ 15527-2004), в качестве рабочей жидкости (среды диспергирования) был выбран спирт изопропиловый (ГОСТ 9805-84), являющийся углеродсодержащей средой.

Варьируемыми параметрами при работе установки являлись:

- подводимое к электродам напряжение (100–200 В);
- ёмкость разрядных конденсаторов (25–65 мкФ);
- частота возникновения разрядов 50–100 Гц.



Рис. 1. Внешний вид оборудования для переработки металлоторходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы [21]

Fig. 1. Appearance of the plant for the production of nanodisperse powders from conductive materials [21]

При появлении электрического разряда происходило мгновенное разрушение электродов и отходов и образование мельчайших частиц порошка [6–7].

Гранулометрический состав полученного порошка проводили с помощью анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoТес, согласно методике, представленной на блок-схеме (рис. 2).

Разработку математической модели процесса получения порошка свинцовой латуни проводили путем проведения пол-

ного факторного эксперимента типа 2^3 согласно этапам, представленным на блок-схемах (рис. 3 и 4).

Оптимизация проводилась для определения такой комбинации уровней факторов, при которой удастся достичь максимальных (минимальных) значений параметров оптимизации. Для этих целей применяют метод крутого восхождения Бокса и Уилсона. Блок-схема методики расчета крутого восхождения представлена на рисунке 5 [8].

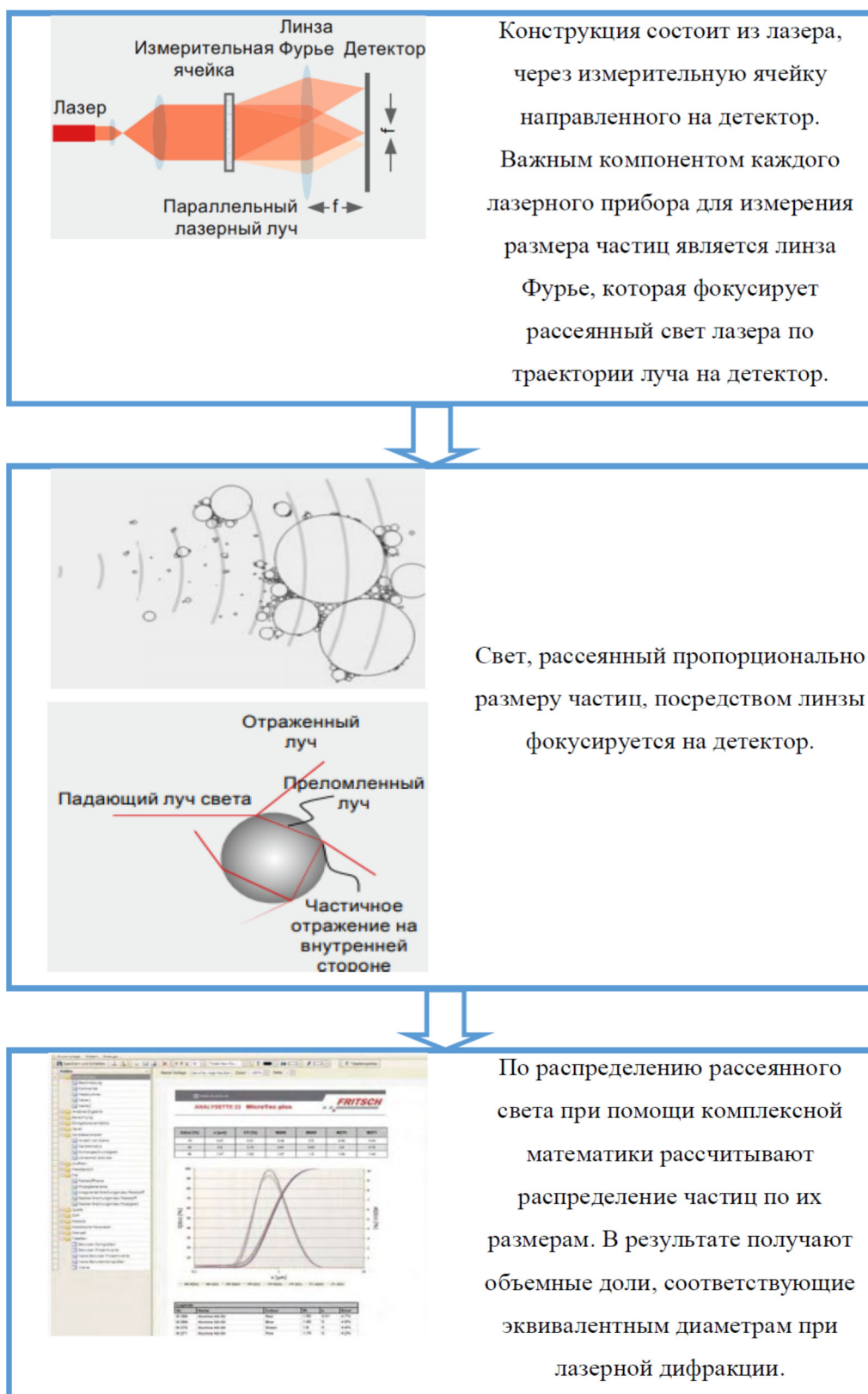


Рис. 2. Принципиальная блок-схема определения размеров частиц

Fig. 2. Schematic block diagram of particle sizing

Для оценки влияния указанных факторов и математического описания процесса использована модель первого порядка вида

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

где X_1, X_2, X_3 – факторы,

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодовое	X_1	X_2	X_3
Основной уровень	0			
Интервал варьирования	Δx_i			
Верхний уровень	+1			
Нижний уровень	-1			

Каждый опыт проводится трижды (y_1, y_2, y_3).

Используя уравнения $X_1 = \frac{u-o}{\Delta x_{i(u)}}$; $X_2 = \frac{v-o}{\Delta x_{i(v)}}$; $X_3 = \frac{c-o}{\Delta x_{i(c)}}$, перекодируем значения факторов и составим матрицу планирования эксперимента.

№ опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}_i$	$S^2_{\text{воспр}_i}$
1	+	-	-	-	+	+	+	-					
2	+	+	-	-	-	-	+	+					
3	+	-	+	-	-	+	-	+					
4	+	+	+	-	+	-	-	-					
5	+	-	-	+	+	-	-	+					
6	+	+	-	+	-	+	-	-					
7	+	-	+	+	-	-	+	-					
8	+	+	+	+	+	+	+	+					

Рис. 3. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента. Этап 1

Fig. 3. Flowchart for setting up a complete factorial experiment. Stage 1

$$1. \bar{y}_i = \frac{y_1 + y_2 + y_3}{3}$$

2. Определяем дисперсию параллельных опытов:

$$S_{\text{воспр}i}^2 = \frac{1}{m_i - 1} \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

3. Вычисляем сумму дисперсии воспроизводимости для всех опытов $\sum_{i=1}^8 S_{\text{воспр}i}^2$

4. Осуществляем проверку дисперсий с использованием критерия Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^n S_{\text{воспр}i}^2}$$

Сравниваем $G_{\text{расч}}$ и $G_{\text{табл}}$. Если $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$, принимаем гипотезу об однородности дисперсий. Если $G_{\text{расч}} > G_{\text{табл}}$, дисперсия неоднородная.

5. Вычисляем дисперсию воспроизводимости для всех экспериментов

$$S_{\text{восп}}^2 = S_{(y)}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{\text{воспр}i}^2$$

6. Вычисляем ошибку всего эксперимента

$$S(y) = \sqrt{S_{(y)}^2}$$

7. Рассчитываем коэффициенты уравнения

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_1^N X_{in} \bar{y}_i, \quad b_0 = \frac{1}{N} \sum_1^N \bar{y}_i, \quad b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_1^N X_{in} X_{jn} \bar{y}_i$$

8. Составление уравнения регрессии

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3$$



9. Проверяем статистическую значимость коэффициентов.

$$S(b_i) = \frac{S(y)}{\sqrt{Nm}}$$

Далее определяем доверительный интервал длиной $2\Delta b_i$:

$$\Delta b_i = t_{\text{табл}} S(b_i)$$

Табличное значение $t_{\text{табл}}$ выбираем для числа степеней свободы $f = N(m - 1)$

Сравниваем Δb_i и b_i . Если $\Delta b_i > b_i$, то коэффициент не значимый – исключаем из уравнения регрессии. Если $\Delta b_i < b_i$, то коэффициент значимый – оставляем в уравнении регрессии.

10. Проверяем уравнение на адекватность

Находят значения F -критерия Фишера (дисперсное отношение):

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{восп}}^2} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S^2(y)}$$

Для того чтобы воспользоваться таблицей F -критерия, необходимо определить число степеней свободы $f_{\text{ад}}$ и $f_{\text{восп}}$: $f_{\text{ад}} = N - 1$, $f_{\text{восп}} = N(m - 1)$.

Исходя из найденных значений $f_{\text{ад}}$, $f_{\text{восп}}$ находим по таблице $F_{\text{табл}}$. Если $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, то уравнение считают адекватным.

Рис. 4. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента. Этап 2

Fig. 4. Flowchart for setting up a complete factorial experiment. Stage 2



Рис. 5. Блок-схема расчета крутого восхождения

Fig. 5. Block diagram for calculating steep ascent

Результаты и их обсуждение

Основными технологическими параметрами процесса диспергирования являются подводимое к электродам напряжение, частота возникновения разрядов и емкость разрядных конденсаторов. Изменение значений этих параметров и их комбинация оказывают влияние на массовый выход порошка и его количество, которое

напрямую связано с размером частиц получаемого порошка. Поэтому эти параметры были выбраны в качестве факторов, оказывающих влияние на параметр оптимизации – средний размер частиц.

Значения выбранных уровней варьировемых факторов даны в таблице 1.

Матрица планирования эксперимента и результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования**Table 1.** Variation levels and intervals

Уровень варьируемых факторов The level is variable factors	Обозначение кодовое Designation code	U, В	γ, Гц	C, мкФ
		X_1	X_2	X_3
Основной уровень Main level	0	150	75	45
Интервал варьирования Variation interval	Δx_i	50	25	20
Верхний уровень Upper level	+1	200	100	65
Нижний уровень Lower level	-1	100	50	25

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента**Table 2.** Experiment planning matrix

Номер опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}_i$	$S^2_{\text{воспр}i}$
1	+	-	-	-	+	+	+	-	8,2	4,1	6,1	6,1	4,2
2	+	+	-	-	-	-	+	+	15,1	16,4	17,3	16,3	1,28
3	+	-	+	-	-	+	-	+	9,2	11,4	8,6	9,7	2,18
4	+	+	+	-	+	-	-	-	22,4	18,1	20,2	20,2	3,3
5	+	-	-	+	+	-	-	+	11,4	10,8	12,6	10,6	2,34
6	+	+	-	+	-	+	-	-	23,7	20,6	20,8	21,7	3,21
7	+	-	+	+	-	-	+	-	12,6	10,6	11,0	11,4	1,52
8	+	+	+	+	+	+	+	+	24,9	28,1	28,3	27,1	3,44

В результате математических расчетов было получено уравнение регрессии, являющееся математической моделью, описывающей процесс электродиспергирования отходов свинцовой латуни в спирте изопропиловом:

$$\hat{y} = 12 + 5,9X_1 + 1,7X_2 + 2,3X_3 + 0,61X_1X_2 + 0,76X_1X_3 - 0,16X_2X_3 + 0,54X_1X_2X_3.$$

Проверка статистической значимости коэффициентов показала, что все коэффициенты уравнения, моделирующего полный факторный эксперимент диспергирования отходов свинцовой латуни, кроме b_{23} , оказались статистически значимыми.

Исключив статистически незначимый коэффициент, уравнение регрессии принимает вид

$$\hat{y} = 12 + 5,9X_1 + 1,7X_2 + 2,3X_3 + 0,61X_1X_2 + 0,76X_1X_3 + 0,54X_1X_2X_3.$$

В результате проверки уравнения на адекватность с использованием критерия Фишера установлено, что уравнение адекватно.

Полученная математическая модель была использована для расчета крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение начинали из нулевых точек (основных уровней) (табл. 3).

Таблица 3. Calculation of steep ascent

Table 3. Calculation of steep ascent

Наименование Name	X_1 (U, В)	X_2 (γ , Гц)	X_3 (C, мкФ)	$\hat{y}$, мкм
Основной уровень Main level	150	75	45	-
Коэффициент The coefficient b_i	5,9	1,7	2,3	-
Интервал варьирования ξ_i Variation interval ξ_i	50	25	20	-
$b_i \cdot \xi_i$	295	42,5	46	-
Шаг Δ_i Step Δ_i	14,75	2,13	2,3	-
Округленный шаг Rounded step	15	3	3	-
Опыт 1 Experience 1	165	78	48,0	14,3
Опыт 2 Experience 2	180	81	51	16,88
Опыт 3 Experience 3	195	84	54	19,52
Опыт 4 Experience 4	200	87	57	21,0
Опыт 5 Experience 5	200	90	60	21,8
Опыт 6 Experience 6	200	93	63	22,6
Опыт 7 Experience 7	200	96	65	23,3
Опыт 8 Experience 8	200	99	65	23,6
Опыт 9 (max) Experience 9 (max)	200	100	65	23,8

В результате математических расчетов было определено максимальное значение выходного параметра оптимизации (среднего размера частиц), которое составило 23,8 мкм при следующих значениях факторов (режимов диспергирования): подводимое к электродам напряжение 200 В, частота возникновения разрядов 100 Гц, емкость разрядных конденсаторов 65 мкФ.

Выводы

На основании полученных результатов исследований и расчетов можно сделать вывод, что, изменяя режимы работы установки электроэрозионного диспергирования, можно получать порошки разного размера.

На размер частиц получаемой шихты наибольшее влияние оказывает подводимое к электродам напряжение и емкость

разрядных конденсаторов. При повышении значений этих параметров увеличивается массовый выход порошка, который напрямую зависит от размера получаемых частиц.

Полученное уравнение регрессии позволяет определить, на каких режимах работы установки возможно получение порошка заданного размера частиц.

Список литературы

1. Агеев Е. В., Переверзев А. С. Оптимизация процесса получения электроэрозионной шихты бронзы БрС30 для производства спеченных бронзовых сплавов на её основе // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 26–42.
2. Математическое моделирование технологических параметров процесса получения антифрикционных сплавов на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы / Е. В. Агеева, А. С. Переверзев, П. А. Макаренко [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 54–69.
3. Дифрактограмма электроэрозионного вольфрамокобальтового порошка, используемого в износостойких покрытиях / Е. В. Агеева, А. Ю. Алтухов, С. С. Гулидин, М. А. Зубарев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 1(22). С. 6–13.
4. Хорьякова, Н. М., Агеев Е. В., Латыпов Р. А. Сравнительная характеристика морфологии и твердости спеченных образцов из электроэрозионного медного порошка и ПМС-1 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 1(22). С. 14–20.
5. Агеев Е. В., Хардинов С. В., Алтухов А. Ю. Исследование производительности процесса ЭЭД при получении порошковой шарикоподшипниковой стали // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 1(22). С. 21–26.
6. Агеева Е. В., Переверзев А. С., Осьминина А. С. Исследование влияния электрических параметров установки на производительность процесса электроэрозионного диспергирования отходов свинцовой бронзы в дистиллированной воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 1(26). С. 6–13.
7. Оптимизация гранулометрического состава электроэрозионных кобальтохромовых порошков / Е. В. Агеева, А. Ю. Алтухов, А. А. Сысоев, А. С. Осьминина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 1(26). С. 14–23.
8. Математическая оптимизация процесса электродиспергирования отходов сплава ВНЖ / Е. В. Агеева, Е. В. Агеев, О. В. Кузовлева, А. Е. Гвоздев // Чебышевский сборник. 2021. Т. 22, № 2(78). С. 389–401.
9. Милых А. Н., Муратов В. А., Щерба А. А. Особенности управления режимами источников питания установок электроэрозионного диспергирования металлов // Проблемы преобразовательной техники. 1983. Ч. 5. С. 201–204.
10. Аскарходжаев Т. И., Пирнаев Ш. А. Роль дорожных фрез в технологии ремонта изношенного дорожного полотна // Транспорт шелкового пути. № 3–4. 2019. С. 109–120.
11. Рамазанов Г. Х. Износ инструмента дорожной фрезы и модели эффективности резания // Наукоемкие технологии в машиностроении. № 1(139). 2023. С. 43–48.
12. Фурманов Д. В., Шамахов Л. М., Лысаков Н. Э. Влияние износа режущего элемента дорожной фрезы на силу сопротивления резанию асфальтобетона // Вестник СибАДИ. 2023. № 20(2). С. 204–216.
13. Шеховцова Ю. С., Ролдугина В. А., Ермолаева Т. Н. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа стартовых металлургических смесей // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 4. С. 209–221.
14. Карпенко Н. Н., Латыпов Р. А., Агеева Е. В., Карпенко В. Ю. Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ электроэрозионных порошковых материалов из отходов стали Р18 //

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 23–38.

15. Validation of secondary fluorescence excitation in quantitative X-ray fluorescence analysis of thin alloy films / A. Wählich, C. Streeck, P. Hönicke, B. Beckhoffa // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. P. 1664–1670. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ja/d0ja00171f>

16. Агеева Е. В., Поданов В. О., Воробьев Ю. С. Исследование химсостава жаропрочных сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа на примере турбинной лопатки // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 35–47.

17. Полякова М. А., Босикова Е. Ю. Особенности применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения состава материалов // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. № 16. 2017. С. 92–98.

18. Агеева Е. В., Королев М. С., Воробьев Ю. С. Исследование элементного состава свинцово-сурьмянистых сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 8–21.

19. Об использовании нитроцементованной стали 30ХГТ для резцов дорожных фрез / В. И. Колмыков, Д. Н. Романенко, К. И. Абышев [и др.] // Современные проблемы сварочного производства: сборник научных трудов / под ред. М. А. Иванова, И. А. Ильина. Челябинск: Изд. Центр ЮУрГУ, 2016. С. 290–299.

20. Кирюшкина Н. А., Кузнецова В. Н. Повышение долговечности работы резцов дорожной фрезы // Актуальные проблемы науки и техники глазами молодых ученых: материалы Международной научно-практической конференции. Омск: Сиб. гос. автомобильно-дорожная акад. (СИБАДИ), 2016. С. 264–267.

21. Патент № 2449859 Российская Федерация, МПК В22F 9/14, В23Н 1/02, В82У 40/00. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 2010104316/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13.

References

1. Ageev E. V., Pereverzev A. S. Optimizatsiya protsessa polucheniya elektroerozionnoi shikhty bronzy BrS30 dlya proizvodstva spechennykh bronzovykh spлавov na ee osnove [Optimization of the process of obtaining electroerosive charge of bronze BrS30 for the production of sintered bronze alloys based on it]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 2, pp. 26–42.

2. Ageeva E. V., Pereverzev A. S., Makarenko P. A., eds. Matematicheskoe modelirovanie tekhnologicheskikh parametrov protsessa polucheniya antifriktsionnykh spлавov na osnove shikhty elektroerozionnoi svintsovoi bronzy [Mathematical modeling of technological parameters of the process of obtaining antifriction alloys based on a charge of electroerosive lead bronze]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 1, pp. 54–69.

3. Ageeva E. V., Altukhov A. Yu., Gulidin S. S., Zubarev M. A. Difraktogramma elektroerozionnogo vol'framokobalt'ovogo poroshka, ispol'zuemogo v iznosostoikikh pokrytiyakh [Diffraction pattern of electroerosive tungsten-cobalt powder used in wear-resistant coatings]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 1(22), pp. 6–13.

4. Khoryakova N. M., Ageev E. V., Latypov R. A. Sravnitel'naya kharakteristika morfologii i tverdosti spechennykh obraztsov iz elektroerozionnogo mednogo poroshka i PMS-1 [Comparative characteristics of the morphology and hardness of sintered samples from electroerosive copper powder and PMS-1]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings*

of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies, 2017, vol. 7, no. 1(22), pp. 14–20.

5. Ageev E. V., Khardikov S. V., Altukhov A. Yu. Issledovanie proizvoditel'nosti protsessa EED pri poluchenii poroshkovoi sharikopodshipnikovoi stali [Study of the productivity of the EED process in the production of powdered ball-bearing steel]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 1(22), pp. 21–26.

6. Ageeva E. V., Pereverzev A. S., Osmalina A. S. Issledovanie vliyaniya elektricheskikh parametrov ustanovki na proizvoditel'nost' protsessa elektroerozionnogo dispergirovaniya otkhodov svintsovoi bronzы v distillirovannoi vode [Study of the influence of the electrical parameters of the installation on the productivity of the process of electroerosive dispersion of lead bronze waste in distilled water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2018, vol. 8, no. 1(26), pp. 6–13.

7. Ageeva E. V., Altukhov A. Yu., Sysoev A. A., Osmalina A. S. Optimizatsiya granulometricheskogo sostava elektroerozionnykh kobal'tokhromovykh poroshkov [Optimization of particle size distribution of electroerosive cobalt-chromium powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2018, vol. 8, no. 1(26), pp. 14–23.

8. Ageeva E. V., Ageev E. V., Kuzovleva O. V., Gvozdev A. E. Optimizatsiya granulometricheskogo sostava elektroerozionnykh kobal'tokhromovykh poroshkov [Mathematical optimization of the process of electrodispersion of VNZh alloy wastes]. *Chebyshevskii sbornik = Chebyshev Collection*, 2021, vol. 22, no. 2(78), pp. 389–401.

9. Milyakh A. N., Muratov V. A., Shcherba A. A. Osobennosti upravleniya rezhimami istochnikov pitaniya ustanovok elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov [Peculiarities of managing modes of power sources of installations of electroerosion dispersion of metals]. *Problemy preobrazovatel'noi tekhniki = Problems of transformative technology*, 1983, pt. 5, pp. 201–204.

10. Askarkhodzhaev T. I., Pirnaev Sh. A. Rol' dorozhnykh frez v tekhnologii remonta iznoshennogo dorozhnogo polotna [The role of road cutters in the technology of repairing a worn roadbed]. *Transport shelkovogo puti = Silk Road Transport*, 2019, vol. 3–4, pp. 109–120.

11. Ramazanov G. Kh. Iznos instrumenta dorozhnoi frezy i modeli effektivnosti rezaniya [Wear of a road milling tool and a model of cutting efficiency]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii = Science-intensive technologies in mechanical engineering*, 2023, vol. 1(139), pp. 43–48.

12. Furmanov D. V., Shamakhov L. M., Lysakov N. E. Vliyanie iznosa rezhushchego elementa dorozhnoi frezy na silu soprotivleniya rezaniyu asfal'tobetona [Influence of wear of the cutting element of a road mill on the cutting resistance force of asphalt concrete]. *Vestnik SibADI = The Russian Automobile and Highway Industry Journal*, 2023, vol. 20(2), pp. 204–216. (In Russ.)

13. Shekhovtsova Yu. S., Roldugina V. A., Ermolaeva T. N. Razrabotka metodiki rentgenofluorestsentnogo analiza startovykh metallurgicheskikh smesei [Development of a technique for X-ray fluorescence analysis of starting metallurgical mixtures]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 209–221.

14. Karpenko N. N., Latypov R. A., Ageeva E. V., Karpenko V. Yu. Rentgenospektral'nyi i rentgenostrukturnyi analiz elektroerozionnykh poroshkovykh materialov iz otkhodov stali R18 [X-ray spectral and X-ray diffraction analysis of electroerosive powder materials from R18 steel waste]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Technics and Technologies*, 2022, vol. 12(3), pp. 23–38.

15. Wählich A., Streeck C., Hönicke P., Beckhoff B. Validation of secondary fluorescence excitation in quantitative X-ray fluorescence analysis of thin alloy films. *J. Anal. At. Spectrom*, 2020, vol. 35, pp. 1664–1670. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ja/d0ja00171f>

16. Ageeva E. V., Podanov V. O., Vorobyov Yu. S. Issledovanie khimsostava zharoprochnykh splavov metodom rentgenofluorestsentnogo analiza na primere turbinnoi lopatki [Study of the chemical

composition of heat-resistant alloys by X-ray fluorescence analysis on the example of a turbine blade]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Technics and Technologies*, 2020, vol. 10(4), pp. 35–47.

17. Polyakova M. A., Bosikova E. Yu. Osobennosti primeneniya rentgenofluoretsentnogo analiza dlya opredeleniya sostava materialov [Features of the use of X-ray fluorescence analysis to determine the composition of materials]. *Tekhnologii metallurgii, mashinostroeniya i materialoobrabotki = Technologies of metallurgy, mechanical engineering and material processing*, 2017, vol. 16, pp. 92–98.

18. Ageeva E. V., Korolev M. S., Vorobyov Yu. S. Issledovanie elementnogo sostava svintsovo-sur'myanistykh splavov metodom rentgenofluoretsentnogo analiza [Investigation of the elemental composition of lead-antimony alloys by X-ray fluorescence analysis]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10(4), pp. 8–21.

19. Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Ayshev K. I., Nefediev S. P., Dema R. R. Ob ispol'zovanii nitrotsementovannoi stali 30KHGT dlya reztsov dorozhnykh frez [On the use of nitrocarburized steel 30KHGT for cutters of cold cutters]. *Sovremennye problemy svarochnogo proizvodstva. Sbornik nauchnykh trudov = Modern problems of welding production. Collection of scientific papers*; ed. by M. A. Ivanova, I. A. Ilyin. Chelyabinsk, Izd. centr YuUrGU, 2016, pp. 290–299.

20. Kiryushkina N. A., Kuznetsova V. N. Povyshenie dolgovechnosti raboty reztsov dorozhnoi frezy [Increasing the durability of the cutters of a road mill]. *Aktual'nye problemy nauki i tekhniki glazami molodykh uchenykh. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems of science and technology through the eyes of young scientists. Materials of the International scientific-practical conference]. Omsk, Siberian St. Automobile and Highway Univ. Publ., 2016, pp. 264–267.

21. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A., Anikanov V. I. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials. Patent RF, no. 2449859, 2012.

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеева Екатерина Владимировна, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageeva-ev@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8457-6565, SPIN-код: 2561-0708

Ekaterina V. Ageeva, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Professor of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ageeva-ev@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8457-6565, SPIN-код: 2561-0708

Локтионова Оксана Геннадьевна, доктор технических наук, профессор, проректор по учебной работе, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: rector@swsu.ru, ORCID: 0000-0002-8491-2829, SPIN-код: 1506-3988

Oksana G. Loktionova, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Vice-Rector for Academic Affairs, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: rector@swsu.ru, ORCID: 0000-0002-8491-2829, SPIN-code: 1506-3988

Переверзев Антон Сергеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: chaser-93@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-8460-3364,
Researcher ID: C-4041-2019,
SPIN-код: 5855-3763

Аболмасова Лилия Сергеевна, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: lili4695@mail.ru,
SPIN-код: 6707-9531

Anton S. Pereverzev, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Technology of Materials and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: chaser-93@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-8491-2829,
Researcher ID: C-4041-2019,
SPIN-код: 5855-3763

Liliya S. Abolmasova, Post-Graduate Student of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: lili4695@mail.ru,
SPIN code: 6707-9531

УДК 53.083.5:537.622.3

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-89-104>

О методе дифференциальной прогонки для получения кривых намагничивания ферроколлоидов

М. А. Косков¹ ✉, А. В. Лебедев¹, А. С. Иванов¹

¹ Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук ул. Ак. Королева, д. 1, г. Пермь 614013, Российская Федерация

✉ e-mail: koskov.m@icmm.ru

Резюме

Цель. Обоснование и описание лабораторного метода измерения кривых статического намагничивания, специализированного для ферроколлоидов.

Методы. Метод измерения основан на парамагнетизме магнитных коллоидов, а также квазилинейном отклике их намагниченности на малые возмущения внешнего магнитного поля. Для получения кривой намагничивания исследуемый образец ферроколлоида помещается в постоянное однородное поле лабораторного электромагнита с железным ярмом. Путём низкочастотной модуляции тока в катушках электромагнита на постоянное поле накладывается сонаправленное с ним возмущение. Информация об отклике образца на возмущение внешнего поля – дифференциальной магнитной восприимчивости ферроколлоида – собирается при помощи электрических измерений. Эти измерения проводятся с использованием классической компенсационной схемы из двух встречновключенных катушек, в одной из которых находится исследуемый образец. Проведение (прогонка) измерений в широком диапазоне приложенных полей позволяет набрать последовательность экспериментальных значений дифференциальной восприимчивости, из которой путём численного интегрирования восстанавливается искомая кривая намагничивания.

Результаты. Собрана экспериментальная установка для измерения кривых намагничивания ферроколлоидов. Предложено теоретическое описание компенсационной электрической измерительной схемы установки. Настройка схемы осуществлена в рамках серии калибровочных опытов, направленных на установление неизвестных из теории материальных параметров установки. На примере ферроколлоида типа «магнетит – керосин – олеиновая кислота» продемонстрирован как процесс получения первичных экспериментальных данных, так и их последующая обработка, включающая в себя процедуру численного интегрирования. Установлено, что использование методов интегрирования большего порядка точности позволяет уменьшить количество необходимых экспериментальных точек и ускорить процесс измерения без снижения качества получаемых кривых.

Заключение. Описан, обоснован и реализован с использованием лабораторного оборудования пригодный для ферроколлоидов метод измерения кривой намагничивания дифференциальной прогонкой.

Ключевые слова: ферроколлоид; кривая намагничивания; дифференциальная магнитная восприимчивость; электрические измерения.

Финансирование: Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук (рег. № АААА-А20-120020690030-5).

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

Для цитирования: Косков М. А., Лебедев А. В., Иванов А. С. О методе дифференциальной прогонки для получения кривых намагничивания ферроколлоидов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 89–104. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-89-104>

Поступила в редакцию 18.07.2023

Подписана в печать 20.08.2023

Опубликована 29.09.2023

About the Differential Sweep Method for Measuring of Ferrocolloids Magnetization Curves

Mikhail A. Koskov¹ ✉, Alexandr V. Lebedev¹, Aleksey S. Ivanov¹

¹ Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences
Koroleva Str. 1, Perm 614013, Russian Federation

✉ e-mail: koskov.m@icmm.ru

Abstract

Purpose. Justification and description of a laboratory method for measuring static magnetization curves specialized for ferrocolloids.

Methods. The measurement method is based on the paramagnetism of magnetic colloids and the quasi-linear response of their magnetisation to small perturbations of the external magnetic field. To obtain the magnetisation curve, the studying ferrocolloid sample is placed in a constant homogeneous field of a laboratory electromagnet with an iron core. By low-frequency modulation of the current in the coils of the electromagnet, a co-directional perturbation is applied to the constant field. Information about the response of the sample to the external field perturbation - the differential magnetic susceptibility of ferrocolloid - is extracted by electrical measurements. These measurements are carried out using a classical compensation device of two counter-connected wire coils, one of which contains the investigated sample. Conducting (sweeping) the measurements in a wide range of applied fields allows to collect a sequence of experimental values of differential susceptibility from which the desired magnetisation curve is reconstructed by numerical integration.

Results. The experimental setup for measuring the magnetisation curves of ferrocolloids was assembled. A theoretical description of the compensating electrical measuring device of the setup was proposed. The adjustment of the electrical scheme was carried out within several series of calibration experiments aimed at establishing the material parameters of the setup that were unknown from the theory. On the example of ferrocolloid of the type "magnetite - kerosene - oleic acid" both the process of obtaining primary experimental data and their subsequent processing, including the procedure of numerical integration, were demonstrated. It is established that the use of integration methods of a higher accuracy allows reducing the number of required experimental points and accelerating the measurement process without reducing the quality of the obtained curves.

Conclusion: The method applicable for measuring the magnetisation curves of ferrocolloids by differential sweeping is described, substantiated and implemented using laboratory equipment.

Keywords: ferrocolloid; magnetisation curve; differential magnetic susceptibility; electrical measurements.

Funding: This work was performed within the framework of the Program of Fundamental Research of the Russian Academy of Sciences (registration number: АААА-А20-120020690030-5).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Koskov M. A., Lebedev A. V., Ivanov A. S. About the Differential Sweep Method for Measuring of Ferrocoldoids Magnetization Curves. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 89–104. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-89-104>

Received 18.07.2023

Accepted 20.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Магнитные жидкости (ферроколлоиды) представляют собой устойчивые коллоидные растворы ферро- или ферри-магнитных частиц в жидкости носителе [1–3]. Научный и прикладной интерес к магнитным коллоидам обусловлен их широким применением в технике. Ферроколлоиды используются в системах герметизации вращающихся валов [4; 5] и магнито-жидкостной сепарации сыпучих материалов [6]. Активно предпринимаются попытки использовать магнитную жидкость в безнасосных системах охлаждения электроники [7; 8] и в качестве жидкого подвеса чувствительных элементов инерциальных датчиков механических воздействий [9; 10].

Основной паспортной характеристикой магнитной жидкости является кривая намагничивания, описывающая зависимость намагниченности жидкости M от напряжённости поля H . $M(H)$ является материальным уравнением, необходимым для расчёта пондеромоторных сил, возникающих при взаимодействии феррожидкости с внешним магнитным полем. Помимо этого, кривая намагничивания позволяет получить сведения о дисперсном составе коллоида путём магнитогранулометрического анализа, т. е. математически из анализа кривой $M(H)$ выяснить; частицы с какими магнитными моментами m и в каких долевых соотношениях присутствуют в растворе. Результат анализа может быть представлен в виде функции распределения $f(m)$. Ввиду однодоменности коллоидных частиц их магнитный момент однозначным образом определяется размером магнитных ядер x , поэтому кривая намагничивания позволяет получить

функцию распределения частиц по размерам $f(x)$ [11].

Проблема, решению которой посвящена настоящая работа, состоит в том, что для ферроколлоидов неприменимы известные классические способы измерения намагниченности, такие как метод вибрирующего образца и баллистический метод. Эта особенность магнитных жидкостей обусловлена вращательной и трансляционной подвижностью коллоидных частиц, придающих ей магнитные свойства. Ферроколлоиды парамагнитны, т. е. их кривая намагничивания безгистерезисна. Казалось бы, это должно упростить измерения. На самом деле ситуация усложняется по причине образования из частиц капельных агрегатов микронных размеров в магнитном поле [12; 13]. Метод вибрирующего образца оказывается непригоден из-за запаздывания движения крупных капельных агрегатов относительно контейнера. Другой причиной, исключающей измерение кривой намагничивания ферроколлоидов вибрационным методом, является невозможность получения малого размагничивающего фактора образца. Это препятствует измерению начальной восприимчивости жидкости с точностью, пригодной для выполнения магнитогранулометрического анализа [14].

В баллистическом методе измерения кривых намагничивания используются образцы магнетиков в виде длинных цилиндров, что решает проблему получения малого размагничивающего фактора, впрочем, агрегирование частиц во внешнем магнитном поле также делает этот метод непригодным для ферроколлоидов. Характерное время образования агрегатов составляет десятки или сотни секунд, то-

гда как в баллистическом методе характерное время измерений не превышает нескольких секунд.

В настоящей работе описывается лишенный вышеуказанных недостатков метод измерения кривой намагничивания путём дифференциальной прогонки. Метод основан на измерении дифференциальной магнитной восприимчивости образца магнитной жидкости

$$\chi(H) = \frac{dM}{dH} \bigg|_H \quad (1)$$

в направлении постоянного намагничивающего поля H . Намагниченность находится интегрированием (1) с присущим всем парамагнетикам начальным условием $M(0) = 0$:

$$M(H) = \int_0^H \chi(H) dH. \quad (2)$$

Цель работы – подробно изложить и обосновать метод измерения кривых намагничивания магнитных жидкостей дифференциальной прогонкой, а также описать действующую экспериментальную установку. Внимание в работе акцентируется как на аппаратном оформлении установки и получении первичных экспериментальных данных, так и на их последующей обработке, в особенности на процедуре численного интегрирования (2). Рассматривается влияние выбора метода интегрирования на требуемое количество экспериментальных точек (1), необходимое для достижения наилучшей точности получаемых кривых.

Материалы и методы

Лабораторная установка (рис. 1) состоит из измерительной ячейки, расположенной в зазоре между полюсными наконечниками электромагнита ЭМ-1 с ярмом из электротехнической стали I . Наконечники электромагнита плоские, круглого сечения диаметром 80 мм, имеют возможность осевого перемещения для удобства

монтажа измерительной ячейки с минимальным воздушным зазором. Обмотка электромагнита выполнена медным одножильным эмалированным проводом диаметром 0,55 мм и включает в себя две намагничивающие 2 и две модулирующие 3 катушки. Каждая намагничивающая катушка содержит 21600 витков провода. Катушки соединены параллельно и подключены к трём последовательно соединённым регулируемым источникам стабилизированного постоянного напряжения НУ 5003-D. Подключение выполнено через реверсивный переключатель, позволяющий менять направление тока. Соединённые параллельно модулирующие катушки содержат по 6800 витков и подключены к генератору синусоидального напряжения AWG4112. Измерение напряжённости поля H_0 в рабочем зазоре электромагнита производится цифровым миллитесламером с автоматическим выбором диапазона измерений РШ1-10.

Измерительная ячейка представляет собой классическую компенсационную схему. В пластиковом корпусе (на рис. 1 не показан) размещены две одинаковые катушки – измерительная 4 и компенсационная 5. Катушки выполнены многослойными прямоугольного сечения. Внутри измерительной катушки находится тонкостенный цилиндрический контейнер 6 из немагнитного материала (латунь), длина которого в три раза больше длины катушки. Контейнер заполняется исследуемым образцом магнитной жидкости. Компенсационная и измерительная катушки электрически соединены между собой согласно схеме (рис. 2). Выводы катушек подключены к аналого-цифровому преобразователю Лаи24USB, исполняющему роль вольтметра с высоким внутренним сопротивлением. Оцифрованный сигнал с преобразователя передаётся на персональный компьютер, где производится его окончательная обработка. В частности, производится накопление результатов измерений. Диапазоны рабочих параметров установки приведены в таблице 1.

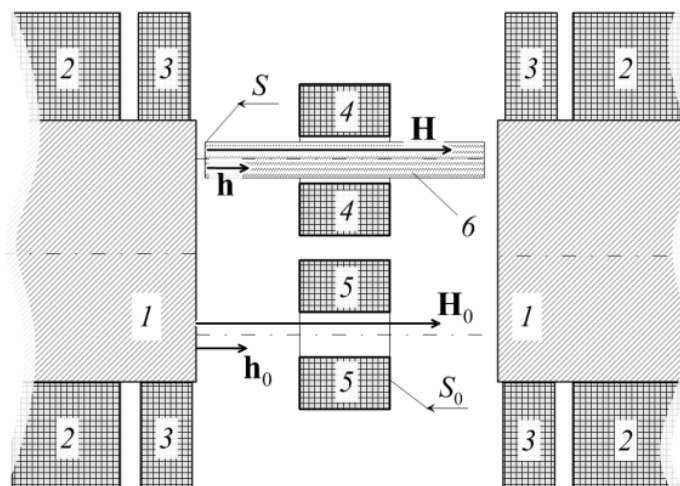


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с указанием действующих магнитных полей:
1 – ярмо электромагнита; 2 – намагничивающие катушки; 3 – модулирующие катушки;
4 – измерительная катушка; 5 – компенсационная катушка; 6 – образец ферроколлоида

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup with indication of operating magnetic fields:
1 – electromagnet core; 2 – magnetizing coils; 3 – modulating coils; 4 – measuring coil;
5 – compensation coil, 6 – ferrociloid sample

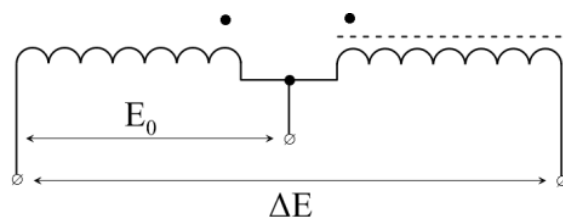


Рис. 2. Схема соединения компенсационной и измерительной катушек

Fig. 2. Electrical connection of compensation and measuring coils

Таблица 1. Основные рабочие параметры установки

Table 1. Main operating parameters of the measuring device

Параметр / Parameter	Значение / Value
Напряжение на намагничивающей обмотке электромагнита, В Voltage on the magnetizing coils of the electromagnet, V	0–180
Индукция поля в зазоре электромагнита, мТл Field induction in the electromagnet gap, mTl	0–600
Напряжение модулирующего сигнала, В Modulating signal voltage, V	0,5–10
Частота модулирующего сигнала, Гц Modulating signal frequency, Hz	0,5
Амплитуда индукции зондирующего поля, мТл Amplitude of the probing field induction, mTl	0,2–3
Период накопления результатов измерения ЭДС, с Time of accumulation of EMF measurement results, s	6
Количество измерений в периоде Number of measurements in one time period	300

Рассмотрим формирование опорного E_0 и разностного ΔE сигналов на выводах измерительной ячейки (см. рис. 1). Компенсационную катушку пронизывает однородное магнитное поле с индукцией $\mu_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{h}_0)$, где H_0 – постоянное намагничивающее поле, $h_0 = h_0(t)$ – гармонически меняющееся во времени t переменное поле. Опорная ЭДС

$$E_0 = -\mu_0 W_0 S_0 \frac{dh_0}{dt}, \quad (3)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная; W_0 – количество витков провода в компенсационной катушке; S_0 – эквивалентная площадь поперечного сечения многослойной компенсационной катушки, приходящаяся на один виток. Разностное напряжение – геометрическая сумма (см. рис. 2) двух ЭДС: опорной и наведённой в измерительной катушке $\Delta E = E - E_0$. Для теоретического описания предположим, что напряжённость магнитного поля всюду в сечении измерительной катушки равна таковой $\mathbf{H} + \mathbf{h}$ внутри образца, где H и $h = h(t)$ – постоянная и изменяющаяся во времени компоненты соответственно. Выдвинутое допущение может быть обосновано требованием непрерывности тангенциальной компоненты напряжённости на боковой поверхности образца. ЭДС в измерительной катушке

$$E = -\mu_0 W (S - s) \frac{dh}{dt} - \mu_0 W s \left(\frac{dh}{dt} + \frac{dM}{dt} \right), \quad (4)$$

где W – количество витков провода в измерительной катушке; S – эквивалентная площадь её поперечного сечения; s – площадь поперечного сечения образца.

При проведении измерений зондирующее поле выбирается малым для того, чтобы в интервале напряжённостей $(H, H + h)$ дифференциальная восприимчивость могла считаться постоянной и равной $\chi(H)$. Это требование удовлетворяется, если параметр Лан-

жевена $\xi(h) = \mu_0 m h / k_B T \ll 1$, где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; m – магнитный момент частицы. Средний по ансамблю магнитный момент $\langle m \rangle$ частиц ферроколлоида на основе магнетита по порядку величины обычно составляет $10^{-20} \dots 10^{-18}$ А·м² [15–17]. Несложные оценки показывают, что в поле с амплитудой напряжённости около 200 А/м и температурах близких к комнатной (≈ 300 К), условие $\xi(h) \ll 1$ выполняется хорошо.

Магнитный коллоид – парамагнетик и по мере увеличения намагничивающего поля кривизна кривой $M(H)$ уменьшается. Следовательно, дифференциальная восприимчивость в сильных полях изменяется медленнее, что позволяет на практике увеличить амплитуду зондирующего поля до нескольких килоампер на метр. Контейнер для ферроколлоида изготавливался таким образом, чтобы размагничивающий фактор k вдоль оси образца был сколь возможно минимальным. В связи с этим следует ожидать, что зондирующее поле внутри образца h мало отличается от такового в остальном пространстве зазора электромагнита h_0 . Таким образом, оценка амплитуды h пригодна и для h_0 (см. табл. 1).

Помимо малой амплитуды зондирующее поле должно обладать низкой частотой, чтобы обеспечить квазистатический режим намагничивания. Частота модулирующего сигнала ν должна удовлетворять требованию $2\pi\nu\tau \ll 1$, где τ – характерное время разворота магнитных моментов частиц в направлении приложенного поля (время релаксации). Полидисперсность частиц ферроколлоида и наличие в растворе наноразмерных агрегатов обуславливает широкий спектр времён релаксации. Впрочем при комнатной температуре эти времена не превышают 10^{-2} с [15–18], поэтому при $\nu = 0,5$ Гц можно считать, что намагниченность меняется синфазно с зондирующим полем. Пользуясь аддитивностью интеграла (2), запишем

$$M(H+h) = \int_0^H \chi(H) d'H + \chi(H)h. \quad (5)$$

Напряжённость поля внутри образца однозначно определяется напряжённостью намагничивающего поля

$$H+h = H_0 + h_0 - \kappa M. \quad (6)$$

Взятие производной по времени и подстановка в (5) позволяет переписать формулу (2) для ЭДС в измерительной катушке

$$E = -\mu_0 WS \frac{1}{1 + \kappa \chi(H)} \frac{dh_0}{dt} - \mu_0 WS \frac{\chi(H)}{1 + \kappa \chi(H)} \frac{dh_0}{dt}.$$

Компенсационная катушка изготавливалась таким образом, чтобы разностный сигнал ΔE в отсутствие образца был равен нулю. Как несложно заметить, это соответствует условию $S_0 W_0 = SW$. Оно было удовлетворено путём варьирования количества витков в компенсационной катушке: $W_0 = 2035$ против $W = 2000$ в измерительной. Разностный сигнал при наличии образца

$$\Delta E = -\mu_0 (WS - \kappa W_0 S_0) \chi_{\text{mes}}(H_0) \frac{dh_0}{dt}, \quad (7)$$

где введено обозначение

$$\chi_{\text{mes}}(H_0) = \frac{\chi(H)}{1 + \kappa \chi(H)}. \quad (8)$$

«Измеряемая» восприимчивость выражается через отношение разностного сигнала (7) к опорному (3):

$$\chi_{\text{mes}} = C \frac{\Delta E}{E_0}. \quad (9)$$

Постоянной C заменена комбинация $W_0 S_0 / (WS - \kappa S_0 W_0)$, которая, как и размагничивающий фактор κ , является величиной, зависящей исключительно от геометрии экспериментальной установки. Заметим, что реальное поле внутри измери-

тельной катушки неоднородно – оно непрерывным образом меняется от H на поверхности образца до H_0 на большом расстоянии от него. Поэтому реальное значение C должно быть несколько меньшим. Оценить «снизу» значение C можно, если предположить, что размагничивающее поле образца ферроколлоида не искажает поля в окружающем пространстве, т. е. всюду вне образца напряжённость поля равна $H_0 + h_0$. В этом случае из (4)–(9) получим $C = W_0 S_0 / (WS - \kappa W S)$.

Формула (9) кажется удобной, впрочем для реального эксперимента она непригодна. Дело тут в том, что ЭДС изменяется прямо пропорционально изменению зондирующего поля и при $dh_0 / dt \rightarrow 0$ возникает неопределённость деления бесконечно малых величин. Для преодоления этого затруднения производится накопление результатов измерения ЭДС в течение целого числа периодов изменения поля и вычисление среднеквадратичного отклонения (СКО). Разностный и опорный сигналы в (9) заменяются на СКО(ΔE) и СКО(E_0).

Из измеренных значений $\chi_{\text{mes}}(H_0)$ можно с помощью (8) найти дифференциальную восприимчивость образца ферроколлоида $\chi(H)$, однако выделить напряжённость поля H внутри образца нельзя, впрочем вычисление интеграла (2) оказывается возможным. Для этого используем (6) для постоянного во времени поля и найдём дифференциал $dH = dH_0 + \kappa \chi(H) dH$, подстановка которого в (2) с учётом (8) даёт

$$M(H) = \int_0^{H_0} \chi_{\text{mes}}(H_0) d'H_0. \quad (10)$$

Интегрирование производится по набору экспериментальных точек (9) любым численным методом, например методом трапеций или методом Симпсона. Формулы (6), (8)–(10) исчерпывают воз-

возможности метода дифференциальной прогонки и позволяют получить две материальные зависимости: $M(H)$ и $\chi(H)$.

Постоянные C и k для формул (8), (9) определялись в нескольких сериях калибровочных опытов. Первая серия включала два независимых эксперимента, нацеленных на измерение эквивалентной площади компенсационной катушки S_0 . Первый эксперимент заключался в сравнении сигнала, индуцируемого в компенсационной катушке переменным магнитным полем, с сигналом от эталонной катушки с точно известной площадью поперечного сечения. Еталонная катушка имела однослойную обмотку на цилиндре известного диаметра. Эквивалентная площадь составила $S_0 W_0 = 0,1257 \text{ м}^2$. Во втором эксперименте эквивалентная площадь определялась по изменению магнитного потока при перевороте катушки во внешнем магнитном поле с известной индукцией. Измеренное таким образом значение $S_0 W_0 = 0,1244 \text{ м}^2$. В расчётах использовалось среднее значение $S_0 W_0 = 0,1248 \text{ м}^2$.

Площадь поперечного сечения s цилиндрического контейнера для образцов рассчитывалась по его внутреннему диаметру, измеренному на инструментальном микроскопе: $D = 4,50 \text{ мм}$, $s = 15,90 \text{ мм}^2$.

Отдельную проблему представляло нахождение размагничивающего фактора для образца внутри зазора электромагнита. Были выполнены две серии опытов по его нахождению. В первой серии сравнивались результаты измерения начальной ($H_0 = 0$) восприимчивости высококонцентрированного образца ферроколлоида в электромагните $\chi_{\text{mes}} = 24,6$ и с помощью моста взаимной индуктивности $\chi = 38,2$ [19]. Пользуясь формулой (8), можно рассчитать величину размагничивающего фактора образца в зазоре электромагнита: $k = (\chi_{\text{mes}} - \chi)\chi^{-1}\chi_{\text{mes}}^{-1} = 0,0145$. Разумеется, при измерении начальной восприимчивости на мосту взаимной индуктивности размагничивающий фактор также учитывался. Для моста он равнялся 0,007.

Вторая серия опытов состояла в измерении начальной восприимчивости образца ферромагнитного материала с высокой проницаемостью (технического железа). В данном случае $k\chi \gg 1$, измеряемая восприимчивость (8) становится равной обратной величине размагничивающего фактора. Определённый таким образом размагничивающий фактор составил $k = 0,0194$. Немного бо́льшая величина размагничивающего фактора для образца железа не должна вызывать удивления. Согласно [20] при одинаковых геометрических размерах образец с бо́льшей восприимчивостью должен иметь и бо́льший размагничивающий фактор. Также, очевидно, играет роль и конечность восприимчивости образца железа, поэтому в качестве величины размагничивающего фактора было принято значение $k = 0,0145$.

Расчёты постоянной C , входящей в формулу (9), выполненные на основании данных из калибровочных опытов, дают значения в интервале 3,98–4,16. Для уточнения её значения были выполнены измерения начальной восприимчивости магнитной жидкости умеренной концентрации. При выборе $C = 4,01$ расхождение с результатами измерений на мосту взаимной индуктивности ($\chi = 3,746$) составило около 0,1%.

Процесс измерения начинается с компенсации остаточной намагниченности сердечника электромагнита $H_0 \rightarrow 0$ путём реверсирования тока в намагничивающей обмотке. Включение генератора синусоидального напряжения наводит в зазоре зондирующее поле h_0 и по прошествии времени (около 3–4 периодов колебаний) производится измерение СКО(ΔE) и СКО(E_0). Далее, напряжённость поля последовательно повышается, а измерение ЭДС повторяется для каждого нового значения H_0 . Следует отметить, что шаг между последовательными значениями H_0 должен быть по возможности минимальным, однако много бо́льшим приборной

погрешности миллитесламера, составляющей для РШ1-10: $0,015B_0(1 + 10B_0^{-1})$, где $B_0 = \mu_0 H_0$ – индукция поля в зазоре, мТл. Напряжение на выходе генератора AWG4112 для каждого нового значения H_0 выбирается также сколь возможно минимальным, но таковым, чтобы полезный сигнал был много бóльшим фонового шума. Для оценки величины шума целесообразно предварительно произвести несколько «холостых» измерений в отсутствие образца.

Отметим, что оцифровка сигнала должна производиться с наибольшей возможной точностью, т. е. используется измерение СКО сигналов с точностью до наименьшего значащего разряда. Заканчивается процесс измерений по достижении намагничивающего поля большой напряжённости, при котором СКО(ΔE) оказывается сравнимым с уровнем фонового шума даже при предельном модулирующем напряжении.

Результаты и их обсуждение

По итогу процесса измерений с применением (9) получается экспериментальный набор значений $\chi_{mes}(H_0)$ (рис. 3). Зачастую в этот момент требуется отброс части результатов, соответствующих сильным полям, случайная погрешность в которых столь существенна, что наблюдается сильная немонотонность зависимости $\chi_{mes}(H_0)$. Считается, что случайная погрешность для оставшихся результатов незначительна. Дальнейший анализ фактически, направлен на минимизацию систематической погрешности. Причиной появления систематических ошибок являются: допуски в изготовлении измерительной и компенсационной катушек, нелинейная характеристика и гистерезис ярма электромагнита, неоднородность поля в рабочем зазоре электромагнита, неоднородность поля вблизи образца и т. п.

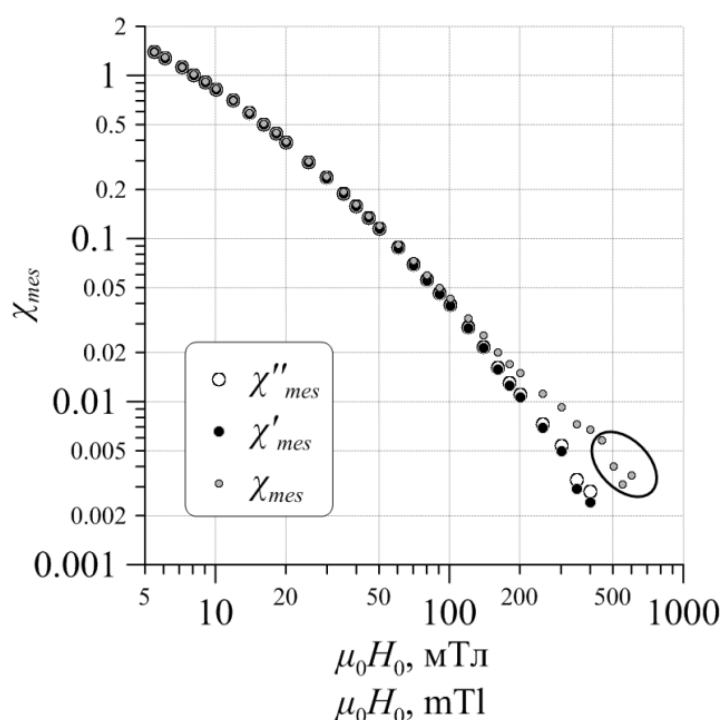


Рис. 3. Экспериментальные значения измеряемой дифференциальной магнитной восприимчивости с учётом корректирующих поправок (эллипсом выделены точки, признанные непригодными для анализа)

Fig. 3. Experimental values of the measured differential magnetic susceptibility with constant correction coefficients (the points unsuitable for analysis are marked with an ellipse)

Учёт систематической погрешности δ' ведётся в предположении о её монотонности. Незвестная монотонно зависящая от H_0 функция может быть представлена в виде разложения по степеням:

$$\delta' = \dots + \delta_{-1}H_0^{-1} + \delta_0 + \delta_1H_0^1 + \dots,$$

где δ_i – неизвестные постоянные. Если $\delta_{-1}, \delta_{-2}, \dots$ конечны, то в слабом поле экспериментально должен наблюдаться нефизичный результат измерения χ_{mes} . В больших полях вклад этих слагаемых не существен. Если же $\delta_1, \delta_2, \dots$ вносят существенный вклад, то он будет обнаружен в больших полях, а в малых не проявится. Поскольку на практике аномалий в зависимости $\chi_{\text{mes}}(H_0)$ не наблюдается, можно сделать вывод о том, что наиболее существенна не зависящая от поля поправка $\delta' = \delta_0$.

Для поиска поправки рассмотрим намагниченность ферроколлоида в рамках теории эффективного поля

$$M = n \int_0^\infty m f(m) L(\xi_{\text{eff}}) dm, \quad (11)$$

где $L(\xi_{\text{eff}}) = \coth(\xi_{\text{eff}}) - \xi_{\text{eff}}^{-1}$ – функция Ланжевена; $f(m)$ – функция распределения частиц по величине магнитного момента; n – концентрация частиц в растворе. Эффективное поле учитывается введением параметра Ланжевена

$$\xi_{\text{eff}} = \frac{\mu_0 m (H + M/3)}{k_B T}$$

в рамках модели Вейсса для сферической частицы. В случае ферроколлоидов эта модель, предсказывающая состояние «дипольного стекла», доказала свою несостоятельность и, согласно [21], более корректным будет использовать внутри скобок комбинацию $H + M_L$, где M_L – намагниченность, вычисляемая по формуле (11) без учёта поправок на взаимодействие частиц (намагниченность по Ланжевону [3]).

Впрочем модель Вейсса пригодна для поиска поправок. Асимптотика (11) в сильном поле

$$\begin{aligned} M &\approx n \int_0^\infty m f(m) \times \\ &\times \left[1 - \frac{k_B T}{\mu_0 m (H + M/3)} \right] dm = \\ &= n \langle m \rangle - \frac{nk_B T}{\mu_0 (H + M/3)} \end{aligned} \quad (12)$$

даёт зависимость дифференциальной восприимчивости (1) от напряжённости поля

$$\chi(H) \approx \frac{nk_B T}{\mu_0 (H + M/3)^2}, \quad (13)$$

согласно которой $\chi \propto H^{-2}$. Аналогичную зависимость следует ожидать и от $\chi_{\text{mes}}(H_0)$, поэтому будем требовать, чтобы в сильном поле экстраполяция линейной функцией точек χ_{mes} , отложенных по оси ординат в зависимости от H_0^{-2} , проходила через начало координат (рис. 4).

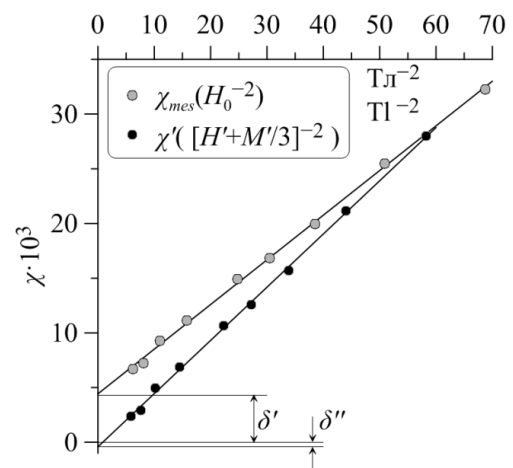


Рис. 4. К процедуре поиска корректирующих поправок путём экстраполяции дифференциальной восприимчивости в область сильных полей. Для удобства значения на оси абсцисс нормированы на μ_0

Fig. 4. Procedure of constant correction coefficients searching by extrapolation of differential susceptibility to the region of strong fields. The values on the x-axis are normalized by μ_0

Для удовлетворения этого требования очевидно необходимо введение первой постоянной поправки δ' . Обозначим $\chi'_{\text{mes}} = \chi_{\text{mes}} - \delta'$ измеренную восприимчивость с учётом этой поправки. Скорректированная измеряемая восприимчивость уже может быть использована для построения кривой намагниченности (10).

Рассмотрим процедуру интегрирования подробнее. Присвоим парам экспериментальных значений H_0 и χ'_{mes} , расставленным в порядке возрастания напряжённости намагничивающего поля, индексы $i = 1, 2, 3, \dots$. Одним из самых простых методов интегрирования является метод трапеций. Намагниченность образца во внешнем поле $H_{0(i)}$:

$$M'_i = M'_{i+1} + \frac{\chi'_{\text{mes}(i)} + \chi'_{\text{mes}(i-1)}}{2} \times (H_{0(i)} - H_{0(i-1)}). \quad (14)$$

Применением этой формулы и обусловлена необходимость выдерживать минимально возможный шаг по намагничивающему полю в процессе измерений. Соблюдение минимального шага по H_0 увеличивает длительность и трудоёмкость процесса измерений, что в условиях неавтоматизированного труда повышает вероятность грубых ошибок. Длительное пребывание образца во внешнем поле также нежелательно, ввиду неустраняемого явления магнитофореза в жидкости, дрейфа капельных агрегатов к торцам контейнера [12; 22], а также риска частичного испарения носителя (например, керосина), ведущим к появлению систематической ошибки. Наиболее рациональным способом избежать этих проблем является применение методов интегрирования более высокого порядка точности с одновременным укрупнением шага по H_0 . С этой целью интерполируем экспериментальные точки в интервале $(H_{0(i-1)}, H_{0(i)})$ двумя параблами

$$\begin{aligned} \chi'_{\text{mes}} &= a_{i-1}H_0^2 + b_{i-1}H_0 + c_{i-1}; \\ \chi'_{\text{mes}} &= a_iH_0^2 + b_iH_0 + c_i, \end{aligned}$$

для построения первой параболы используем дополнительную точку с номером $i-2$, второй – $i+1$ (рис. 5). Вычисление коэффициентов, например a_i, b_i, c_i , состоит в решении системы линейных уравнений

$$\begin{pmatrix} H_{0(i-1)}^2 & H_{0(i-1)} & 1 \\ H_{0(i)}^2 & H_{0(i)} & 1 \\ H_{0(i+1)}^2 & H_{0(i+1)} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \\ c_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi'_{\text{mes}(i-1)} \\ \chi'_{\text{mes}(i)} \\ \chi'_{\text{mes}(i+1)} \end{pmatrix}.$$

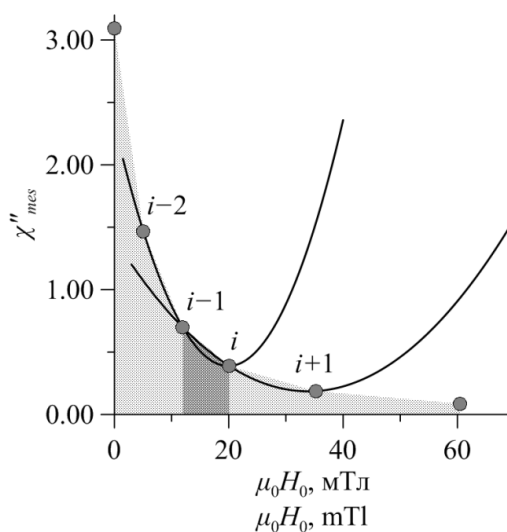


Рис. 5. Интерполяция измеряемой восприимчивости участками квадратных парабол (Площадь закрашенной области соответствует намагниченности образца, мТл)

Fig. 5. Interpolation of the measured susceptibility by sections of quadratic parabolas (the shaded area is the magnetization of the sample mTl)

Вклад рассматриваемого интервала в намагниченность рассчитаем как среднее арифметическое площадей под параблами. Намагниченность в поле $H_{0(i)}$:

$$\begin{aligned} M'_i &= M'_{i-1} + \frac{(a_{i-1} + a_i)}{6} (H_{0(i)}^3 + H_{0(i-1)}^3) + \\ &+ \frac{(b_{i-1} + b_i)}{4} (H_{0(i)}^2 + H_{0(i-1)}^2) + \\ &+ \frac{(c_{i-1} + c_i)}{2} (H_{0(i)} + H_{0(i-1)}). \end{aligned} \quad (15)$$

Уточним, что при рассмотрении первого интервала $(0, H_{0(1)})$ экстраполирование параболой производится только по точкам $\chi'_{\text{mes}(1)}$ и $\chi'_{\text{mes}(2)}$, притом при вычислении коэффициентов необходимо потребовать $b_1 = 0$ ввиду того, что восприимчивость достигает максимума в нулевом поле. c_1 – хорошее приближение измеряемой восприимчивости в нулевом поле $\chi'_{\text{mes}}(0)$, из которого с помощью (8) легко получить начальную восприимчивость $\chi(0)$, необходимую для магнитогранулометрического анализа. Значение намагниченности в минимально достижимом в эксперименте поле

$$M'_1 = a_1 H_{0(1)}^3 / 3 + c_1 H_{0(1)}.$$

В условиях реального эксперимента, даже с учётом реверсирования тока в катушках электромагнита, достижение нулевого поля в рабочем зазоре затруднительно $H_{0(1)} \neq 0$, что приводит к неудобству при пользовании формулой (14) – значение M'_1 из неё неизвестно. Метод интерполяции параболой (15) устраняет это затруднение.

На последнем интервале интегрирование, как не сложно догадаться, ведётся только по ветви «первой» параболы $a_{i-1}H_0^2 + b_{i-1}H_0 + c_{i-1}$. Вышеописанная процедура – метод Симпсона, адаптированный для данной задачи.

Знание о намагниченности образца ферроколлоида позволяет воспользоваться (6), (8) и получить материальную зависимость $\chi'(H')$. Штрихи над символами означают, что напряжённость магнитного поля в образце и его дифференциальная восприимчивость получены с учётом первой постоянной поправки δ' . На данном этапе, однако, нельзя гарантировать корректность полученных значений. Как правило, $\chi'(H')$ не удовлетворяет требованию (13) и нуждается в дополнительной коррекции в виде второй постоянной поправки δ'' . Новое исправление вводится экстраполяцией зависимости

$\chi'[(H' + M'/3)^{-2}]$ в сильном поле линейной функцией до пересечения с осью ординат.

Признаком качественно проведённых измерений является $\delta'' \ll \delta'$ (см. рис. 4). Дифференциальная восприимчивость с учётом второй поправки $\chi'' = \chi' - \delta''$ принимается истинным свойством образца магнитной жидкости. Измеряемая восприимчивость χ''_{mes} , намагниченность M'' и напряжённость поля H'' вновь пересчитываются с использованием (6), (8), (10). Результат расчёта принимается окончательным. В качестве примера на рисунке 6 представлены две кривые намагничивания одного и того же образца ферроколлоида типа «магнетит – керосин – олеиновая кислота». Разница состоит лишь в методах интегрирования. В одном случае 1–2 интегрирование проводилось по методу трапеций, а в другом 3 – по методу Симпсона.

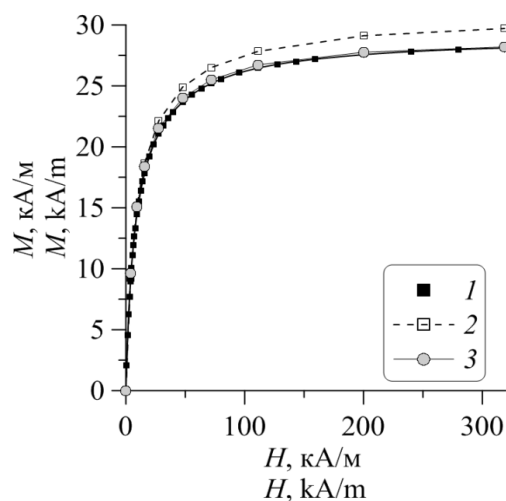


Рис. 6. Кривые намагничивания ферроколлоида, полученные дифференциальной прогонкой: 1 – интегрирование по методу трапеций; 2 – то же на разреженной выборке; 3 – интегрирование методом Симпсона на разреженной выборке

Fig. 6. Ferrocolloid magnetisation curves obtained by the differential sweep method: 1 – integration by the trapezoidal method; 2 – the same on a sparse experimental dot set; 3 – integration by the Simpson method on a sparse dot set

Очевидно, что кривые 1 и 3 практически совпадают, однако для построения кривой 3 потребовалось использовать существенно меньше экспериментальных точек: шаг по намагничивающему полю выбирался таковым, чтобы $\chi_{\text{mes}(i-1)}$ и $\chi_{\text{mes}(i)}$ отличались в ≈ 2 раза. Уменьшение требуемого количества измерительных процедур без снижения качества получаемых кривых – результат использования метода интегрирования бóльшего порядка точности.

Выводы

В настоящей работе рассмотрен метод измерения кривых намагничивания магнитных жидкостей дифференциальной прогонкой. Приведено описание действующей экспериментальной установки, где источником намагничивающего и коллинеарного ему зондирующего магнитного поля является лабораторный электромагнит с железным ярмом. Предложено обос-

нование метода измерений с перечислением всех вводимых допущений, а именно: однородность намагничивающего поля в зазоре электромагнита, пренебрежение неоднородностью поля вблизи исследуемого образца, квазистационарность намагниченности и пренебрежимо малое изменение восприимчивости в зондирующем поле и, наконец, постоянство систематической ошибки измерения ЭДС. Проиллюстрирован процесс обработки первичных экспериментальных данных с указанием метода обнаружения и устранения систематической ошибки. Путём сравнения двух методов численного интегрирования намагниченности (10): метода трапеций и адаптированного метода Симпсона – на одинаковом наборе входных данных – показано, что использование методов интегрирования более высокого порядка точности уменьшает время измерений за счёт возможности укрупнения шага по намагничивающему полю.

Список литературы

1. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 356 с.
2. А.с. 457666 СССР, МПК C01G 49/08. Способ получения феррожидкости / Бибик Е. Е., Лавров И. С.; заявитель Ленинградский институт им. Ленсовета. № 1801123 23-26; заявл. 22.06.72; опубл. 25.01.75, Бюл. № 3. 2 с.
3. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости // Успехи физических наук. 1974. Т. 122, № 2. С. 427-458. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0112.197403b.0427>.
4. Сайкин М. С. Герметизаторы на основе магнитной наножидкости для валов химических реакторов // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2010. № 4. С. 44–47.
5. Патент № 2721400 Российская Федерация, МПК F16J 15/40. Магнитожидкостное уплотнение вала электродвигателя / Власов А. М., Казаков Ю. Б., Полетаев В. А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИГЭУ им. Ленина. № 2019133087; заявл. 16.10.19; опубл. 19.05.20, Бюл. № 14. 9 с.
6. Kazakov Yu. B., Filippov V. A. Calculation of the performance of the electromagnetic magnetic fluid separator non-magnetic materials // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 950. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/950/1/012003>.
7. Lian W., Xyan Y., Li Q. Design method of automatic energy transport devices based on the thermomagnetic effect of magnetic fluids // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2009. Vol. 52. P. 5451–5458. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.04.031>.
8. A magnetic nanofluid device for excellent passive cooling of light emitting diodes / V. B. Varma, S. K. Cheekati, M. S. Pattanaik, R. V. Ramanujan // Energy Reports. 2022. Vol. 8. P. 7401–7419. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.05.237>.

9. Патент № 167814 Российская Федерация, МПК G01C 9/20. Магнитожидкостное устройство для определения угла наклона / Лагуткина Д. Ю., Сайкин М. С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИГЭУ им. Ленина. № 2016135187; заявл. 29.08.16; опубл. 10.01.17., Бюл. № 1. 6 с.
10. Патент № 208162 Российская Федерация, МПК G01H 11/02. Устройство для измерения вибраций / Сайкин М. С., Федосеева В. П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИГЭУ им. Ленина. № 2021114433; заявл. 20.05.21; опубл. 06.12.21, Бюл. №34. 6 с.
11. Пшеничников А. Ф., Силаев В. А., Авдеева Л. А. Магнитогранулометрический анализ ферроколлоидов // Приборы и методы измерения физических параметров ферроколлоидов: сборник научных трудов. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. С. 3–8.
12. Иванов А. С., Пшеничников А. Ф. Расслоение магнитной жидкости в градиентном магнитном поле // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2009. Вып. 1(27). С. 45–48.
13. Monapatra D. K., Camp P. J., Philip J. Influence of size polydispersity on magnetic field tunable structures in magnetic nanofluids containing superparamagnetic nanoparticles // *Nanoscale Advances*. 2021. Vol. 3, pp. 3573–3592. <https://doi.org/10.1039/d1na00131k>.
14. Лебедев А. В. О непригодности вибрационного магнитометра для измерения кривых намагничивания магнитных жидкостей // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 2. С. 20–25. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-2-20-25>.
15. Лахтина Е. В., Пшеничников А. Ф. Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2005. № 1. С. 85–89.
16. Пшеничников А. Ф., Лебедев А. В. Магнитная восприимчивость концентрированных ферроколлоидов // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67, № 2. С. 1–13. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9142952>.
17. Пшеничников А. Ф. Физические свойства и наноструктура магнитных жидкостей // Вестник Пермского научного центра УрО РАН. 2009. № 2. С. 12–17. <https://elibrary.ru/item.asp?id=18957495>.
18. Лебедев А. В. Изменение релаксационных спектров магнитной жидкости в подмагничивающем поле // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. Вып. 2. С. 8–15. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2019-2-08-15>.
19. Пшеничников А. Ф. Мост взаимной индуктивности для анализа магнитных жидкостей // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 4. С. 88–93.
20. Бозорт Р. М. Ферромагнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 784 с.
21. Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V. V. Equilibrium magnetization and microstructure of the system of superparamagnetic interacting particles: numerical simulation // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2000. Vol. 213. P. 357–369. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00829-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00829-X).
22. 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.

References

1. Rosensweig R. E. *Ferrogidrodinamika [Ferrohydrodynamics]*. Moscow, Mir Publ., 1985. 356 p.
2. Bibik E. E., Lavrov I. S. *Sposob polucheniya ferrozhidkosti [Method of ferrofluid production]*. Patent USSR, no. 457666. 1975.
3. Shliomis M. I. *Magnitnye zhidkosti [Magnetic fluids]*. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*, 1974, vol. 122, no. 2, pp. 427–458. <https://doi.org/10.1070/PU1974v017n02ABEH004332>
4. Saikin M. S. *Germetizatory na osnove magnitnoi nanozhidkosti dlya valov khimicheskikh reaktorov [Nanomagnetic Liquids Sealers for Chemical Reactor Shafts]*. *Vestnik Ivanovskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta = Bulletin of Ivanovo State Power Engineering University*, 2010, vol. 4, pp. 44–47.

5. Vlasov A. M., Kazakov Yu. B., Poletaev V. A. Magnitozhidkostnoe uplotnenie vala elektrodvigatelya [Magnetic fluid motor shaft seal]. Patent RF, no. 2721400, 2020.
6. Kazakov Yu. B., Filippov V. A. Calculation of the performance of the electromagnetic magnetic fluid separator non-magnetic materials. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 950, pp. 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/950/1/012003>
7. Lian W., Xyan Y., Li Q. Design method of automatic energy transport devices based on the thermomagnetic effect of magnetic fluids. *Int. J. Heat and Mass Transfer.*, 2009, vol. 52, pp. 5451–5458. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.04.031>
8. Varma V. B., Cheekati S. K., Pattanaik M. S., Ramanujan R. V. A magnetic nanofluid device for excellent passive cooling of light emitting diodes. *Energy Reports*, 2022, vol. 8, pp. 7401–7419. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.05.237>
9. Lagutkina D. Yu., Saikin M. S. Magnitozhidkostnoe ustroystvo dlya opredeleniya ugla naklona [Ferrofuid inclination sensor]. Patent RF, no. 167814, 2017.
10. Saikin M. S., Fedoseeva V. P. Ustroystvo dlya izmereniya vibratsii [Vibration sensor]. Patent RF, no. 208162, 2021.
11. Pshenichnikov A. F., Silaev V. A., Avdeeva L. A. Magnitogranulometricheskii analiz ferrokolloidov [Magnetogranulometric analysis of ferrocolloids]. *Pribory i metody izmereniya fizicheskikh parametrov ferrokolloidov [Instruments and methods for measuring the physical parameters of ferrocolloids]*. Sverdlovsk, URO AN SSSR, 1991, pp. 3–8.
12. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Rassloenie magnitnoi zhidkosti v gradientnom magnitnom pole [Stratification of a magnetic fluid in a gradient magnetic field]. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Fizika = Bulletin of Perm University. Physics*, 2009, vol. 1(27), pp. 45–48.
13. Monapatra D. K., Camp P. J., Philip J. Influence of size polydispersity on magnetic field tunable structures in magnetic nanofluids containing superparamagnetic nanoparticles. *Nanoscale Advances*, 2021, vol. 3, pp. 3573–3592. <https://doi.org/10.1039/d1na00131k>
14. Lebedev A. V. O neprigodnosti vibratsionnogo magnetometra dlya izmereniya krivykh namagnichivaniya magnitnykh zhidkостей [On the unsuitability of a vibrating sample magnetometer for measuring the magnetization curves of magnetic fluids]. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika = Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, vol. 2, pp. 20–25. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-2-20-25>
15. Lahtina E. V., Pshenichnikov A. F. Dispersiya magnitnoi vospriimchivosti i mikrostruktura magnitnoi zhidkosti [Dispersion of magnetic susceptibility and microstructure of magnetic fluid]. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika = Bulletin of Perm University. Physics*, 2005, vol. 1, pp. 85–89.
16. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V. Magnitnaya vospriimchivost' kontsentrirrovannykh ferrokolloidov [Magnetic susceptibility of concentrated ferrocolloids]. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid Journal*, 2005, vol. 67(2), pp. 1–13.
17. Pshenichnikov A. F. Fizicheskie svoystva i nanostruktura magnitnykh zhidkостей [Physical properties and nanostructure of magnetic fluids]. *Vestnik Permskogo nauchnogo centra UrO RAN = Bulletin of the Perm Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2009, vol. 2, pp. 12–17.
18. Lebedev A. V. Izmenenie relaksatsionnykh spektrov magnitnoi zhidkosti v podmagnichivayushchem pole [Changes in the relaxation spectra of a magnetic fluid in a magnetizing field]. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika = Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, vol. 2, pp. 8–15. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2019-2-08-15>
19. Pshenichnikov A. F. Most vzaimnoi induktivnosti dlya analiza magnitnykh zhidkостей [Mutual inductance bridge for magnetic fluid analysis]. *Pribory i tekhnika eksperimenta = Instruments and Experimental Techniques*, 2007, vol. 4, pp. 88–93.
20. Bozorth R. M. Ferromagnetizm [Ferromagnetism]. Moscow, Izd-vo inostr. lit, 1956. 784 p.
21. Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V. V. Equilibrium magnetization and microstructure of the system of superparamagnetic interacting particles: numerical simulation. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, vol. 213, pp. 357–369. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00829-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00829-X)

22. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Bashtovoi V. G., Shabanova I. A., Karpova G. V., Sokolov E. A., Vasil'eva A. O. Magnitoforez v magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom pole kol'tseвого magnita [Magnetophoresis in Magnetic Fluid]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologie*, 2020, vol. 10(4), pp. 92–107.

Информация об авторах / Information about the Authors

Косков Михаил Андреевич, младший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация,
e-mail: koskov.m@icmm.ru,
ORCID: 0000-0001-8140-7774,
Researcher ID: AAN-7092-2020

Mikhail A. Koskov, Junior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation,
e-mail: koskov.m@icmm.ru,
ORCID: 0000-0001-8140-7774,
Researcher ID: AAN-7092-2020

Лебедев Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация,
e-mail: lav@icmm.ru,
ORCID: 0000-0002-3989-7893

Aleksandr V. Lebedev, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation,
e-mail: lav@icmm.ru,
ORCID: 0000-0002-3989-7893

Иванов Алексей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией «Динамики дисперсных систем», Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация,
e-mail: lesnichiy@icmm.ru,
ORCID: 0000-0003-1743-3526,
Researcher ID: M-9999-2016

Aleksey S. Ivanov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Laboratory “Dynamics of dispersed systems”, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation,
e-mail: lesnichiy@icmm.ru,
ORCID: 0000-0003-1743-3526,
Researcher ID: M-9999-2016

Оригинальная статья / Original article

УДК 537.9:535.3:548.75:543.424.2

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-105-116>

Оптические свойства и зонная структура ленточных пленок нитрида бора

И. В. Локтионова¹ ✉, А. П. Кузьменко¹, А. И. Жакин¹, В. М. Емельянов¹,
А. С. Сизов^{1,2}, П. В. Абакумов³, А. В. Рышкова³, Ю. А. Неручев²,
В. В. Филиппов⁴

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

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

³ Курский государственный медицинский университет
ул. К. Маркса, д. 3, г. Курск 305041, Российская Федерация

⁴ Липецкий государственный педагогический университет им. П. П. Семенова-Тян-Шанского
ул. Ленина, д. 42, г. Липецк 398020, Российская Федерация

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Резюме

Цель. Исследовать структурные особенности пленок нитрида бора, полученных методом Ленгмюра – Блоджетт и определить их зонную структуру по спектрам флуоресценции и поглощения.

Методы. Осаждение ленточных пленок производилось на установке KSV NIMA 2002 из коллоидного раствора ST BN/CHCl₃. Изучение оптических свойств производилось на спектрофотометре СФ 2000 в спектральном диапазоне 200–1100 нм и конфокальном рамановском микроспектрометре OmegaScope Aist-NT со спектральным разрешением 3 см⁻¹. Изучение морфологии поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа SmartSPM AIST-NT со стандартными кремниевыми кантилеверами NSA10 с радиусом острия иглы 7 нм. Моделирование зонной структуры стабилизированных наночастиц нитрида бора было произведено в программном пакете MaterialsStudio 2020 с модулем CASTEP.

Результаты. Изучены спектральные особенности осажденных пленочных структур из стабилизированных наночастиц гексагонального нитрида бора. Оптическими методами определен гидродинамический размер наночастиц ~100 нм и латеральный размер наночастиц в ленточных пленках 84,6 нм, рассчитанный по полуширине спектрального пика 1360 см⁻¹ с симметрией E_{2g}, и 82,4 нм – по данным сканирующей зондовой микроскопии. Получены спектры поглощения и флуоресценции коллоидных частиц с аномально большим Stokes shift 105 нм и квантовым выходом 0,72. Методом Тауца и ab-initio моделированием определена ширина запрещенной зоны стабилизированных наночастиц 5,79 и 5,46 эВ соответственно.

Заключение. В работе изучены морфология поверхности, оптические свойства и зонная структура осажденных ленточных пленок из стабилизированных наночастиц нитрида бора.

Ключевые слова: метод Ленгмюра – Блоджетт; гексагональный нитрид бора; пленки; флуоресценция; сканирующая зондовая микроскопия; спектрофотометрия.

Финансирование: Публикация подготовлена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213).

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

© Локтионова И. В., Кузьменко А. П., Жакин А. И., Емельянов В. М., Сизов А. С., Абакумов П. В., Рышкова А. В., Неручев Ю. А., Филиппов В. В., 2023

Для цитирования: Оптические свойства и зонная структура ленгмюровских пленок нитрида бора / И. В. Локтионова, А. П. Кузьменко, А. И. Жакин, В. М. Емельянов, А. С. Сизов, П. В. Абакумов, А. В. Рышкова, Ю. А. Неручев, В. В. Филиппов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 105–116. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-105-116>

Поступила в редакцию 10.07.2023

Подписана в печать 21.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Optical Properties and Band Structure of Boron Nitride Langmuir Films

Inna V. Loktionova¹ ✉, Alexander P. Kuzmenko¹, Anatoly I. Zhakin¹,
Viktor M. Yemelyanov¹, Alexander S. Sizov^{1,2}, Pavel V. Abakumov²,
Anna V. Ryshkova², Anatoly Yu. Neruchev³, Vladimir V. Filippov⁴

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

² Kursk State University
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

³ Kursk State Medical University
3 K. Marx Str., Kursk 305041, Russian Federation

⁴ Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky
42 Lenina Str., Lipetsk 398020, Russian Federation

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Abstract

Purpose. Investigate the structural features of boron nitride films obtained by the Langmuir-Blodgett method. Observe fluorescence spectra and determine the band structure of the resulting coatings using optical methods.

Methods. The deposition of Langmuir films was carried out using the KSV NIMA 2002 setup from the colloidal solution of ST BN/CHCl₃. The study of optical properties was conducted using the SF 2000 spectrophotometer in spectral range 200 – 1100 nm and the confocal Raman microspectrometer OmegaScope AIST-NT with spectral resolution 3 cm⁻¹. Surface morphology investigation was performed using the scanning probe microscope SmartSPM AIST-NT with standard silicon cantilevers NSA10, tip radius 7 nm. The band structure modeling of stabilized boron nitride nanoparticles was carried out using the MaterialsStudio 2020 software package with the CASTEP module.

Results. The spectral characteristics of deposited film structures made of stabilized hexagonal boron nitride nanoparticles have been investigated. The hydrodynamic size of the nanoparticles was determined to be ~100 nm using optical methods, while the lateral size of the nanoparticles in Langmuir films was found to be 84.6 nm, calculated from the spectral peak at 1360 cm⁻¹ with E_{2g} symmetry, and 82.4 nm based on scanning probe microscopy data. Absorption and fluorescence spectra of colloidal particles were obtained, showing an unusually large Stokes shift of 105 nm and a quantum yield of 0.72. The bandgap width of the stabilized nanoparticles was measured using the Tautz method and ab-initio modeling, resulting in values of 5.79 eV and 5.46 eV, respectively.

Conclusion. The study examines the surface morphology, optical properties, and band structure of the deposited Langmuir films made of stabilized boron nitride nanoparticles.

Keywords: Langmuir-Blodgett method; hexagonal boron nitride; films; fluorescence; scanning probe microscopy; spectrophotometry.

Financing: The publication was prepared as part of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority 2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Loktionova I. V., Kuzmenko A. P., Zhakin A. I., Emelaynov V. M., Sizov S. A., Abakumov P. V., Ryshkova A. V., Neruchev A. Yu., Filippov V. V.: Optical Properties and Band Structure of Boron Nitride Langmuir Films. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 105–116. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-105-116>

Received 10.07.2023

Accepted 21.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Нитрид бора, благодаря широкому диапазону своих оптических свойств, является уникальным материалом для оптоэлектроники. Его гексагональная модификация изоструктурна к графену, термически и химически стабильна [1–13]. Борнитридные соединения могут быть синтезированы в виде нанотрубок, квантовых точек и нанопленок. Исследования зонной структуры гексагонального нитрида бора и его флуоресцентных процессов отражают необходимость в глубоком понимании его фундаментальных электронных и оптических свойств. В зависимости от методов синтеза и структурных дефектов свойства и основные параметры материалов из нитрида бора варьируются. В работе [14] синтезированы гидротермальным методом из борной кислоты и гидроксида аммония фотостабильные квантовые точки нитрида бора, которые при возбуждении на длине волны 305 нм флуоресцируют в синей области оптического спектра с максимумом 400 нм и квантовым выходом 32%. Квантовые точки, приготовленные на водной основе синтезом гидроксил- и аминифункционализированных групп нитрида бора, демонстрируют квантовый выход до 18,3% [15]. Обработка ультразвуком коммерческого порошка нитрида бора в смеси воды, этанола и ацетона с последующей гидротермической обработкой в автоклаве при 180°C позволило синтезировать однородные квантовые точки с размером 1,65 нм и квантовым выходом флуоресценции 2,49% [16]. Кроме того, свежеприготовленные точки

демонстрируют сильную флуоресценцию в УФ-видимом диапазоне (365 нм) облучение и затухание наносекундной люминесценции. Эпитаксиально выращенные пленки CVD методом в [3] находятся под напряжением, о чем свидетельствует смещение пика колебательной моды $E_{2g} = 1368 \text{ см}^{-1}$ в сторону более высоких частот фононов по сравнению с объемным пиком комбинационного рассеяния нитрида бора (1366 см^{-1}). Тонкие пленки в [17], полученные этим же методом, демонстрируют высокий квантовый выход $87 \pm 7\%$ на длине волны 580 нм.

Тем не менее фундаментальные закономерности и спектральные характеристики процессов поглощения и излучения ленгмюровских пленок изучены недостаточно. Такая информация позволит определить микропараметры и возможную структуру энергетических уровней в запрещенной зоне, которые обусловлены дефектами различной природы для расширения знаний о его свойствах и перспективных возможностях применения нитрида бора.

Материалы и методы

Пленки гексагонального нитрида бора осаждались методом Ленгмюра – Блоджетт на установке KSV NIMA 2002 из коллоидного раствора нитрида бора, стабилизированного стеариновой кислотой ST BN/ CHCl_3 , предварительно растворенной в хлороформе. Спектры комбинационного рассеяния света и флуоресценции (ФЛ) осаждаемых пленок измерялись с помощью сканирующего конфокального

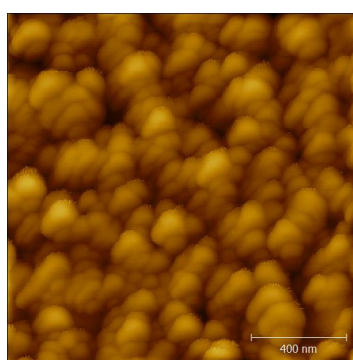
микроспектрометра OmegaScope AIST-NT (лазерное излучение $\lambda = 473, 532, 785$ нм, 25, 50, 80 мВт соответственно) в ZXXZ геометрии.

Морфология поверхности пленок исследовалась на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) SmatrSPM AIST-NT в полуконтактном режиме со стандартным кремниевым зондом. Спектр поглощения коллоидной системы ST BN/ CHCl_3 измерялся с помощью спектрофотометра СФ2000. Моделирование зонной струк-

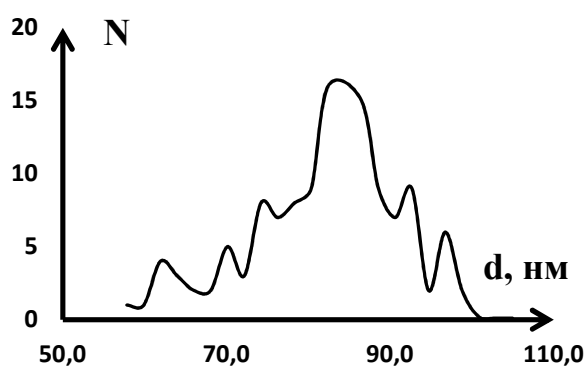
туры и показателя преломления стабилизированных наночастиц гексагонального нитрида бора производилось в программном пакете Materials Studio 2020 с модулем CASTEP.

Результаты и их обсуждение

На СЗМ-изображении (рис. 1, а) представлена поверхность пленки ST BN с регулярной структурой и средним размером частиц 82,4 нм по данным гранулометрического анализа (рис. 1, б).



а



б

Рис. 1. АСМ-изображение ленгмюровской пленки стабилизированного нитрида бора (а) и гранулометрический анализ пленки (б)

Fig. 1. AFM image of the Langmuir film of stabilized boron nitride (а) and granulometric analysis of the film (б)

Спектр комбинационного рассеяния света тонких пленок стабилизированного нитрида бора (ST BN) содержит спектральную линию 1360 см^{-1} , которая соответствует дважды вырожденным оптическим латеральным колебаниям с симметрией E_{2g} (рис. 2). При этом атомы азота и бора совершают колебания в противофазе. Кристаллическая структура гексагонального нитрида бора, а именно плоскостное, графитоподобное расположение атомов обуславливает отсутствие ТО-ЛО расщепления оптических фононов.

Анализ спектра показал, что линия E_{2g} незначительно смещена влево (1360 см^{-1}) относительно ее значения для объемного кристалла гексагонального нитрида бора (1366 см^{-1}), что связано с уменьшением размеров кристаллов до

наноуровня и образованием химической связи между нитридом бора и молекулами стеариновой кислоты, а также деформацией приповерхностных слоев нитрида бора.

Согласно эмпирической формуле для гексагонального нитрида бора

$$L = \frac{141.7}{\text{FWHM}-8.7},$$

где L – размер наночастицы, нм; FWHM – полная ширина пика на половине максимума его интенсивности (см. рис. 2, вставка), размер наночастиц ST BN составляет 84,6 нм, что согласуется с данными СЗМ (см. рис. 1, б).

На рисунке 3 представлен фрагмент спектра поглощения коллоидных частиц ST BN/ CHCl_3 в диапазоне 400–1000 нм.

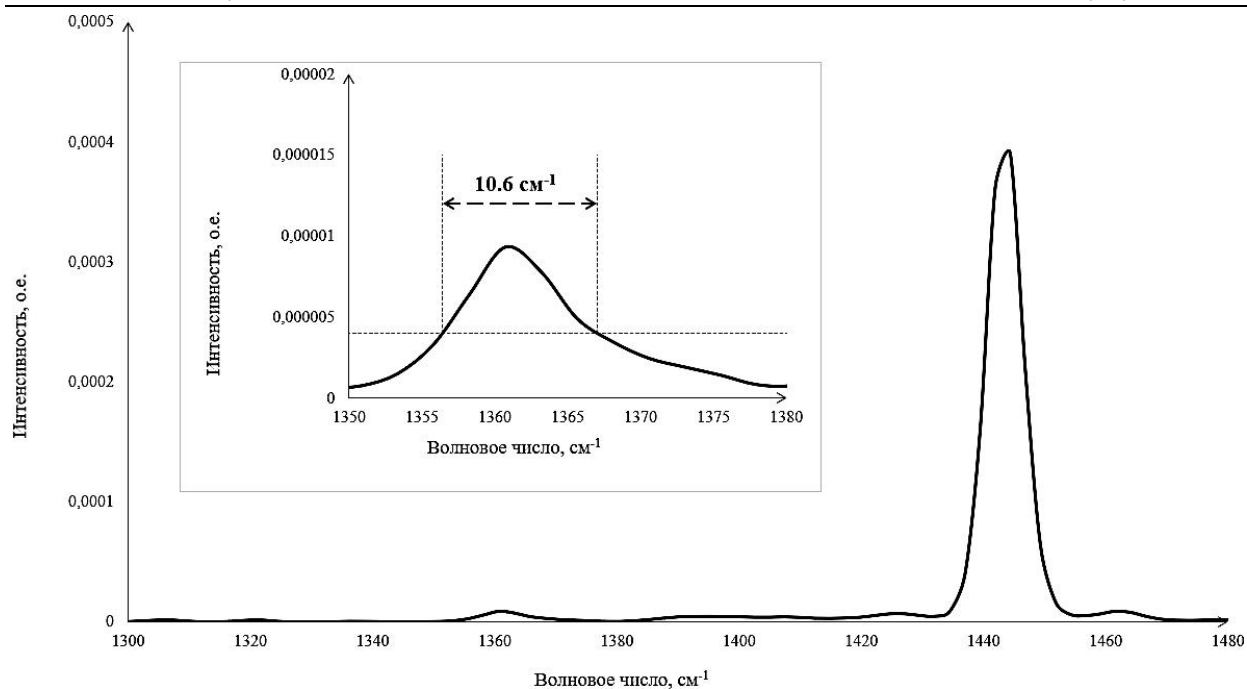


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света покрытия из стабилизированных наночастиц ST BN/ CHCl_3 , на вставке – полуширина линии 1360 cm^{-1}

Fig. 2. Raman scattering spectrum of a coating made of stabilized h-BN nanoparticles, on the insert – the half-width of the line 1360 cm^{-1}

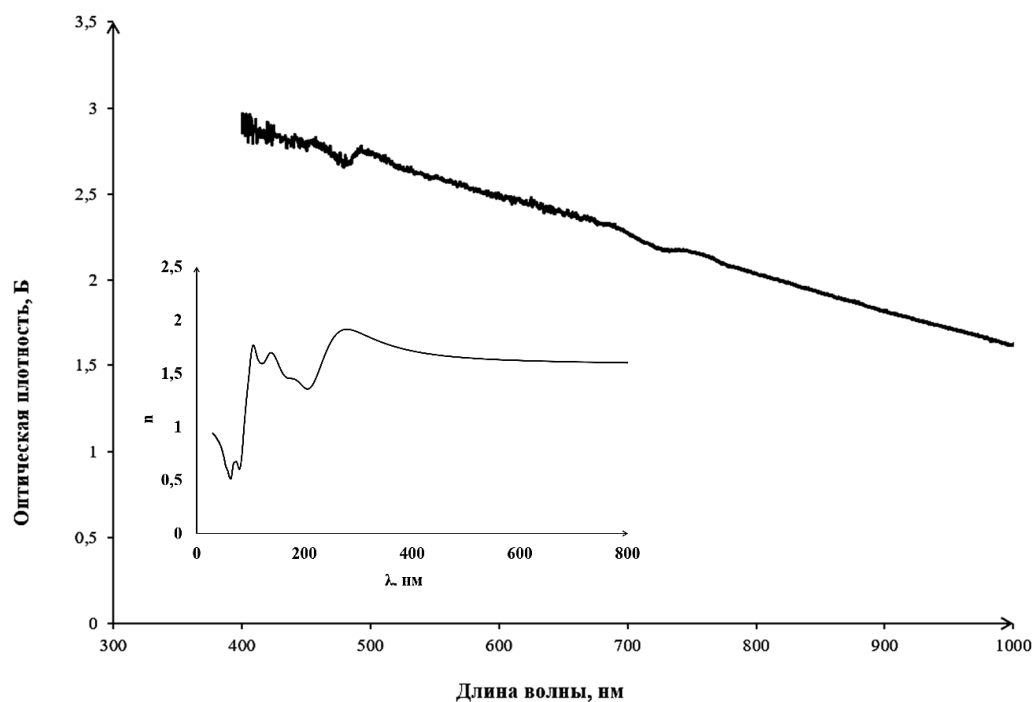


Рис. 3. Спектр поглощения света стабилизированных наночастиц нитрида бора в коллоидном растворе ST BN/ CHCl_3 , на вставке – дисперсия показателя преломления по данным *ab-initio* моделирования

Fig. 3. Light absorption spectrum of stabilized boron nitride nanoparticles in a colloidal solution of ST BN/ CHCl_3 , the insert shows the variance of the refractive index by *ab-initio* modeling

С помощью формулы Рэлея для рассеяния света (1) был рассчитан гидродинамический размер стабилизированных наночастиц нитрида бора

$$d = 2 \left(\frac{1.725 D \lambda^4}{24 \pi^4 l C} \left(\frac{n^2 - 2n_0^2}{n^2 - n_0^2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

где d – размер наночастиц; D – оптическая плотность; λ – длина волны света; l – толщина слоя коллоидной системы; C – массовая концентрация наночастиц нитрида бора; n – показатель преломления дисперсной фазы; n_0 – показатель преломления дисперсионной среды.

С учетом показателя преломления для стабилизированных частиц нитрида бора ($n = 1,62$), рассчитанного из первых принципов (рис. 3, вставка), что согласуется с [18–20], гидродинамический диаметр дисперсной фазы составил ~ 100 нм. Это значение больше его латерального размера и связано с образованием двойного электрического слоя вокруг наночастицы ST BN/ CHCl_3 в коллоидном растворе.

Измерение спектра флуоресценции (рис. 4) производилось в два этапа. На первом был измерен спектр комбинационного рассеяния света с использованием лазера 532 нм. Так как длины волн спектральных пиков комбинационного рассеяния света зависят от длины волны возбуждающего излучения, то они будут сдвигаться в коротковолновую область спектра при использовании более коротковолнового возбуждающего излучения (473 нм). Природа же флуоресценции основана на зонной структуре материала, и длина волны линий флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения, т. е. остается неизменной при смещении длины волны возбуждающего излучения. Такой линией, согласно проведенным измерениям, является 607 нм. При увеличении длины волны возбуждения до 785 нм энергия кванта становится недостаточной для наблюдения явления флуоресценции.

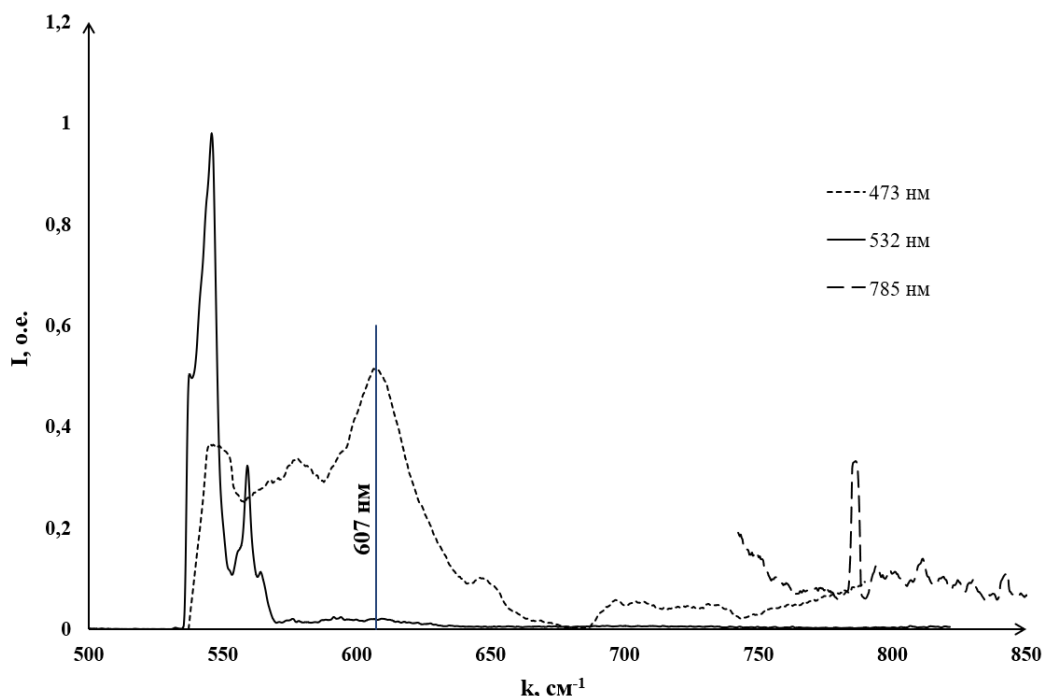


Рис. 4. Флуоресцентные излучения пленки ST BN/ CHCl_3 при лазерной накачке на 532 нм и 473 нм

Fig. 4. Fluorescent emissions of the ST BN film under laser pumping at 532 nm and 473 nm

На рисунке 5 представлены спектры поглощения и ФЛ пленок ST BN/CHCl₃. Каждый спектр асимметричен и содержит более одного пика. Преобладание межмолекулярных взаимодействий приводит к уширению пиков возбуждения, вибронные взаимодействия сужают полосы излучения. Основываясь на одних и тех же электронных переходах, данные спектры согласно правилу Левшина симметричны относительно друг друга, квантовый выход, рассчитанный по формуле $\phi = I_{\text{фл}} / I_{\text{пг}}$, составил 0,72. Спектр поглощения, смещенный в длинноволновую область, содержит пик максимальной интенсивности при энергии 2,47 эВ. Спектр ФЛ, сдвинутый в коротковолновую область, состоит из трех явных полос. Второй пик с макси-

мумом $\lambda = 578$ нм с нормальным стоксовым сдвигом (~30 нм) связан с вовлечением уровней поверхностных дефектов в процессы рекомбинации. Максимум спектра с энергией 2,04 эВ соответствует anomalously большому стоксовому сдвигу 105 нм. Одной из причин такого anomalous поведения нитрида бора, возможно, является изменение геометрии молекул в их возбужденном состоянии. Часть энергии возбуждения расходуется на колебательное и вращательное движение гексагонов и отклонение их от своих планарных расположений в невозбужденном состоянии. Однако разворот молекул азота, ввиду своей большей массы, происходит с запаздыванием относительно бора, что приводит к гашению колебаний и уплощает их.

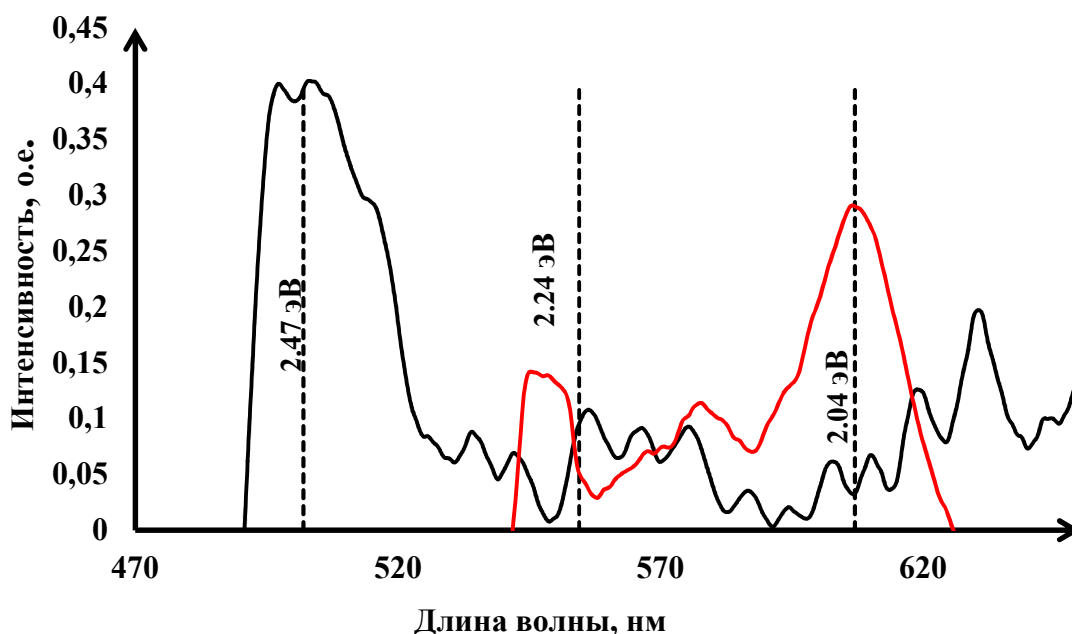


Рис. 5. Спектры поглощения и флуоресценции ленгмюровской пленки нитрида бора при комнатной температуре

Fig. 5. Absorption and fluorescence spectra of the Langmuir boron nitride film at room temperature

Ширина запрещенной зоны была определена экспериментальным образом методом Тауца (рис. 6, а) из дисперсионной зависимости показателя поглощения,

построенной в координатах $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$, где α – показатель поглощения среды; E – энергия электромагнитного излучения.

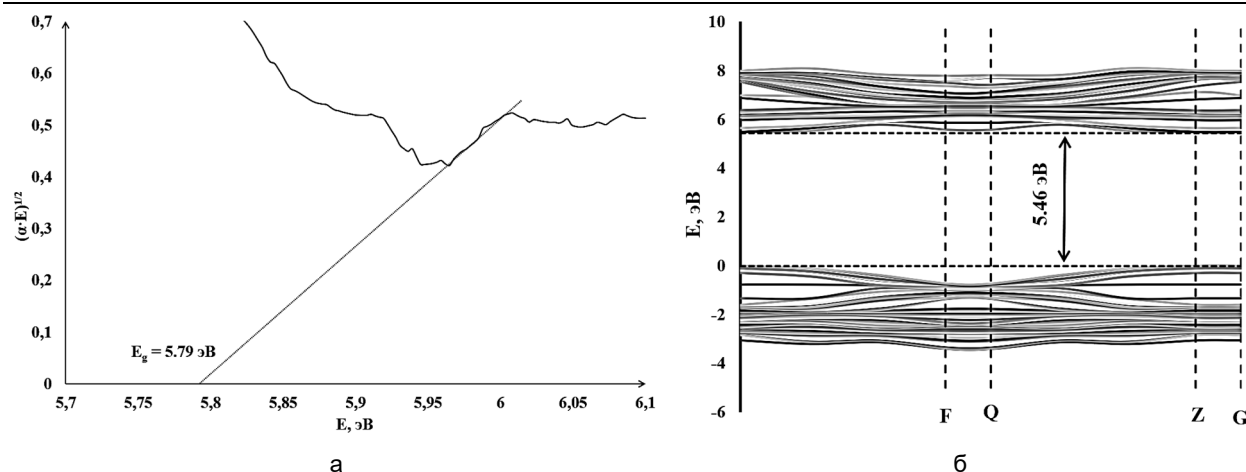


Рис. 6. Спектр поглощения наночастиц ST BN/CHCl₃ в координатах спрямления по методу Тауца (а) и зонная структура частиц ST BN/CHCl₃ (б)

Fig. 6. Absorption spectrum of ST NB nanoparticles in Tautz straightening coordinates (a) and zone structure of ST BN particles (б)

Экстраполяция прямолинейного участка данной зависимости до пересечения с осью абсцисс указывает на ширину запрещенной зоны. Определенная таким образом ширина запрещенной зоны наночастиц ST BN/CHCl₃ составила 5,79 эВ. Данный результат хорошо согласуется с зонной структурой лентгмюровской пленки, построенной в Materials Studio, – 5,46 эВ (рис. 6, б), что указывает на диэлектрическую природу получаемых покрытий.

Выводы

Получены методом Ленгмюра – Блоджетт сплошные пленки с регулярной

структурой и латеральным размером частиц ~80 нм. Спектр комбинационного рассеяния света подтверждает кристаллическую природу осаждаемых покрытий наличием линии 1360 см⁻¹ с симметрией E_{2g}. Измерены спектры поглощения и флуоресценции с квантовым выходом 0,72, установлено наличие аномально большого стоксового сдвига 105 нм, связанного с изменением геометрии молекул в возбужденном состоянии. Методом Тауца определена ширина запрещенной зоны коллоидных частиц нитрида бора – 5,79 эВ, находящаяся в согласии с данными моделирования из первых принципов 5,46 эВ.

Список литературы

1. Comprehensive characterization and analysis of hexagonal boron nitride on sapphire / Shantanu Saha, A. Rice, Amob Ghosh [et al.] // AIP Advances. 2021. Vol. 11, no. 5. P. 055008. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00880>.
2. Epitaxy of hexagonal boron nitride thin films on sapphire for optoelectronics / Gaokai Wang, Junhua Meng, Jingren Chen [et al.] // Crystal Growth & Design. 2022. Vol. 22, no. 12. P. 7207–7214. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00880>.
3. Phonon-assisted emission and absorption of individual color centers in hexagonal boron nitride / D. Wigger, R. Schmidt, O. Del Pozo-Zamudo [et al.] // 2D Materials. 2019. Vol. 6, no. 3. P. 035006. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab1188>.
4. Hexagonal boron nitride quantum dots: Properties, preparation and applications / Xiaofang Zhang, Lulu An, Changning Bai [et al.] // Materials Today Chemistry. 2021. Vol. 20. P. 100425. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>.

5. Ellipsometry study of hexagonal boron nitride using synchrotron radiation: transparency window in the Far-UVC / L. Artús, M. Feneberg, C. Attacalite [et al.] // *Advanced Photonics Research*. 2021. Vol. 2, no. 5. P. 2000101. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000101>.
6. Direct growth of hexagonal boron nitride films on dielectric sapphire substrates by pulsed laser deposition for optoelectronic applications / Gaokai Wang, Jingren Chen, Junhua Meng [et al.] // *Fundamental Research*. 2021. Vol. 1, no. 6. P. 677–683. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.09.014>.
7. Growth of hexagonal boron nitride films on silicon substrates by low-pressure chemical vapor deposition / Xi Chen, Chunbo Tan, Xiaohang Liu [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. Vol. 32. P. 3713–3719. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05116-6>.
8. Karim M., Lopes J. M., Ramsteiner M. The impact of ultraviolet laser excitation during Raman spectroscopy of hexagonal boron nitride thin films // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2020. Vol. 51, no. 12. P. 2468–2477. <https://doi.org/10.1002/jrs.6007>.
9. Synthesis of hexagonal boron nitride films on silicon and sapphire substrates by low-pressure chemical vapor deposition / R. Singhal, E. Echeverria, D. N. McIlroy [et al.] // *Thin Solid Films*. 2021. Vol. 733. P. 138812. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138812>.
10. Improvements in structural and optical properties of wafer-scale hexagonal boron nitride film by post-growth annealing / Seung Hee Lee, Hokyong Jeong, Odongo Francis Ngome Okello [et al.] // *Scientific reports*. 2019. Vol. 9, no. 1. P. 10590. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47093-9>.
11. Ultralow-dielectric-constant amorphous boron nitride / Seokmo Hong, Chang Seok Lee, Min-Hyun Lee [et al.] // *Nature*. 2020. Vol. 582, no. 7813. P. 511–514. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2375-9>.
12. Rapid and broad-range thickness estimation method of hexagonal boron nitride using Raman spectroscopy and optical microscope / Yeohghoon Jin, Yoonhyuk Rah, Junghoon Park [et al.] // *Applied Physics Letters*. 2020. Vol. 116, no. 8. P. 081104. <https://doi.org/10.1063/1.5143972>.
13. Emergence of fluorescence in boron nitride nanoflakes and its application in bioimaging / Vijayesh Kumar, Kumar Nikhil, Partha Roy [et al.] // *RSC advances*. 2016. Vol. 6, no. 53. P. 48025–48032. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112910>.
14. Determination of nickel (II) via quenching of the fluorescence of boron nitride quantum dots / Qihong Yao, Yufeng Feng, Rong Mingcong [et al.] // *Microchimica Acta*. 2017. Vol. 184. P. 4217–4223. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>.
15. One-step synthesis of boron nitride quantum dots: Simple chemistry meets delicate nanotechnology / Bingping Liu, Shihai Yan, Zhongqian Song, Mengli Liu [et al.] // *Chemistry—A European Journal*. 2016. Vol. 22, no. 52. P. 18899–18907. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>.
16. Controllable preparation of boron nitride quantum dots with small size and strong blue photoluminescence / Li Chen, Xiaofang Zhang, Zhao Zhao [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 614. P. 126181. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>.
17. Direct measurement of quantum efficiency of single-photon emitters in hexagonal boron nitride / N. Nikolay, N. Mendelson, E. Özelci [et al.] // *Optica*. 2019. Vol. 6, no. 8. P. 1084–1088. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab6310>.
18. Refractive index dispersion of hexagonal boron nitride in the visible and near-infrared / Seong-Yeon Lee, Tae-Young Jeong, Suyong Jung [et al.] // *Physica status solidi (b)*. 2019. Vol. 256, no. 6. P. 1800417. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800417>.
19. A comprehensive review on planar boron nitride nanomaterials: From 2D nanosheets towards 0D quantum dots / Shayan Angizi, Sayed Ali Ahmad Alem, Mahdi Hasanazadeh Azar [et al.] // *Progress in Materials Science*. 2022. Vol. 124. P. 100884. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100884>.
20. Boron nitride for excitonics, nano photonics, and quantum technologies / B. Gil, G. Cassaboies, R. Cusco [et al.] // *Nanophotonics*. 2020. Vol. 9, no. 11. P. 3483–3504. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0225>.

References

1. Shantanu Saha, A. Rice, Amob Ghosh, eds. Comprehensive characterization and analysis of hexagonal boron nitride on sapphire. *AIP Advances*, 2021, vol. 11, no. 5, pp. 055008. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00880>

2. Gaokai Wang, Junhua Meng, Jingren Chen, eds. Epitaxy of hexagonal boron nitride thin films on sapphire for optoelectronics. *Crystal Growth & Design*, 2022, vol. 22, no. 12, pp. 7207–7214. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00880>
3. Wigger D., Schmidt R., Del Pozo-Zamudo O., eds. Phonon-assisted emission and absorption of individual color centers in hexagonal boron nitride. *2D Materials*, 2019, vol. 6, no. 3, pp. 035006. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab1188>
4. Xiaofang Zhang, Lulu An, Changning Bai, eds. Hexagonal boron nitride quantum dots: Properties, preparation and applications. *Materials Today Chemistry*, 2021, vol. 20, pp. 100425. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>
5. Artús L., Feneberg M., Attacalite C., eds. Ellipsometry study of hexagonal boron nitride using synchrotron radiation: transparency window in the Far-UV. *Advanced Photonics Research*, 2021, vol. 2, no. 5, pp. 2000101. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000101>
6. Gaokai Wang, Jingren Chen, Junhua Meng, eds. Direct growth of hexagonal boron nitride films on dielectric sapphire substrates by pulsed laser deposition for optoelectronic applications. *Fundamental Research*, 2021, vol. 1, no. 6, pp. 677–683. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.09.014>
7. Xi Chen, Chunbo Tan, Xiaohang Liu, eds. Growth of hexagonal boron nitride films on silicon substrates by low-pressure chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, pp. 3713–3719. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05116-6>
8. Karim M., Lopes J. M., Ramsteiner M. The impact of ultraviolet laser excitation during Raman spectroscopy of hexagonal boron nitride thin films. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, vol. 51, no. 12, pp. 2468–2477. <https://doi.org/10.1002/jrs.6007>
9. Singhal R., Echeverria E., Mcilroy D. N., eds. Synthesis of hexagonal boron nitride films on silicon and sapphire substrates by low-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2021, vol. 733, pp. 138812. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138812>
10. Seung Hee Lee, Hokyong Jeong, Odongo Francis Ngome Okello, eds. Improvements in structural and optical properties of wafer-scale hexagonal boron nitride film by post-growth annealing. *Scientific reports*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 10590. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47093-9>
11. Seokmo Hong, Chang Seok Lee, Min-Hyun Lee, eds. Ultralow-dielectric-constant amorphous boron nitride. *Nature*, 2020, vol. 582, no. 7813, pp. 511–514. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2375-9>
12. Yeohghoon Jin, Yoonhyuk Rah, Junghoon Park, eds. Rapid and broad-range thickness estimation method of hexagonal boron nitride using Raman spectroscopy and optical microscope. *Applied Physics Letters*, 2020, vol. 116, no. 8, pp. 081104. <https://doi.org/10.1063/1.5143972>
13. Vijayesh Kumar, Kumar Nikhil, Partha Roy, eds. Emergence of fluorescence in boron nitride nanoflakes and its application in bioimaging. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 53, pp. 48025–48032. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112910>
14. Qihong Yao, Yufeng Feng, Rong Mingcong, eds. Determination of nickel (II) via quenching of the fluorescence of boron nitride quantum dots. *Microchimica Acta*, 2017, vol. 184, pp. 4217–4223. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>
15. Bingping Liu, Shihai Yan, Zhongqian Song, Mengli Liu. One-step synthesis of boron nitride quantum dots: Simple chemistry meets delicate nanotechnology. *Chemistry—A European Journal*, 2016, vol. 22, no. 52, pp. 18899–18907. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>
16. Li Chen, Xiaofang Zhang, Zhao Zhao, eds. Controllable preparation of boron nitride quantum dots with small size and strong blue photoluminescence. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol. 614, pp. 126181. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100425>
17. Nikolay N., Mendelson N., Özelci E., eds. Direct measurement of quantum efficiency of single-photon emitters in hexagonal boron nitride. *Optica*, 2019, vol. 6, no. 8, pp. 1084–1088. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab6310>
18. Seong-Yeon Lee, Tae-Young Jeong, Suyong Jung, eds. Refractive index dispersion of hexagonal boron nitride in the visible and near-infrared. *Physica status solidi (b)*, 2019, vol. 256, no. 6, pp. 1800417. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800417>
19. Shayan Angizi, Sayed Ali Ahmad Alem, Mahdi Hasanzadeh Azar, eds. A comprehensive review on planar boron nitride nanomaterials: From 2D nanosheets towards 0D quantum dots. *Progress in Materials Science*, 2022, vol. 124, pp. 100884. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100884>

20. Gil B., Cassabois G., Cusco R., eds. Boron nitride for excitonics, nano photonics, and quantum technologies. *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, no. 11, pp. 3483–3504. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0225>

Информация об авторах / Information about the Authors

Локтионова Инна Владимировна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru, ORCID: 0009-0005-7272-2939

Inna V. Loktionova, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru, ORCID: 0009-0005-7272-2939

Кузьменко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

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

Жакин Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

Anatoly I. Zhakin, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

Емельянов Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Victor M. Emelaynov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Сизов Александр Семёнович, доктор технических наук, помощник проректора по научно-исследовательской работе и международным связям, Курский государственный университет; профессор кафедры информационных систем и технологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: sizov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8110-9929

Alexander S. Sizov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Assistant Vice Rector for Scientific Research and International Relations, Kursk State University; Professor of the Department of Information Systems and Technologies, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: sizov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8110-9929

Абакумов Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики, информатики и математики, Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: abakumovpavel18@gmail.com

Рышкова Анна Викторовна, кандидат педагогических наук, доцент кафедры физики, информатики и математики, Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: Ryshkovaav@kursksmu.net

Неручев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и нанотехнологий, научный руководитель научно-исследовательского центра физики конденсированного состояния, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X

Филиппов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры математики и физики института естественных, математических и технических наук, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: wwfilippow@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4323-351X

Pavel V. Abakumov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Lecturer of the Physics, Informatics and mathematics Department, Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation, e-mail: abakumovpavel18@gmail.com

Anna V. Ryshkova, Candidate of Sciences (Pedagogical), Associate Professor of the Physics, Informatics and mathematics Department, Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation, e-mail: Ryshkovaav@kursksmu.net

Yury A. Neruchev, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Scientific Supervisor of the Research Center for Condensed Matter Physics Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X

Vladimir V. Filippov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Mathematics and Physics of the Institute of Natural, Mathematical and Technical Sciences, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: wwfilippow@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4323-351X

Оригинальная статья / Original article

УДК 532.5927

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-117-127>

О влиянии поверхностного электрического заряда на закономерности формирования ряби Фарадея на поверхности маловязкой жидкости

Д. Ф. Белоножко¹ ✉

¹ Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
ул. Советская, д. 14, г. Ярославль 150003, Российская Федерация

✉ e-mail: belonozhko@mail.ru

Резюме

Целью исследования является анализ влияния поверхностного электрического заряда на условия возникновения ряби Фарадея на горизонтальной поверхности маловязкой жидкости, находящейся в вибрационном поле.

Методы. Задача решена аналитически в пределе малой амплитуды искажений свободной поверхности жидкости. Финальное соотношение выведено при условии малости диссипации. Жидкость считалась идеально проводящей с поверхностно распределенным электрическим зарядом.

Результаты. Построено простое аналитическое выражение, количественно описывающее эффект подавления ряби Фарадея при увеличении поверхностной плотности электрического заряда. Показано, что увеличение поверхностной плотности электрического заряда существенно увеличивает пороговое значение амплитуды вибрационного поля, превышение которого приводит к образованию ряби. Пороговое значение амплитуды вибраций пропорционально вязкости жидкости и зависит от её плотности, коэффициента поверхностного натяжения и характерного горизонтального масштаба ряби.

Заключение. Рябь Фарадея, образующаяся на поверхности жидкости в вертикально осциллирующем контейнере, весьма чувствительна к величине поверхностной плотности электрического заряда. При увеличении поверхностной плотности заряда образование ряби подавляется. Обнаруженный эффект может быть использован для предотвращения появления паразитных конвективных течений, возникающих в жидких слоях, находящихся в вибрационных полях. Физический механизм подавления ряби Фарадея – соперничество двух качественно различных типов течений вблизи поверхности жидкости. Увеличение поверхностной плотности заряда изменяет баланс поверхностных сил таким образом, чтобы содействовать появлению апериодических и подавлять колебательные движения и циклические течения. В частности, подавляются колебательные движения, отвечающие за развитие неустойчивости Фарадея, вызванной вертикальными вибрациями контейнера с жидкостью.

Ключевые слова: параметрические колебания; свободная поверхность; капиллярные силы; вязкая жидкость; заряженная поверхность.

Конфликт интересов: Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Белоножко Д. Ф. О влиянии поверхностного электрического заряда на закономерности формирования ряби Фарадея на поверхности маловязкой жидкости // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 117–127. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-117-127>

Поступила в редакцию 18.07.2023

Подписана в печать 25.08.2023

Опубликована 29.09.2023

© Белоножко Д. Ф., 2023

On the Influence of the Surface Electric Charge on the Regularities of the Formation of Faraday Ripples on the Surface of a Low-Viscosity Liquid

Dmitry F. Belonozhko¹ ✉

¹ P. G. Demidov Yaroslavl State University
14 Sovetskaya Str., Yaroslavl 150003, Russian Federation

✉ e-mail: belonozhko@mail.ru

Abstract

The purpose of the study is to analyze the effect of a surface electric charge on the formation conditions of the Faraday ripples on a horizontal surface of a low-viscosity liquid in a vibration field.

Methods. The problem is solved analytically in the limit of small amplitude deformation of the free surface of the liquid. The final relation is derived under the condition that the dissipation is small. The liquid was considered ideally conductive with a surface-distributed electric charge.

Results. A simple analytical expression is derived that quantitatively describes the effect of suppression of the Faraday ripple if the surface density of the electric charge increases. It is shown that the increase in the surface density of the electric charge significantly enlarges the threshold value of the vibration field amplitude, the excess of which leads to the formation of ripples. The threshold value of the vibration amplitude is proportional to the viscosity of the liquid and depends on its density, surface tension coefficient and the specific horizontal scale of the ripple.

Conclusion. The Faraday's ripple formed on the surface of a liquid in a vertically oscillating container is very sensitive to the value of the surface density of the electric charge. An increase of the surface charge density leads to suppression of the ripple formation. The effect can be used to prevent the appearance of parasitic convective flows that arise in liquid layers placed in vibration fields. The physical mechanism of Faraday ripple suppression is the rivalry between two qualitatively different types of flows near the liquid surface. Increasing the surface charge density changes the balance of surface forces in such a way as to promote the appearance of aperiodic motions and suppress oscillatory ones. In particular, oscillatory motions responsible for the development of Faraday instability caused by vertical vibrations of the liquid container are suppressed.

Keywords: parametric oscillations; free surface; capillary forces; viscous liquid; charged surface.

Conflict of interest: The author declares no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Belonozhko D. F. On the Influence of the Surface Electric Charge on the Regularities of the formation of Faraday Ripples on the Surface of a Low-Viscosity Liquid. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 117–127. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-117-127>

Received 18.07.2023

Accepted 25.08.2023

Published 29.08.2023

Введение

В 1831 г. М. Фарадей описал образование периодических неровностей и ячеек на горизонтальной поверхности жидкости, заполняющей вертикально осциллирующий контейнер [1]. В настоящее время это явление носит название «неустойчивость Фарадея». Картины неровностей на поверхности жидкости именуют «рябь Фарадея». Всякий раз, когда жидкий слой

или жидкая пленка оказываются в вибрационном поле, приходится обращаться к теории неустойчивости Фарадея, чтобы правильно оценить условия протекания того или иного природного, технического или технологического процесса [2–9].

В приближении идеальной жидкости теория данного явления разработана достаточно подробно [10]. Но во многих случаях крайне важно учитывать вязкость

жидкости. Без учета диссипации невозможно ни объяснить, ни описать пороговый характер неустойчивости Фарадея, состоящий в том, что рябь – система периодических ячеек или складок – появляется, только если амплитуда вертикальных колебаний контейнера превышает некое пороговое значение [11]. Учет же вязкости кардинально усложняет модель, и конкретные числовые оценки удастся получать либо численно, либо в виде чрезвычайно громоздких аналитических выражений, практическая ценность которых оказывается весьма спорной. Тем более призрачной представляется перспектива аналитического описания явления, если, кроме вибрационного, требуется учесть ещё и физические поля другого рода, например электрическое или магнитное.

В настоящем исследовании показано, что если вязкость жидкости мала, то имеется возможность построения простого аналитического выражения для значения пороговой амплитуды вертикальных вибраций контейнера, выше которой на электрически заряженной поверхности маловязкой жидкости, заполняющей контейнер, появляется рябь Фарадея.

Математическая формулировка задачи

Пусть жидкость с плотностью ρ , поверхностным натяжением γ и кинематической вязкостью ν заполняет нижнее полупространство $z < 0$ в декартовой прямоугольной системе координат $Oxyz$. Ось Oz направлена вертикально вверх против направления действия поля силы тяжести $\mathbf{g}$. Система координат вместе с жидкостью совершает малые гармонические колебания с амплитудой a и циклической частотой 2ω относительно некоторой инерциальной системы, связанной с Землей. По плоской поверхности жидкости равномерно распределен электрический заряд. Тем самым в верхнем полупространстве создается вертикальное однородное электрическое

поле с напряженностью E_0 . Исследовалась устойчивость выше описанного состояния системы по отношению к малым возмущениям свободной поверхности жидкости $z = \xi(t, x)$ (здесь t – время). Для упрощения задачи считалось, что все физические величины зависят только от одной горизонтальной координаты x и не зависят от y .

Полная математическая формулировка задачи расчета возмущенного поверхностным волновым движением поля скоростей $\mathbf{U} \equiv \mathbf{U}(x, z, t)$, давления в жидкости $P \equiv P(x, z, t)$ и электрического потенциала $\Phi \equiv \Phi(x, z, t)$ над жидкостью состоит из уравнений электрогидродинамики вязкой несжимаемой жидкости со стандартными граничными условиями на глубине и на свободной поверхности [12–13]:

$$z > \xi: \Delta\Phi = 0; \quad (\nabla \cdot \mathbf{U}) = 0;$$

$$z < \xi:$$

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \Delta \mathbf{U} + \mathbf{g} - 4a\omega^2 \mathbf{e}_z \cos(2\omega t);$$

$$(\nabla \cdot \mathbf{U}) = 0;$$

$$z = \xi: \frac{\partial \xi}{\partial t} + v_x \frac{\partial \xi}{\partial x} - v_z = 0;$$

$$\mathbf{n} \cdot ((\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla) \mathbf{U}) + \boldsymbol{\tau} \cdot ((\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{U}) = 0;$$

$$P - 2\rho\nu(\mathbf{n} \cdot ((\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{U})) + P_E + P_\gamma = 0;$$

$$\Phi = \text{const};$$

$$z \rightarrow -\infty: \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{0},$$

где $\mathbf{n}$ и $\boldsymbol{\tau}$ – орты нормали и касательной к свободной поверхности; v_x и v_z – горизонтальная и вертикальная компоненты скорости жидкости; $\mathbf{e}_z$ – орт оси Oz . На деформированной свободной поверхности учитывается капиллярное давление $P_\gamma = -\gamma \nabla \cdot \mathbf{n}$ и поверхностное давление, созданное электрическим полем $P_E = (\nabla \Phi)^2 / (8\pi)$. Символами Δ и ∇ обозначены оператор Лапласа и векторный оператор Гамильтона.

В связи с нелинейностью задачи для построения её аналитического решения выполнялась линеаризация по амплитуде волнового возмущения $\xi \sim \exp(ikx)$ с волновым числом k и переход к безразмерным переменным, в которых $\rho = g = \gamma = 1$. Кроме того, вводилась новая переменная, отвечающая за время $\tau = \omega t$.

Математическая формулировка линеаризованной задачи имеет вид

$$z > 0: \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0; \quad (1)$$

$$z < 0: \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + v \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right);$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + v \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right); \quad (2)$$

$$z = 0: \quad \varphi - E_0 \xi = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = v; \quad (4)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0; \quad (5)$$

$$-\rho \xi \left(1 - \frac{4a\omega^2}{g} \cos(2\omega t) \right) g + p -$$

$$- 2\rho v \frac{\partial v}{\partial z} - E_0 \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -\gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}; \quad (6)$$

$$z \rightarrow -\infty: \quad u \rightarrow 0; \quad v \rightarrow 0, \quad (7)$$

где $\varphi \equiv \varphi(x, z, t)$ – безразмерная поправка первого порядка малости к равновесному значению безразмерного электрического потенциала $\Phi_0 = -E_0 z$; $p \equiv p(x, z, t)$ – безразмерное возмущение безразмерного гидростатического давления $P_0 = -z$; u и v – горизонтальная и вертикальная компоненты скорости жидкости в первом приближении по амплитуде возмущения.

Материалы и методы

Коэффициент $\cos(2\tau)$, имеющийся в линейной относительно неизвестных системе соотношений (1)–(7), указывает на то, что мы имеем дело с линейной задачей с параметрическим возбуждением. В основе метода решения лежит теория Флоке

[14]. Согласно этой теории для линейных систем с параметрическим возбуждением установлен критерий пребывания в состоянии нейтральной устойчивости – промежуточном между состояниями с ограниченными по амплитуде движениями и состояниями с нарастающей амплитудой начального возмущения. Как показывает теория, в нейтральном по устойчивости состоянии все неизвестные функции периодически зависят от параметра τ . Период равен π в одном классе состояний нейтральной устойчивости, и вдвое больше – в другом. В состоянии нейтральной устойчивости эволюция волнового возмущения с волновым числом k описывается рядом Фурье [14]:

$$\xi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp(in\tau - ikx). \quad (8)$$

Другие неизвестные u, v, p, φ требуют учета зависимости коэффициентов разложения от вертикальной координаты z :

$$u = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_n(z) \exp(in\tau - ikx);$$

$$v = \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_n(z) \exp(in\tau - ikx); \quad (9)$$

$$p = \sum_{n=-\infty}^{\infty} G_n(z) \exp(in\tau - ikx);$$

$$\varphi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} H_n(z) \exp(in\tau - ikx).$$

Решение задачи

Подставляя (9) в (1) – (2) и учитывая условия (7), несложно определить вид функций от z , записанных в (9):

$$f_n(z) = A_n \exp(kz) + B_n \exp(Q_n z);$$

$$F_n(z) = i A_n \exp(kz) + \frac{ik}{Q_n} B_n \exp(Q_n z);$$

$$G_n(z) = \frac{\omega n}{k} A_n \exp(kz);$$

$$H_n(z) = R_n \exp(kz); \quad (10)$$

$$Q_n = \sqrt{k^2 + \frac{in\omega}{v}}.$$

Принимая во внимание затухание движения с глубиной, при расчете Q_n следует использовать значение квадратного корня с положительной действительной частью.

Подстановка (8) и (10) в граничные условия на свободной поверхности (3)–(6) приводит их к линейно однородной системе уравнений для определения постоянных A_n, B_n, G_n, H_n и c_n . Несложно исключить A_n, B_n, G_n, H_n и свести всё к однородной бесконечной системе линейных однородных уравнений относительно c_n :

$$M_n c_n - q(c_{n-2} + c_{n+2}) = 0; \quad (11)$$

$$M_n = \begin{pmatrix} \Omega^2 - n^2 + 4in\delta + 4\delta^2 - \\ -4\delta^{3/2}\sqrt{\delta + in} \end{pmatrix}; \quad (12)$$

$$\Omega^2 = \frac{k(1+k^2-kW)}{\omega^2}; \quad W = \frac{E_0^2}{4\pi\sqrt{\rho g \gamma}};$$

$$\delta = \frac{\nu k^2}{\omega}; \quad q = 2ak. \quad (13)$$

Во всех расчетах выбирается ветвь квадратного корня, на которой его значения имеют положительную действительную часть.

Безразмерный параметр δ характеризует вязкость жидкости. При $\delta = 0$ соотношение (13) переходит в уравнение

$$(\Omega^2 - n^2)c_n - q(c_{n-2} + c_{n+2}) = 0.$$

Можно показать, что это результат дискретизации уравнения Матье

$$\frac{d^2 \zeta}{d\tau^2} + (\Omega^2 - 2q \cos(2\tau))\zeta = 0, \quad (14)$$

если рассматривать его нейтрально устойчивое решение $\zeta \equiv \zeta(\tau)$ и, следовательно, представлять его рядом Фурье $\zeta = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp(in\tau)$.

Области неустойчивости решений уравнения (14) традиционно изобража-

ются на плоскости параметров (Ω^2, q) в виде непересекающихся клинообразных плоских фигур, которые при $q = 0$ вонзаются своими заострениями в точки оси Ω^2 : $\Omega^2 = 1; 2^2; 3^2; \dots$ [14]. По номеру клина выделяют первую, вторую, третью и другие области неустойчивости. Главной считается первая область, которая начинается в точке $(\Omega^2 = 1, q = 0)$. По сути, это точка минимума границы первой зоны неустойчивости. Безразмерный параметр $q = ak$ пропорционален амплитуде вертикальных вибраций. Получается, что при $\Omega^2 = 1$ даже исчезающе малая амплитуда a вибраций контейнера вызывает рост соответствующих возмущений и образование ряби Фарадея. Значение $\Omega^2 = 1$ называется условием главного параметрического резонанса [14].

При переходе к ненулевой вязкости минимум границы первой зоны приподнимается на малое значение $ka_* = q_* > 0$, которое и определяет пороговое значение амплитуды вертикальных осцилляций контейнера a_* , которую нужно превысить, чтобы обеспечить рост волнового возмущения с волновым числом k [14]. То же самое можно качественно сказать и обо всех остальных зонах [14]. Важно, что для них учет вязкости приподнимает минимум зоны гораздо выше, чем для первой зоны. Это означает, что на первую зону диссипация влияет в гораздо меньшей мере, поэтому, во-первых, именно её неустойчивые решения наблюдаются на практике и формируют рябь Фарадея, во-вторых, к ней в наибольшей степени применимо приближение малой вязкости. Малая вязкость незначительно изменяет форму первой неустойчивой зоны и также слабо изменяет положение её максимума [14].

В рамках модели идеальной жидкости сценарий образования ряби Фарадея

можно описать следующим образом [11]. На горизонтальной свободной поверхности жидкости уже ввиду теплового движения молекул постоянно появляются слабые искажения с амплитудой порядка нескольких ангстремов. Без ограничения общности можно представлять их в виде суперпозиции всевозможных малоамплитудных волновых движений с различными волновыми числами. Вибрация контейнера «раскачивает» амплитуды этих искажений. При этом наиболее чувствительными к гармонической раскачке контейнера $\sim a \cos(2\omega t)$ оказываются возмущения, волновое число которых удовлетворяет условию главного резонанса $\Omega^2 = 1$ или, расписывая подробно:

$$\sqrt{k(1+k^2-kW)} = \omega. \quad (15)$$

Левая часть (15) оказывается совпадающей с дисперсионным уравнением для частоты волновых движений ω_0 на поверхности идеальной поверхностно заряженной жидкости. В правой же части (15) находится половина частоты колебаний контейнера. Таким образом, колебания контейнера с круговой частотой 2ω раскачивают волновые искажения, обладающие собственной частотой $\omega_0 = \omega$. Для идеальной жидкости амплитуда колебаний контейнера a может быть сколь угодно малой, чтобы вызвать резонансную раскачку соответствующих условию резонанса волновых возмущений. Последние на финальной стадии роста образуют рябь Фарадея.

При учете вязкости нужно понять, как выглядит уравнение границы первой зоны неустойчивости, где находится её минимум, и насколько он приподнимается над уровнем $q = 0$ (на плоскости параметров (Ω^2, q)).

Для ответа на первый вопрос нужно проследить, как, отправляясь от системы (11), построить уравнение границ зон не-

устойчивости [14]. Система (11) распадается на две независимые подсистемы. Первая формируется при нечетных значениях n , а вторая – при $n = 0$ и четных n . Условия разрешимости первой системы задают на плоскости параметров (Ω^2, q) уравнения границ первой, третьей и всех следующих нечетных зон неустойчивости. Вторая система определяет границы всех остальных зон неустойчивости. Чтобы ряд (8) сходил, его коэффициенты должны стремиться к нулю при $|n| \rightarrow \infty$. Поэтому условия разрешимости обеих выше описанных систем записываются в виде стремления к нулю двух последовательностей определителей:

$$\begin{vmatrix} M_{-1} & -q \\ -q & M_1 \end{vmatrix}; \begin{vmatrix} M_{-3} & -q & 0 & 0 \\ -q & M_{-1} & -q & 0 \\ 0 & -q & M_1 & -q \\ 0 & 0 & -q & M_3 \end{vmatrix} \dots \rightarrow 0;$$

$$\begin{vmatrix} M_{-2} & -q & 0 \\ -q & M_0 & -q \\ 0 & -q & M_2 \end{vmatrix};$$

$$\begin{vmatrix} M_{-4} & -q & 0 & 0 & 0 \\ -q & M_{-2} & -q & 0 & 0 \\ 0 & -q & M_0 & -q & 0 \\ 0 & 0 & -q & M_2 & -q \\ 0 & 0 & 0 & -q & M_4 \end{vmatrix}; \dots \rightarrow 0.$$

Последовательное приравнивание к нулю определителей четного порядка приводит к бесконечной последовательности уравнений. Первое из них является приближенным уравнением границы первой зоны устойчивости на плоскости параметров (Ω^2, q) . Второе – задаёт уравнение уже двух линий: немного уточненного уравнения первой зоны и приближенного уравнения третьей. Третье уравнение описывает границы неустойчивости первой, третьей и пятой зон, далее – по индукции.

Аналогично работает система приравненных к нулю определителей нечетного порядка.

Интересуясь исключительно формой первой зоны неустойчивости и приближением малой вязкости, вполне разумно ограничиться наиболее простым приближением, в котором уравнение границы описывается соотношением

$$\begin{vmatrix} \Omega^2 - 1 + 4i\delta + 4\delta^2 - & -q \\ -4\delta^{3/2}\sqrt{\delta+i} & \\ & \Omega^2 - 1 - 4i\delta + \\ -q & +4\delta^2 - 4\delta^{3/2}\sqrt{\delta-i} \end{vmatrix} = 0. \quad (16)$$

Под приближением малой вязкости далее будет пониматься малость параметра

$$\delta = \frac{\nu k^2}{\omega} \ll 1. \quad (17)$$

Из (16) параметр q легко выражается, как функция Ω^2 и δ . Эта функция описывает уравнение границы первой зоны неустойчивости на плоскости параметров (Ω^2, q) при различных δ . Исследуя эту функцию на экстремум, легко найти положение минимума и его значение. В главном приближении по δ выражения получаются особенно простыми: $\Omega_* = 1 + 2\sqrt{2} \delta^{3/2}$; $q_* = 4 \delta$. Расписывая Ω и δ по формулам (13), получаем систему уравнений, связывающих частоту вибраций контейнера и возбуждаемое его осцилляциями волновое число в условиях главного параметрического резонанса:

$$\frac{k(1+k^2-kW)}{\omega^2} = 1 + 2\sqrt{2} \frac{\nu^{3/2} k^3}{\omega^{3/2}};$$

$$a_* k = 4 \frac{\nu k^2}{\omega}.$$

При выполнении условия (17), можно записать приближенное выражение для a_* и условие его применимости:

$$a_* \approx 4 \frac{\nu k}{\sqrt{k(1+k^2-kW)}};$$

$$\frac{\nu k^2}{\sqrt{k(1+k^2-kW)}} \ll 1.$$

В окончательном варианте имеет смысл перейти к размерным переменным:

$$a_* \approx \frac{4 \nu \alpha^2 k}{\sqrt{\alpha k(1+\alpha^2 k^2 - \alpha k W)}} \sqrt{\frac{\rho}{\alpha \gamma}}; \quad (18)$$

$$\frac{\nu \alpha^2 k^2}{\sqrt{1+\alpha^2 k^2 - \alpha k W}} \sqrt{\frac{\rho}{\alpha \gamma}} \ll 1, \quad (19)$$

где $\alpha = \sqrt{\gamma / (\rho g)}$ – капиллярная постоянная жидкости.

Соотношение (18) – приближенное аналитическое выражение для расчета порогового значения амплитуды вертикальных вибраций контейнера, ниже которого рябь Фарадея с характерным размером ячеек $d \approx \lambda / 2 = \pi / k$ не возникает. При оценке характерного размера ряби следует брать половину длины волны волнового искажения, поскольку рябь формируется стоячими волнами, а её горизонтальный масштаб определяется расстоянием между узлами (или пучностями).

Результаты и их обсуждение

Входящий в (18) и (19) безразмерный параметр W называется параметром Тонкса – Френкеля. Он пропорционален отношению электрических и капиллярных (лапласовских) сил на гребнях волновых искажений свободной поверхности [15]. Ещё в начале прошлого века было установлено, что при $W < 2$ капиллярные силы преобладают над электрическими и сдерживают разрушение свободной поверхности [15–17]. При $W > 2$ имеются волновые возмущения, на гребнях которых электрические силы преобладают. Тогда на заряженной поверхности жидкости (незави-

симо от наличия или отсутствия вибрации) развивается неустойчивость Тонкса – Френкеля (НТФ). На закритически заряженной поверхности жидкости (при $W > 2$) формируются конусообразные выступы – конусы Тейлора [18–20], с вершин которых избыточный заряд сбрасывается в виде маленьких сильно заряженных капелек. Таким образом, закритически заряженная поверхность разрушается.

Из (19) видно, что при $W = 2$ знаменатель выражения стремится к нулю, поэтому при околокритических в смысле НТФ значениях W условие (19) перестает выполняться. Но если вязкость жидкости мала, то это условие выполняется даже при весьма близких к $W = 2$ значениях параметра Тонкса – Френкеля. Так, для воды, для которой $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $\gamma = 72 \text{ дин/см}$ и $g = 981 \text{ м/с}^2$, $\nu = 0,01 \text{ Ст}$, даже при $W = 1,9$ левая часть условия (19) равна примерно $0,007 \ll 1$. При $W < 1,9$ результат оценки ещё меньше. Таким образом, для воды выведенная формула (18) справедлива практически вплоть до почти критических значений $W = 2$, выше которых развивается неустойчивость по отношению к избытку электрического заряда. Если рассчитать соответствующее значение напряженности электрического поля, перпендикулярного заряженной поверхности, то получится, что формула справедлива вплоть до полей с напряженностью $E_0 < 25 \text{ кВ/см}$. Это совсем немного меньше пробойных 30 кВ/см при нормальных условиях.

Формула (18) удобна тем, что из неё сразу видно, как поверхностный электрический заряд влияет на пороговое значение a_* амплитуды вибраций, вызывающих рябь Фарадея заданного масштаба $d \approx \lambda / 2 = \pi / k$. Поверхностная плотность заряда пропорциональна напряженности E_0 , через которую выражается параметр Тонкса – Френкеля W . Легко понять, что с ростом поверхностной плотности элек-

трического заряда увеличивается значение W , а с ним уменьшается знаменатель дроби в правой части (18). Это означает, что, увеличивая поверхностную плотность электрического заряда, можно в несколько раз (а то и на порядок) увеличить пороговое значение амплитуды вибраций контейнера, вызывающих рябь Фарадея. На практике это означает, что если жидкий слой находится в вибрационном поле, от которого невозможно избавиться, но требуется подавить образование ряби Фарадея и сопутствующих конвективных течений, то нужно просто электрически зарядить поверхность слоя. Электрический заряд на свободной поверхности жидкости стремится подавить циклические движения и при больших значениях поверхностной плотности заряда вызвать апериодическое нарастание амплитуды изначально малых искажений. Этот эффект противодействует развитию колебательной параметрической неустойчивости, вызываемой осцилляциями контейнера. В результате увеличение поверхностной плотности заряда оказывается фактором, подавляющим образование ячеек Фарадея.

Выводы

Процесс образования ряби Фарадея на горизонтальной поверхности жидкости, находящейся в вибрационном поле, достаточно чувствителен к наличию на этой поверхности электрического заряда. При увеличении поверхностной плотности заряда растёт пороговое значение амплитуды вибраций, ниже которой рябь не образуется. За счет роста поверхностной плотности заряда пороговое значение амплитуды вибраций для заданного масштаба ряби можно увеличить в несколько раз (даже на порядок) и тем самым предотвратить появление сопутствующих неустойчивости Фарадея внутренних конвекционных течений. Для маловязких

жидкостей пороговое значение амплитуды осцилляций оценивается по простой аналитической формуле и зависит от плотности, вязкости, поверхностного натяже-

ния жидкости, поверхностной плотности электрического заряда и от характерного масштаба ячеек Фарадея.

Список литературы

1. Faraday M. XVII. On a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces // Philosophical transactions of the Royal Society of London. 1831. No. 121. P. 299–340.
2. Pototsky A., Bestehorn M. Faraday instability of a two-layer liquid film with a free upper surface // Physical Review Fluids. 2016. Vol. 1, no. 2. P. 023901.
3. Tadrist L., Shim J. B., Gilet T., Schlagheck P. Faraday instability and subthreshold Faraday waves: surface waves emitted by walkers // Journal of Fluid Mechanics. 2018. Vol. 848. P. 906–945.
4. Liu F., Kang N., Li Y., Wu Q. Experimental investigation on the atomization of a spherical droplet induced by Faraday instability // Experimental Thermal and Fluid Science. 2019. Vol. 100. P. 311–318.
5. Ebo-Adou A. H., Tuckerman L. S., Shin S., Chergui, J., Juric D. Faraday instability on a sphere: numerical simulation // Journal of Fluid Mechanics. 2019. Vol. 870. P. 433–459.
6. Perlin M., Schultz W. W. Capillary effects on surface waves // Annual review of fluid mechanics. 2000. Vol. 32, no. 1. P. 241–274.
7. Chu X., Chang L., Jia B., Jian Y. Effect of the odd viscosity on faraday wave instability // Physics of Fluids. 2022. Vol. 34, no. 11. P. 11423.
8. Chu X., Jian Y. Electrostatically induced Faraday instability of thin film with spontaneous odd viscosity // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2023. Vol. 314. P. 105013.
9. Dinesh B., Livesay J., Ignatius I. B., Narayanan R. Pattern formation in Faraday instability—experimental validation of theoretical models // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2023. Vol. 381. No. 2245. P. 20220081.
10. Benjamin T. B., Ursell F. J. The stability of the plane free surface of a liquid in vertical periodic motion // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1954. Vol. 225, no. 1163. P. 505–515.
11. Kumar K. Linear theory of Faraday instability in viscous liquids // Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1996. Vol. 452, no. 1948. P. 1113–1126.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 т. Т. 6. Гидродинамика. М.: Физмат, 2001. 736 с.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 т. Т. 8: Электродинамика сплошных сред / под ред. Л. П. Питаевского. 4-е изд., стереотип. М.: Физмат, 2005. 656 с.
14. Mathews J., Walker R. L. Mathematical methods of physics // Mathematical methods of physics. New York: W. A. Benjamin, 1964. 475 p.
15. Френкель Я. И. К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1936. Т. 6, № 4. С. 347–350.
16. Tonks L. A theory of liquid surface rupture by a uniform electric field // Physical Review. 1935. Vol. 48, no. 6. P. 562.
17. Medvedev D. A., Kupershtokh A. L. Electric control of dielectric droplets and films // Physics of Fluids. 2021. Vol. 33, no. 12. P. 122103.
18. Taylor G. I., McEwan A. D. The stability of a horizontal fluid interface in a vertical electric field // Journal of Fluid Mechanics. 1965. Vol. 22, no. 1. P. 1–15.
19. Electrospinning super-assembly of ultrathin fibers from single-to multi-Taylor cone sites / X. Zhang, L. Xie, X. Wang [et al.] // Applied Materials Today. 2022. Vol. 26. P. 101272.
20. Fernández de La Mora J. The fluid dynamics of Taylor cones // Annu. Rev. Fluid Mech. 2007. Vol. 39. P. 217–243.

References

1. Faraday M. XVII. On a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1831, no. 121, pp. 299–340.
2. Pototsky A., Bestehorn M. Faraday instability of a two-layer liquid film with a free upper. *Physical Review Fluids*, 2016, vol. 1, no. 2, pp. 023901.
3. Tadrist L., Shim J. B., Gilet T., Schlagheck P. Faraday instability and subthreshold Faraday waves: surface waves emitted by walkers. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, vol. 848, pp. 906–945.
4. Liu F., Kang N., Li Y., Wu Q. Experimental investigation on the atomization of a spherical droplet induced by Faraday instability. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2019, vol. 100, pp. 311–318.
5. Ebo-Adou A. H., Tuckerman L. S., Shin S., Chergui J., Juric D. Faraday instability on a sphere: numerical simulation. *Journal of Fluid Mechanics*, 2019, vol. 870, pp. 433–459.
6. Perlin M., Schultz W. W. Capillary effects on surface waves. *Annual review of fluid mechanics*, 2000, vol. 32, no. 1, pp. 241–274.
7. Chu X., Chang L., Jia B., Jian Y. Effect of the odd viscosity on faraday wave instability. *Physics of Fluids*, 2022, vol. 34, no. 11, pp. 11423.
8. Chu X., Jian Y. Electrostatically induced Faraday instability of thin film with spontaneous odd viscosity. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2023, vol. 314, pp. 105013.
9. Dinesh B., Livesay J., Ignatius I. B., Narayanan R. Pattern formation in Faraday instability—experimental validation of theoretical models. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2023, vol. 381, no. 2245, pp. 20220081.
10. Benjamin T. B., Ursell F. J. The stability of the plane free surface of a liquid in vertical periodic motion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1954, vol. 225, no. 1163, pp. 505–515.
11. Kumar K. Linear theory of Faraday instability in viscous liquids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1996, vol. 452, no. 1948, pp. 1113–1126.
12. Landau L. D., Lifshitz E. M. Teoreticheskaya fizika. T. 6. Gidrodinamika [Theoretical Physics. Vol. 6. Hydrodynamics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 736 p.
13. Landau, L. D., Bell, J. S., Kearsley, M. J., Pitaevskii, L. P., Lifshitz, E. M., Sykes J. B. Teoreticheskaya fizika. T. 8. Elektrodinamika sploshnykh sred [Theoretical Physics. Vol. 6. Electrodynamics of continuous media]; ed. by L. P. Pitaevskii. 4th ed. Moscow, Fizmatlit Publ., 2005. 656 p.
14. Mathews J., Walker R. L. Mathematical methods of physic. *Mathematical methods of physics*. New York, W. A. Benjamin Publ., 1964. 475 p.
15. Frenkel Y. I. On Tonks' theory of fluid surface breakup by a constant electric field in a vacuum. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1936, vol. 6, no. 4, pp. 347–350.
16. Tonks L. A theory of liquid surface rupture by a uniform electric field. *Physical Review*, 1935, vol. 48, no. 6, pp. 562.
17. Medvedev D. A., Kupershtokh A. L. Electric control of dielectric droplets and films. *Physics of Fluids*, 2021, vol. 33, no. 12. P. 122103.
18. Taylor G. I., McEwan A. D. The stability of a horizontal fluid interface in a vertical electric field. *Journal of Fluid Mechanics*, 1965, vol. 22, no. 1, pp. 1–15.
19. Zhang X., Xie L., Wang X., eds. Electrospinning super-assembly of ultrathin fibers from single-to multi-Taylor cone sites. *Applied Materials Today*, 2022, vol. 26, pp. 101272.

20. Fernández de La Mora J. The fluid dynamics of Taylor cones. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2007. vol. 39, pp. 217–243.

Информация об авторе / Information about the Author

Белоножко Дмитрий Федорович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры микроэлектроники и общей физики, Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, г. Ярославль, Российская Федерация,
e-mail: belonozhko@mail.ru,
ORCID: 0009-0009-0356-7823,
Researcher ID: JCE-6889-2023

Dmitry F. Belonozhko, Doctor of Sciences (Physical and Mathematical), Professor of the Department of Microelectronics and General Physics, P. G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russian Federation,
e-mail: kuzko@mail.ru,
ORCID: 0009-0009-0356-7823,
Researcher ID: JCE-6889-2023

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.951

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-128-145>

Демпфирование колебательной системы с неполной герметизацией воздушной полости магнитной жидкостью

Е. В. Шельдешова¹, А. А. Чураев¹, Н. М. Игнатенко¹,
Ю. А. Неручев², П. А. Ряполов¹

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

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

✉ e-mail: blackberry__@mail.ru

Резюме

Цель. Исследовать демпфирование колебательной системы с неполной герметизацией воздушной полости магнитной жидкостью.

Методы. Исследование проводилось на экспериментальной установке, разработанной на основе известных методов и оборудования для магнитных измерений и изготовленной самостоятельно. В качестве источника магнитного поля использовался кольцевой неодимовый магнит (сплав NdFeB) размером 60x24x10 мм. Напряженность магнитного поля в центре магнита, измеренная с помощью миллитесламера ТПУ-01, составляет 220 кА/м. Для индикации осциллограмм использовалась катушка индуктивности, усилитель GVT-427B и цифровой осциллограф Gwinstek GDS-72072. Исследовались образцы магнитной жидкости на основе магнетита Fe₃O₄, стабилизированного олеиновой кислотой. Керосин использовался в качестве жидкости-носителя.

Результаты. Приведены результаты экспериментального исследования упругости и демпфирования колебательной системы с неполной герметизацией воздушной полости магнитожидкостной перемычкой. Уровень герметизации воздушной полости варьируется за счет процесса перекачки газа по капиллярам различного радиуса. Для объяснения полученных закономерностей предложена модельная теория в приближении вязкого течения газа по закону Пуазейля, а также привлекаются выводы известной теории распространения звука в молекулярной акустике и теории звукопроводов. На вид вибрационного течения газа по капиллярам механизм релаксации накладывает ограничение, учитывающее «пропускную» способность капилляров. Предложенная модель объясняет наличие максимума на зависимости коэффициента затухания от радиуса капилляра и его уменьшение при увеличении объема (высоты) газовой полости.

Заключение. Предложенная релаксационная теория вибрационного течения газа по капиллярам предсказывает аномально большие значения коэффициентов затухания и практически полное демпфирование колебательной системы с магнитожидкостным инерционным элементом. Использование полученных данных целесообразно при конструировании новых амортизаторов, поскольку магнитожидкостный демпфер с капиллярами способен погашать низкочастотные колебания.

Ключевые слова: магнитная жидкость; капилляры; неоднородное магнитное поле; частота колебаний; коэффициент затухания.

Финансирование: Публикация подготовлена в рамках реализации государственного задания (№ 0851-2020-0035).

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

Для цитирования: Демпфирование колебательной системы с неполной герметизацией воздушной полости магнитной жидкостью / Е. В. Шельдешова, А. А. Чураев, Н. М. Игнатенко, Ю. А. Неручев, П. А. Ряполов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 128–145. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-128-145>

Поступила в редакцию 17.07.2023

Подписана в печать 28.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Damping of an Oscillatory System with Incomplete Sealing of the Air Cavity by a Magnetic Fluid

Elena V. Shel'deshova¹ ✉, Alexander A. Churaev¹, Nikolay M. Ignatenko¹,
Yury A. Neruchev², Petr A. Ryapolov¹

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: inmkstu@bk.ru

Abstract

Purpose. Investigate the damping of an oscillatory system with incomplete sealing of the air cavity with a magnetic fluid.

Methods. The study was carried out on an experimental setup developed on the basis of known methods and equipment for magnetic measurements and manufactured independently. A ring neodymium magnet (NdFeB alloy) 60x24x10 mm in size was used as a magnetic field source. The magnetic field strength at the center of the magnet, measured with a TPU-01 millitesla meter, is 220 kA/m. An inductor, a GVT-427B amplifier, and a GwInstek GDS-72072 digital oscilloscope were used to display oscillograms. Samples of magnetic fluid based on Fe₃O₄ magnetite stabilized with oleic acid were studied. Kerosene was used as the carrier liquid.

Results. The results of an experimental study of the elasticity and damping of an oscillatory system with incomplete sealing of the air cavity by a magnetic fluid bridge are presented. The level of sealing of the air cavity varies due to the process of pumping gas through capillaries of various radii. To explain the regularities obtained, a model theory is proposed in the approximation of a viscous gas flow according to the Poiseuille law, and the conclusions of the well-known theory of sound propagation in molecular acoustics and the theory of sound ducts are also drawn. The relaxation mechanism imposes a restriction on the type of vibrational gas flow through the capillaries, which takes into account the "throughput" capacity of the capillaries. The proposed model explains the presence of a maximum in the dependence of the attenuation coefficient on the capillary radius and its decrease with an increase in the volume (height) of the gas cavity.

Conclusion. The proposed relaxation theory of vibrational gas flow through capillaries predicts anomalously large damping coefficients and almost complete damping of an oscillatory system with a magnetic fluid inertial element. The use of the data obtained is advisable in the design of new shock absorbers, since a magnetic fluid damper with capillaries is capable of damping low-frequency oscillations.

Keywords: magnetic fluid; capillaries; inhomogeneous magnetic field; oscillation frequency; damping coefficient.

Funding: The publication was prepared as part of the implementation of the state assignment (No. 0851-2020-0035).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Shel'deshova E. V., Churaev A. A., Ignatenko N. M., Neruchev Yu. A., Ryapolov P. A. Damping of an Oscillatory System with Incomplete Sealing of the air Cavity by a Magnetic Fluid. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 128–145. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-128-145>

Received 17.07.2023

Accepted 28.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Исследования физических свойств жидких намагничивающихся сред были начаты еще в XX в. с изучения магнитных и реологических свойств суспензий [1]. Практическое использование магнитореологических суспензий (MR – Fluids) основано на очень сильной зависимости вязкости от напряженности магнитного поля, благодаря чему магнитореологические суспензии нашли применение в тормозных устройствах [1–4]. Недостатком такого рода дисперсных систем является их неустойчивость, необратимое разделение магнитной и немагнитной фаз под действием силы тяжести или неоднородного магнитного поля.

Качественный скачок в создании устойчивых жидких магнитоуправляемых сред с высокой стабильностью структуры был достигнут в шестидесятые годы в результате создания магнитных жидкостей (МЖ). Они нашли применение в различных областях науки и техники: магнитожидкостные уплотнения, магнитоуправляемая смазка в узлах трения и опорах, сепараторы немагнитных материалов, очистители водной поверхности от нефтепродуктов, датчики угла наклона и ускорения, наполнители зазоров магнитных головок громкоговорителей.

Однако МЖ характеризуются относительно слабой зависимостью вязкости от магнитного поля [5; 6]. Между тем многие устройства, активным элементом которых является МЖ, нуждаются в демпфировании возможных колебаний. В этой связи представляет интерес идея дополнительного демпфирования колебательной системы благодаря неполной герметизации воздушной полости магнитожидкостной переключки (МЖ-переключка). При этом исследовательской базой могут служить МЖ-мембраны, описанные в [7–9]. С этой

целью в доннышко трубки поочередно вставляются капилляры различного радиуса, но одинаковой длины, что позволяет варьировать упругость газовой полости и затухание колебаний.

Применение капилляров позволяет воспользоваться известными выводами теории течения вязкого газа. Капилляры могут входить в состав конструкции устройств, использующих МЖ в качестве активного элемента. Получаемая информация имеет значение и для «твердотельных» колебательных систем.

В настоящей статье приведены результаты экспериментального исследования упругости и демпфирования колебательной системы с неполной герметизацией воздушной полости МЖ-переключки. Уровень герметизации воздушной полости варьируется за счет процесса перекачки газа по капиллярам различного радиуса. Для объяснения полученных закономерностей предложена модельная теория в приближении вязкого течения газа по закону Пуазейля, а также привлекаются выводы известной теории распространения звука в молекулярной акустике и теории звукопроводов.

Материалы и методы

Колебательная система с сосредоточенными параметрами

Наличие массивной МЖ-переключки и возвращающей силы, обусловленной пондеромоторным воздействием на МЖ неоднородного магнитного поля кольцевого магнита, а также упругости частично герметизированной воздушной полости позволяет судить о присутствии в рассматриваемой ситуации основных признаков колебательной системы с сосредоточенными параметрами. Запишем дифференциальное уравнение колебательного движения в стандартном виде:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + 2\beta \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{k}{m_f} \xi = 0, \quad (1)$$

где ξ – смещение центра масс переключки; β – коэффициент затухания колебаний; k – коэффициент упругости; m_f – масса МЖ-переключки.

Коэффициент упругости k представляет собой сумму:

$$k = k_p + k_\sigma + k_g^*, \quad (2)$$

где k_p – коэффициент пондеромоторной упругости, обусловленный взаимодействием МЖ-переключки с магнитным полем; k_σ – коэффициент упругости за счет поверхностного натяжения МЖ; k_g^* – коэффициент упругости газовой полости, зависимый от «пропускной» способности газа по капилляру.

Герметизация воздушной полости под переключкой придает ей «обычную» упругость газового типа с коэффициентом упругости k_g . Коэффициент упругости газовой полости получен в [10]. Если изолируемая газовая камера является частью цилиндрической трубки высотой h_0 , то

$$k_g = \frac{\gamma \pi d^2 P_0}{4h_0}, \quad (3)$$

где P_0 – давление газа в полости в отсутствие колебаний; γ – коэффициент Пуассона для газа (для воздуха $\gamma = 1,4$); d – диаметр трубки.

Коэффициент $k_g^* \leq k_g$ из-за утечки газа по капилляру.

Формула для коэффициента упругости, обусловленного поверхностным натяжением, известна [9]:

$$k_\sigma = 16\pi\sigma,$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения МЖ. Отношение $k_\sigma / k_g \ll 1$, что позволяет не учитывать в дальнейшем этот параметр.

Выражение для коэффициента пондеромоторной упругости k_p столбика МЖ в сильном магнитном поле получено в [11; 12], а для переключки – в приближенной модели в [7–9]. Существенно то, что значение k_p не зависит от частоты колебаний. Для МЖ-переключки k_p можно определить экспериментально, измерив частоту колебаний системы с переключкой, удерживаемой силами магнитной левитации, ω_0 и рассчитывая этот параметр по формуле

$$k_p = m_f \omega_0^2. \quad (4)$$

Общее решение уравнения (1) имеет известный вид

$$\xi = \xi_0 e^{-\beta t} \cos(\omega t + \psi),$$

где ξ_0 , ψ – начальные значения амплитуды и фазы колебания; β – коэффициент затухания колебаний.

Если МЖ-переключка находится только под воздействием пондеромоторной силы, то частота колебаний ω выражается как

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \beta_0^2}, \quad (5)$$

где $\omega_0^2 \equiv k_p / m_f$; β_0 – коэффициент затухания в колебательной системе без присоединенной полости.

Если же в колебательную систему входит неполостью герметизированная воздушная полость с коэффициентом упругости k_g^* , то

$$\omega = \sqrt{\omega_1^2 - \beta_1^2}, \quad (6)$$

где $\omega_1^2 = (k_p + k_g^*) / m_f$; β_1 – коэффициент затухания в колебательной системе с присоединенной полостью.

«Равновесный» процесс колебательного течения газа по капилляру

Считая газ, протекающий по капилляру несжимаемым (скорость его лами-

нарного течения значительно меньше скорости звука), воспользуемся известной формулой Пуазейля:

$$\frac{\Delta V^e}{\Delta t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8l\eta_g}, \quad (7)$$

где ΔV^e – количество воздуха, прошедшего через капилляр при равновесном процессе за время Δt ; r – радиус капилляра ($r \ll d/2$); l – длина капилляра; η_g – вязкость воздуха; ΔP – перепад давления на концах капилляра. В данном случае и далее под термином «равновесное» понимается модель ламинарного течения газа слоями без перемешивания с параболическим распределением скорости по сечению капилляра (закон Пуазейля).

Для анализа используемых формул и их применения в обсуждении полученных экспериментальных данных необходимо ввести разъяснения по поводу термина «капиллярная трубка» или «капилляр». В работе [13] показано, что для капиллярных трубок колебательное течение вязкой среды подчиняется закону Пуазейля. Критерием является неравенство $r < 2\sqrt{2\eta_g / \omega\rho_g}$, которое в нашем случае выполняется и для «узких», и для «широких» капилляров. В трубках «большого» радиуса это условие может не выполняться. Течение вязкой среды в них приобретает характер поршневого вида, когда движение частиц сосредоточено в узкой пристеночной области (модель Гельмгольца). Именно это обстоятельство позволяет использовать формулу (7) и все последующие выражения в предположении «равновесного» течения воздуха по капилляру.

Пусть давление в газовой полости изменяется по гармоническому закону $\Delta p = \Delta p_0 \cdot \cos \omega t$. Переменное давление Δp накладывается на постоянное внешнее

давление P_0 , причем $\Delta p_0 \ll P_0$. Тогда амплитудное значение равновесных колебаний объема

$$\delta V_0^e = \frac{\pi r^4 \Delta p_0}{8l\eta_g \omega}. \quad (8)$$

Приращение объема газовой полости V_0 при смещении МЖ-перемычки за счет сжатия и утечки газа через капилляр

$$\Delta V_0 = -\frac{V_0}{\gamma P_0} \Delta p_0 - \frac{\pi r^4}{8l\eta_g \omega} \Delta p_0. \quad (9)$$

Поскольку

$$\Delta V_0 = S \xi_0,$$

где S – площадь поперечного сечения трубки; ξ_0 – амплитуда смещения перемычки, то

$$S^2 \xi_0 = -\left(\frac{V_0}{\gamma P_0} + \frac{\pi r^4}{8l\eta_g \omega} \right) \Delta F_0, \quad (10)$$

где ΔF_0 – амплитуда силы, придавливающей полость.

Из (10) следует выражение, аналогичное закону Гука:

$$\Delta F_0 = -\left(\frac{V_0}{\gamma P_0} + \frac{\pi r^4}{8l\eta_g \omega} \right)^{-1} \cdot S^2 \xi_0, \quad (11)$$

Если газовая полость имеет форму цилиндрической трубки, то (11) можно представить в виде

$$\Delta F_0 = -\left(\frac{\pi d^2 h_0}{4\gamma P_0} + \frac{\pi r^4}{8l\eta_g \omega} \right)^{-1} S^2 \xi_0$$

или

$$\Delta F_0 = -\frac{\gamma \pi d^2 P_0}{4h_0} \left(1 + \frac{\gamma P_0 r^4}{2d^2 h_0 l \eta_g \omega} \right)^{-1} \cdot \xi_0. \quad (12)$$

Равновесное значение коэффициента газовой упругости системы с капилляром k_g^e получим из выражения

$$k_g^e = \frac{\gamma \pi d^2 P_0}{4 h_0} \left(1 + \frac{\gamma P_0 r^4}{2 d^2 h_0 l \eta_g \omega} \right)^{-1}, \quad (13)$$

или с учетом (4)

$$k_g^e = k_g \left(1 + \frac{\gamma P_0 r^4}{2 d^2 h_0 l \eta_g \omega} \right)^{-1}. \quad (14)$$

Коэффициент «равновесной» упругости k_g^e в предлагаемой приближенной теории заменяет параметр k_g^* , априорно включенный в выражение (2).

Если зафиксировать частоту ω , то для «широкого» капилляра

$$\frac{\gamma P_0 r^4}{2 l \eta_g d^2 h_0 \omega} \gg 1, \\ \Delta F_0 = -k_g^e \xi_0 = -k_g \frac{2 \eta_g l d^2 h_0 \omega \xi_0}{\gamma P_0 r^4}, \quad (15)$$

для «узкого» капилляра

$$\frac{\gamma P_0 r^4}{2 l \eta_g d^2 h_0 \omega} \ll 1, \\ \Delta F_0 = -k_g^e \xi_0 = -k_g \left(1 - \frac{\gamma P_0 r^4}{2 d^2 h_0 l \eta_g \omega} \right) \xi_0. \quad (16)$$

В первом и во втором предельном случае соответственно $k_g^e = 0$ и $k_g^e = k_g$.

Пренебрегая в (6) коэффициентом затухания и учитывая переход к принятому приближению $k_g^* \rightarrow k_g^e$, запишем

$$\omega_1^2 - \omega_0^2 = \frac{k_g}{m_f} \left[1 + \frac{\gamma P_0 r^4}{2 l \eta_g d^2 h_0 \omega_1} \right]^{-1}. \quad (17)$$

Учитывая формулу (15), запишем выражение для колебательной системы с «широким» капилляром:

$$\omega_1^2 - \omega_0^2 = \frac{k_g}{m_f} \cdot \frac{2 l \eta_g d^2 h_0 \omega_1}{\gamma P_0 r^4}, \quad (18)$$

откуда следует квадратное уравнение для нахождения параметра ω_1 :

$$\omega_1^2 - \frac{2 k_g l \eta_g d^2 h_0}{m_f \gamma P_0 r^4} \cdot \omega_1 - \omega_0^2 = 0. \quad (19)$$

Рассматривая r в качестве неизвестного члена в уравнении (18), после несложных преобразований находим

$$r = \left[\left(\frac{k_g}{m_f (\omega_1^2 - \omega_0^2)} - 1 \right) \frac{2 l \eta_g d^2 h_0 \omega_1}{\gamma P_0} \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (20)$$

С учетом (3) и (15) выпишем выражение для силы реакции:

$$\Delta F_0 = -\frac{\pi d^4 l \eta_g \omega \xi_0}{2 r^4}. \quad (21)$$

Для силы, действующей на единицу массы МЖ-перемычки, получим

$$\Delta F / m_f = -\frac{\pi d^4 l \eta_g}{2 m_f r^4} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t}. \quad (22)$$

Из формулы (20) следует, что для «узких» капилляров приращение силы на единицу массы составляет

$$\delta F / m_f = \left(-\frac{\pi \gamma^2 P_0^2 r^4}{8 m_f h_0^2 l \eta_g \omega} \right) \cdot \xi_0,$$

или

$$\delta F / m_f = \left(-\frac{\pi \gamma^2 P_0^2 r^4}{8 m_f h_0^2 l \eta_g \omega^2} \right) \cdot \omega \xi_0. \quad (23)$$

«Равновесный» и «динамический» коэффициенты затухания колебаний

Из выражения (22) следует формула для коэффициента затухания, обусловленного «равновесной» перекачкой газа через капилляр, в используемой терминологии – через «широкий» капилляр:

$$\beta_p^e = \frac{\pi d^4 l \eta_g}{4 m_f r^4}. \quad (24)$$

Как мы увидим в дальнейшем, значение «равновесного» коэффициента затухания

хания колебаний β_p^e соизмеримо по порядку с коэффициентом затухания при отсутствии в трубке доньшка.

Вместе с тем формула (24) приводит к абсурдному выводу, что при $r \rightarrow 0$ $\beta_p^e \rightarrow \infty$.

Чтобы получить выражение для «неравновесного» коэффициента затухания, обусловленного потерями энергии при перекачке газа через капилляр «с запаздыванием», необходимо в выражении (24), как принято в теории акустической релаксации [14; 15], от статической вязкости η_g перейти к динамической вязкости η_{din} :

$$\eta_{din} = \frac{\eta_g}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (25)$$

где τ представляет время релаксационного процесса.

«Динамический» коэффициент затухания колебательной системы выражается формулой

$$\beta_p = \frac{\pi d^4 l}{4 m_f r^4} \cdot \frac{\eta_g}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (26)$$

В рамках модельной теории примем, что время установления равновесного значения скорости течения газа τ соизмеримо со временем прохождения через капилляр порции газа V_0 . Это время Δt может быть получено из формулы Пуазейля (7), в которой произведена замена $\Delta V^e \rightarrow V_0$ и введен численный коэффициент ψ :

$$\tau = \frac{2 \psi l \eta_g d^2 h_0}{r^4 \gamma P_0}. \quad (27)$$

Значение численного коэффициента ψ устанавливается путем подбора для соответствия экспериментальным данным.

В развернутом виде формула (26) принимает вид

$$\beta_p = \frac{\pi d^4 l}{4 m_f r^4} \cdot \frac{\eta_g}{1 + \omega^2 \left(\frac{2 \psi l \eta_g d^2 h_0}{r^4 \gamma P_0} \right)^2}. \quad (28)$$

Выражение (28), как функция от r , обладает экстремумом. Для получения значения r_{ex} введем обозначение $\kappa = \tau / r^4$,

где $\kappa \equiv \frac{2 \psi l \eta_g d^2 h_0}{\gamma P_0}$, тогда (28) принимает

вид

$$\beta_p = \frac{\pi d^4 l}{4 m_f} \cdot \frac{\eta_g}{(r^4 + \omega^2 \kappa^2 / r^4)}. \quad (29)$$

Выполняя стандартные процедуры при нахождении экстремума от выражения в скобках формулы (29) при фиксированном значении ω , получим

$$r_{ex} = \sqrt[4]{\omega \kappa}, \quad (30)$$

в развернутом виде

$$r_{ex} = \sqrt[4]{\frac{2 \psi l \eta_g h_0 d^2 \omega}{\gamma P_0}}. \quad (31)$$

По формулам (31) и (28) можно рассчитать максимальное значение коэффициента затухания колебательной системы с капиллярами:

$$\beta_{p_{max}}^e = \frac{\pi d^4 l \eta_g}{4 m_f r_{ex}^4}. \quad (32)$$

Из (29) можно получить формулу для «узкого» капилляра:

$$\beta_p = \frac{\pi d^4 l}{4 m_f} \cdot \frac{\eta_g}{\omega^2 \kappa^2 / r^4}. \quad (33)$$

После подстановки в (33) выражения для κ получим формулу для расчета коэффициента затухания:

$$\beta_p = \frac{\pi \gamma^2 P_0^2 r^4}{16 m_f \eta_g h_0^2 l \psi^2 \omega^2}. \quad (34)$$

Таким образом, в отличие от равновесной модели из релаксационной теории следует, что при $r \rightarrow 0$ $\beta_p \rightarrow 0$.

Из формулы (28) процесс отклонения статической вязкости от динамической вязкости начинается на частоте колебаний, при которой в формуле (28) $\omega^2 \tau^2 = 1$. Называя эту частоту «критической» и обозначая v_{cr} , можно записать

$$v_{cr} = \frac{r^4 \gamma P_0}{4\pi \psi l \eta_g d^2 h_0}. \quad (35)$$

Методика измерений и физико-химические свойства исследуемого образца

Блок-схема экспериментальной установки показана на рисунке 1. Порция магнитной жидкости 1 объемом 1,5 см³ (массой $m_f = 0,00187$ кг), внесенная при помощи медицинского шприца в стеклянную трубку 2 в область максимального магнитного поля кольцевого магнита 3, перекрывает сечение трубки диаметром 12 мм (МЖ-перемычка).

В исследовании использовался неодимовый кольцевой магнит (сплав NdFeB) размером 60×24×10 мм. Напряженность магнитного поля в центре магнита, измеренная с помощью миллитесламера ТПУ-01 с погрешностью 2,5%, составляет 220 кА/м.

В процессе измерений реализуются три варианта функционирования установки: 1-й вариант использует МЖ-перемычку, подвешенную за счет магнитной левитации (опыт «без дна»); 2-й вариант, когда МЖ-перемычка изолирует воздушную полость, образованную вставленной снизу пробочкой (опыт «с дном»); 3-й вариант, при котором в доньшко трубки вставлена пробочка с капилляром. Таким образом, нижнее основание трубки

либо остается открытым, либо закрывается пробочкой 4 с капилляром 5 или без него.

Между нижней свободной поверхностью МЖ и пробочкой образуется объем воздуха, степень герметизации которого находится в зависимости от линейных размеров капилляра и оказывается максимальной при его перекрытии. Высота изолированной полости и полости «с неполной герметизацией» в трубке устанавливается на трех фиксированных уровнях h_0 : 20, 30 и 40 мм.

Для возбуждения колебаний МЖ-перемычки используется резиновая пробочка с отверстием 6, которая вставляется в верхний торец трубки. Между пробочкой и свободной поверхностью жидкости имеется воздушная полость. Выдергивание пробочки с перекрытым отверстием из трубки обуславливает скачок давления в газовой полости. В процессе измерений разрыв перемычки не допускается.

Для индикации осциллограмм используется катушка индуктивности 7, а также усилитель GVT-427B 8 и цифровой осциллограф GwInstek GDS-72072 9. Катушка индуктивности имеет 1900 витков, намотанных медным проводом диаметром 0,071 мм на каркасе из оргстекла. Каркас жестко вставлен в отверстие кольцевого магнита, но между ним и поверхностью трубки имеется узкий зазор, который позволяет перемещать магнит и МЖ-перемычку для установки нужного положения. Функциональные возможности осциллографа по определению частоты колебаний допускают два знака после запятой в диапазоне частот ≤ 100 Гц. Коэффициенты затухания колебательной системы β получены с использованием огибающих кривых осциллограмм – линий тренда.

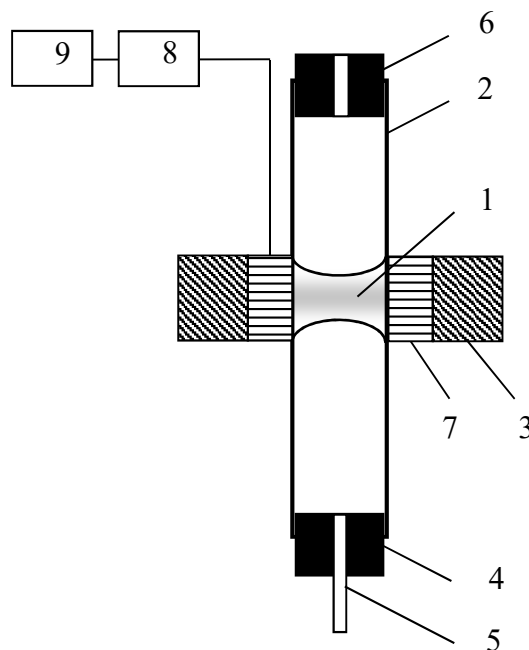


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – магнитная жидкость; 2 – трубка из оргстекла; 3 – кольцевой магнит; 4 – пробочка с капилляром; 5 – капилляр; 6 – резиновая пробочка с отверстием для возбуждения колебаний; 7 – катушка индуктивности; 8 – усилитель GVT-427B; 9 – осциллограф GwInstek GDS-72072

Fig. 1. Block diagram of the experimental setup: 1 – magnetic fluid; 2 – plexiglass tube; 3 – ring magnet; 4 – capillary plug; 5 – capillary; 6 – rubber plug with a hole for excitation of vibrations; 7 – inductor; 8 – GVT-427B amplifier; 9 – GwInstek GDS-72072 oscilloscope

Измерение радиуса капилляров выполнено на цифровом голографическом микроскопе Lyncee tec R2100, который с приложенным объективом LEICA 10x обеспечивает латеральное разрешение 0,8 мкм.

В работе исследовался образец МЖ на основе высокодисперсного магнетита Fe_3O_4 , стабилизированного поверхностно-активным веществом – олеиновой кислотой $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. В качестве дисперсионной среды (жидкостеносителя) использовался авиационный керосин ТС-1. Образец МЖ синтезирован в Проблемной научно-исследовательской лаборатории прикладной феррогидродинамики Ивановского государственного энергетического университета. Плотность исследуемого образца $\rho = 1245 \text{ кг/м}^3$.

Кривая намагничивания МЖ получена в лаборатории наномасштабной акустики ЮЗГУ на основе баллистического

метода. По полученным данным рассчитана намагниченность насыщения $M_s = 39,5 \text{ кА/м}$. Сдвиговая вязкость η измерена на вискозиметре Brookfield DV2T; её значение составляет $34,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при скорости сдвига $79,200 \text{ 1/с}$.

Массив экспериментальных данных получен в интервале температур $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. При анализе осциллограмм, фиксируемых в измерительном блоке, применяется программа, разработанная в среде NI LabVIEW.

С использованием технологии печати на 3D-принтере Picaso 3D Designer и лазерного раскроя материала на комплексе Raylogic 11G 1290 были изготовлены каркас катушки индуктивности, держатели трубки, а также другие конструкционные элементы, что позволило снизить потери упругой энергии и улучшить помехозащищенность экспериментальной установки.

Результаты и их обсуждение

Частота колебаний

Наблюдаемые осциллограммы колебаний МЖ-перемычки в трубке без доннышка, с доннышком и с капилляром имеют типичный вид затухающих колебаний системы с сосредоточенными параметрами. Следует отметить достаточно высокую степень воспроизводимости результатов эксперимента: при одной и той же заправке трубки жидкостью каждое последующее из 12 выдергиваний пробочки возбуждает колебания, частота которых и

коэффициент затухания отличаются соответственно на $\leq 0,1\%$ и $\leq 1\%$.

Частота колебаний и коэффициент затухания в опытах «без доннышка» до начала и по окончании измерений оказались в том же соотношении.

В таблице 1 приведена частота колебаний ν , измеренная в опытах «с дном» и в опытах «без дна», а также с применением капилляров № 1–5. В таблице 1 приведены также соответствующие значения коэффициента затухания.

Таблица 1. Значения экспериментальных данных

Table 1. Values of experimental data

h_0 , мм		Без дна	С дном	С капилляром				
				№ 1 ($r = 0,1585$ мм)	№ 2 ($r = 0,1735$ мм)	№ 3 ($r = 0,3$ мм)	№ 4 ($r = 0,807$ мм)	№ 5 ($r = 1,425$ мм)
20	β , с ⁻¹	27	45	49	49	71	48	31
	ν , Гц	55,0	112	112	113	115	47,6	52,0
30	β , с ⁻¹	27	48	52	52	70	54	32
	ν , Гц	55,0	99	99	99	103	47,2	51,6
40	β , с ⁻¹	28	47	50	50	65	51	31
	ν , Гц	55,3	92,2	92,2	92,4	93,7	47,8	51,9

Обращает на себя внимание то, что при всех значениях h_0 наблюдается резкий спад частоты колебаний с переходом от «узких» капилляров № 1–3 к «широким» капиллярам № 4–5, а также совпадение частоты колебаний установки «с дном» и установки с капилляром № 1. Последнее может объясняться тем обстоятельством, что наличие капилляра № 1 «практически» не нарушает герметизацию воздушной полости МЖ-перемычкой. Этот вывод согласуется с теорией прохождения звуковой волны через границу соединения труб различного радиуса. Так, в [16] приводится выражение для отношения потока энергии из трубки с большей площадью сечения S_1 в трубку с меньшей площадью S_2 (в нашем случае – капилляр), величина которого D :

$$D = 1 - \left(\frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2} \right)^2 \approx 4S_2 / S_1 = 4(d_2 / d)^2,$$

где d_2 – диаметр капилляра, т. е. составляет очень малую величину.

По формуле (20) для полости с $h_0 = 2$ см получен массив расчетных значений r в диапазоне частоты 55–112 Гц с шагом 2 Гц (в окрестности частоты 55 Гц – шаг 1 Гц). При этом значение ω_0 определяется из опыта «без дна» в пренебрежении коэффициентом затухания. Рассматривая этот массив данных как набор частот, соответствующих определенному значению радиуса капилляра, можно перейти к графическому представлению зависимости $\nu(r)$, показанному на рисунке 2. Кубиками нанесены расчетные результаты, при этом

последовательность расчетных частот аппроксимируется плавной тонкой линией. Пунктирной линией показана частота колебаний при открытой трубке (опыт «без

дна»), штрихпунктирной линией – частота колебаний при закрытой трубке (опыт «с дном»).

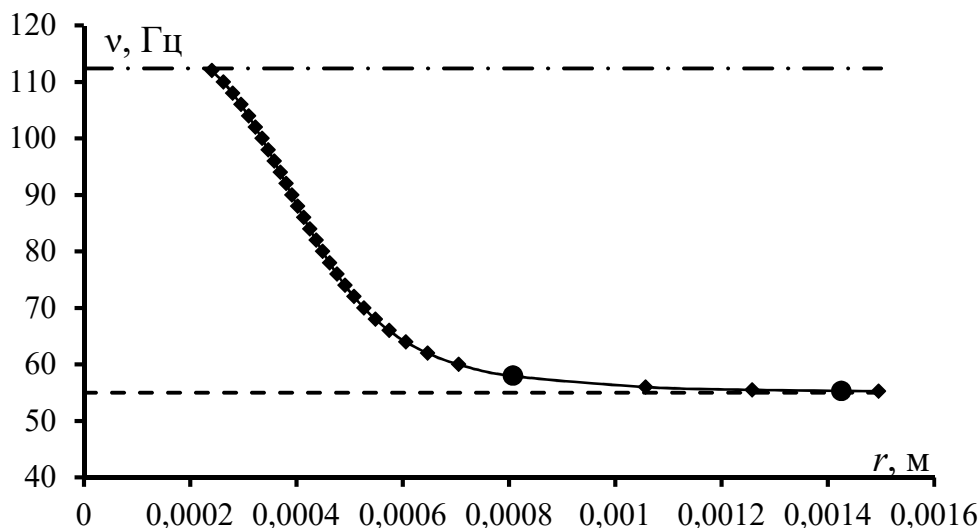


Рис. 2. График зависимости частоты колебаний от радиуса капилляра для полости $h_0 = 2$ см, полученный на базе массива расчетных данных по формуле (20). Черными кружками показаны решения квадратного уравнения (19)

Fig. 2. Graph of the dependence of the oscillation frequency on the capillary radius for the cavity $h_0 = 2$ cm, obtained on the basis of an array of calculated data according to the formula (20). Black circles show solutions of the quadratic equation (19)

Ход расчетной зависимости $\nu(r)$, показанный на рисунке 2, в соответствии с данными таблицы 1, характеризуется резким спадом частоты с переходом от «узких» капилляров к «широким» капиллярам, а в ее нижней части имеет тенденцию приближения к пунктирной линии, представляющей частоту колебаний при открытой трубке. Решения квадратного уравнения (19) (из двух решений сохраняем только решение с положительным знаком), обозначенные черными кружками, как и должно быть, принадлежат аппроксимирующей тонкой линии.

Резкое снижение частоты колебаний свидетельствует о сильном уменьшении упругости газовой полости с переходом от «узких» капилляров к «широким» капиллярам.

Коэффициент затухания

Диссипация упругой энергии в рассматриваемой колебательной системе с инерционным элементом в виде столбика МЖ в трубке в основном вызвана одновременным действием трех физических механизмов:

1. Потери энергии при колебаниях мембраны, состоящей из вязкой магнитной жидкости.
2. Излучение энергии упругих колебаний в элементы конструкции и окружающую среду.
3. Потери энергии на перекачку газа через капилляр.

Потери энергии, связанные с колебаниями МЖ-перемычки как мембраны и излучением упругой энергии, могут быть оценены из опыта для колебаний по значению коэффициента затухания на частоте ≈ 55 Гц при открытой полости (опыт «без

дна»), а также на частоте ≈ 100 Гц по значению коэффициента затухания при закрытой полости (опыт «с дном»).

В процесс диссипации энергии вносит вклад и механизм излучения электромагнитной энергии (за счет которого происходит фиксация колебаний индукционным датчиком), однако его вклад составляет небольшую часть общих потерь.

Можно полагать, что вклад механизма излучения упругой энергии при минимальных конструктивных изменениях в процессе измерений остается постоянным [17–19].

Коэффициент затухания, обусловленный всеми видами потерь, кроме третьего,

обозначим β_s . Результирующий коэффициент затухания представим как сумму:

$$\beta = \beta_s + \beta_p, \quad (36)$$

причем в качестве β_s для «узких» капилляров, практически герметизирующих воздушную полость, будем брать коэффициент затухания колебательной системы «с дном», а для «широких» капилляров, которые почти полностью снимают герметизацию полости, будем брать коэффициент затухания колебательной системы «без дна».

По формуле (27) рассчитывается время релаксации τ , представленное в таблице 2.

Таблица 2. Время релаксации τ , с

Table 2. Relaxation time τ , s

r капилляра, м	h_0 , м		
	0,02	0,03	0,04
0,0001585	0,088	0,132	0,176
0,0001735	0,061	0,092	0,123
0,0003	0,007	0,010	0,014
0,000807	0,00013	0,00020	0,00026
0,001425	0,00001	0,00002	0,00003

Для «узких» капилляров время релаксации относительно велико, для «широких» – относительно мало, что физически представляется очевидным. «Ожидаемой» является также тенденция увеличения τ по мере возрастания h_0 .

На рисунке 3 крестиками показаны экспериментальные данные для коэффициента затухания системы с газовой полостью $h_0 = 2$ см и капиллярами № 1–5 в очередности возрастания r вдоль оси абсцисс. Пунктирной линией представлен коэффициент затухания при открытой трубке (опыт «без дна»), штрихпунктирной линией – коэффициент затухания при закрытой трубке (опыт «с дном»). Для воздушной полости с $h_0 = 2$ см, $h_0 = 3$ см и

$h_0 = 4$ см, а также для установок с открытой и закрытой трубкой, численные значения для коэффициента затухания приведены в таблице 1. Зависимость $\beta(r)$ для воздушных полостей с $h_0 = 3$ см, $h_0 = 4$ см характеризуются качественно сходной зависимостью с воздушной полостью $h_0 = 2$ см. При этом максимальное значение β приходится на капилляр с радиусом 0,3 мм.

Кривые 1, 2 и 3 на рисунке 3 являются результатом релаксационной теории. Получение их основано на использовании выражения (28) и учета взаимосвязи параметров ν и r , примененной ранее для построения графика на рисунке 2.

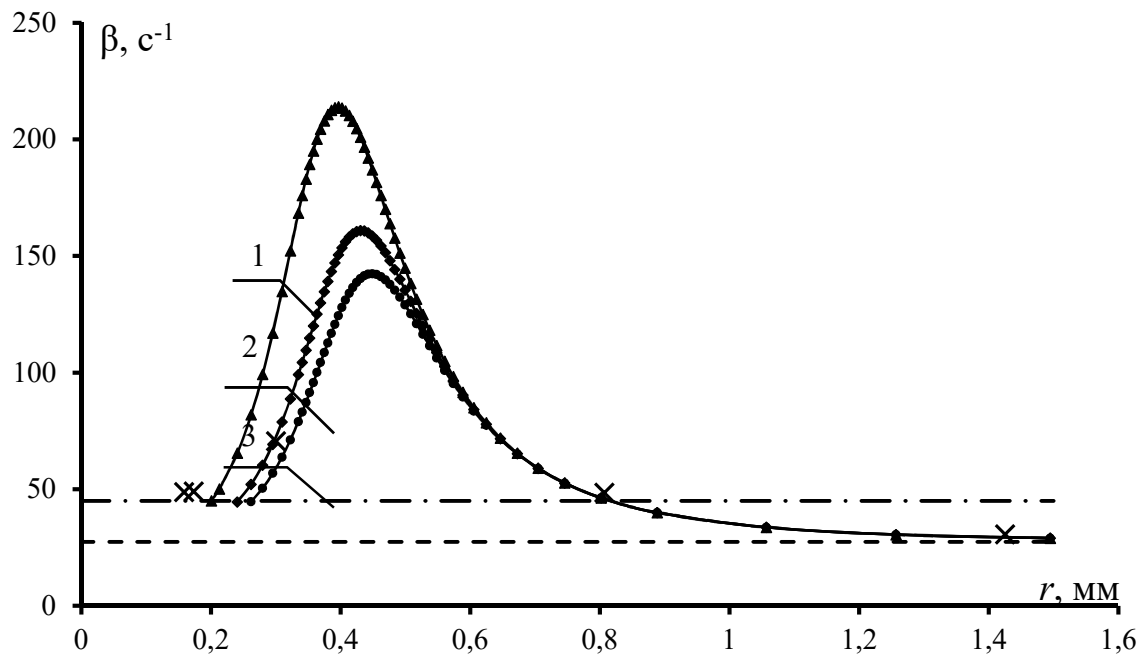


Рис. 3. Зависимость коэффициента затухания от радиуса капилляра для газовой полости $h_0 = 2$ см. Крестиками показаны экспериментальные данные. Пунктирной линией представлен коэффициент затухания на установке «без дна», штрихпунктирной линией – коэффициент затухания на установке «с дном»

Fig. 3. Dependence of the attenuation coefficient on the capillary radius for the gas cavity $h_0 = 2$ cm. The crosses show experimental data. The dotted line represents the attenuation coefficient on the installation "without a bottom", the dashed line represents the attenuation coefficient on the installation "with a bottom"

Представленные зависимости $\beta(r)$ различаются по численному значению ψ . Так, кривая 1 – для $\psi = 1$, кривая 2 – для $\psi = 1,5$, кривая 3 – для $\psi = 1,8$. Кривая 2 проходит через 3 крестика (экспериментальные значения β), что позволяет предпочесть в качестве реперного значения $\psi = 1,5$.

Все кривые $\beta(r)$ имеют максимумы.

Процесс отклонения статической вязкости от динамической вязкости начинается на «критической» частоте колебаний, определяемой по формуле (35). Рассчитанные значения ν_{cr} представлены в таблице 3.

Таблица 3. Критическое значение частоты ν_{cr} , Гц

Table 3. Critical frequency value ν_{cr} , Hz

r капилляра, м	h_0 , м		
	0,02	0,03	0,04
0,0001585	1,8	1,2	0,9
0,0001735	2,6	1,7	1,3
0,0003	23	16	12
0,000807	1220	811	608
0.001425	11820	7880	5910

Релаксационное запаздывание для «узких» капилляров начинается уже в области инфразвуковых частот, в то время как для «широких» капилляров эта область находится в килогерцовом диапазоне частот, т. е. за пределами исследуемого диапазона частот. Выражение (23) позволяет записать формулу для дополнительного затухания, обусловленного трением воздуха при равновесном прохождении газа через «узкий» капилляр:

$$\beta_2 = \frac{\gamma^2 \pi P_0^2 r^4}{16 m_f l \eta_g h_0^2 \omega^2}. \quad (37)$$

Выражения для коэффициента затухания (34) и (37) отличаются только коэффициентом ψ , что является следствием

обоснованного выбора формулы для времени релаксации (27). Можно считать, что процесс релаксации накладывает ограничение на вид течения газа по капиллярам, учитывающее «пропускную» способность капилляров. При этом «параболическое» распределение скорости по радиусу капилляра, по-видимому, остается неизменным. Уменьшается только максимальное значение скорости в центре капилляра и, соответственно, средняя скорость по сечению.

Расчет r_{ex} по формуле (31) приводит к значениям, представленным в таблице 4. При подсчете принято: $\psi = 1,5$; $\nu = 100$ Гц; $\gamma = 1,4$; $P_0 = 105$ Па.

Таблица 4. Радиус капилляра r_{ex} и максимальный коэффициент затухания $\beta_{P_{max}}^e$

Table 4. Capillary radius r_{ex} and maximum attenuation coefficient $\beta_{P_{max}}^e$

Показатели	h_0 , м		
	0,02	0,03	0,04
r_{ex} , м	0,000432	0,000478	0,000514
$\beta_{P_{max}}^e$, с ⁻¹	225	150	112

С увеличением h_0 возрастает r_{ex} , при этом значение $\beta_{P_{max}}^e(r)$ уменьшается.

Таким образом, как экспериментально, так и теоретически установлена немонотонная зависимость коэффициента затухания от радиуса капилляра, заключающаяся в резком возрастании и после достижения максимума плавном снижении значения коэффициента затухания с увеличением радиуса капилляра.

Приравнявая выражения для коэффициентов затухания (24) и (37)

$$\frac{\pi d^4 \eta_g l}{4 m_f r^4} = \frac{\gamma^2 \pi P_0^2 r^4}{16 m_f l \eta_g h_0^2 \omega^2},$$

находим формулу для вычисления соответствующего радиуса капилляра

$$r = \sqrt[4]{\frac{2 d^2 \eta_g l h_0 \omega}{\gamma P_0}}.$$

Принимая значение $\nu = 100$ Гц, $h_0 = 2$ см, получим $r = 0,39$ мм, $\beta = 339$ с⁻¹.

Следовательно, предложенная модельная теория вибрационного течения газа по капиллярам в дополнение к экспериментальным данным предсказывает аномально большие значения коэффициентов затухания, т. е. практически полное демпфирование колебательной системы с инерционным элементом – МЖ.

Использование полученных данных целесообразно при конструировании новых амортизаторов, поскольку магнитожидкостный демпфер с капиллярами способен погашать низкочастотные колебания.

Отдельные выводы могут быть перенесены на другие, в том числе «твердотельные» системы. В качестве примера можно привести вибрационный преобразователь с цилиндрической оболочкой из высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) [20]. При наличии двух воздушных камер по обоим торцам магнитной системы демпфирование колебаний возможно за счет перетекания газа в зазоре между оболочкой и инерциальным элементом.

Заключение

В данной работе впервые проведены экспериментальные исследования демпфирования колебательной системы с неполной герметизацией воздушной полости магнитной жидкостью за счет применения капилляров.

Для объяснения полученных закономерностей предложена модельная теория в приближении вязкого течения газа по закону Пуазейля, а также привлекаются выводы известной релаксационной теории

молекулярной акустики и теории звуковых проводов.

На вид вибрационного течения газа по капиллярам механизм релаксации накладывает ограничение, учитывающее «пропускную» способность капилляров.

«Параболическое» распределение скорости газа по радиусу капилляра, по видимому, остается неизменным, но при этом уменьшается максимальное значение скорости в центре капилляра и, соответственно, средняя скорость по сечению.

Предложенная модель объясняет наличие максимума на зависимости коэффициента затухания от радиуса капилляра и его уменьшение при увеличении объема (высоты) газовой полости.

Вместе с тем модельная релаксационная теория вибрационного течения газа по капиллярам, предсказывая практически полное демпфирование колебательной системы с капиллярами определенного радиуса, не претендует на получение высокоточных расчетных данных.

Список литературы

1. Шульман З. П., Кордонский В. И. Магнитореологический эффект. Минск: Наука и техника, 1982. 184 с.
2. Sapiński B., Horak W. Rheological properties of MR fluids recommended for use in shock absorbers // *Acta mechanica et automatic*. 2013. Vol. 7, no. 2. P. 107–110. <http://doi.org/10.2478/ama-2013-0019>.
3. Instabilities of a pressure-driven flow of magnetorheological fluids / L. Rodriguez-Arco, P. Kuzhir, M. T. López-López, G. Bossis, J. D. G. Durán // *Journal of Rheology*. 2013. Vol. 57, no. 4. P. 1121–1146. <http://doi.org/10.1122/1.4810019>.
4. Moghadam M. G. E., Shahmardan M. M., Norouzi M. Dissipative particle dynamics modeling of a mini-MR damper focus on magnetic fluid // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 283. P. 736–747. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.131>
5. Rosensweig R. E., Kaiser R., Miskolczy G. Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1969. Vol. 29, no. 4. P. 680–686. [http://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90220-3](http://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90220-3)
6. Шлиомис М. И. Эффективная вязкость магнитных суспензий // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1971. Т. 61, № 6. С. 2411–2418.
7. Resonance properties of magnetic fluid sealants / G. V. Karpova, O. V. Lobova, V. M. Polunin, E. B. Postnikov, E. K. Zubarev // *Magnetohydrodynamics*. 2002. Vol. 38. P. 385–390. <http://doi.org/10.22364/mhd>.
8. Исследование свойств магнитожидкостной мембраны / Ю. Ю. Каменева, Г. В. Карпова, В. В. Коварда, О. В. Лобова, В. М. Полуниин // *Акустический журнал*. 2005. Т. 51, № 6. С. 778–786.
9. Полуниин В. М. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей / под ред. С. М. Рытова. М.: Физматлит, 2012. 384 с.

10. Рэлей Дж. В. С. Теория звука / под ред. С. М. Рытова. 2-е изд. М.: Гостехиздат, 1955. Т. 2. 476 с.
11. Free oscillations of magnetic fluid in strong magnetic field / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, V. B. Platonov, A. E. Kuz'ko // *Acoustical Physics*. 2016. Vol. 62, no. 3. P. 313–318. <http://doi.org/10.1134/S1063771016030131>.
12. Elasticity of a magnetic fluid in a strong magnetic field / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, V. B. Platonov, E. V. Sheldeshova, G. V. Karpova, I. M. Aref'ev // *Acoustical Physics*. 2017. Vol. 63, no. 4. P. 416–423. <http://doi.org/10.1134/S1063771017040108>.
13. Ржевкин С. Н. Курс лекций по теории звука. М.: Изд-во МГУ, 1960. 336 с.
14. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 515 с.
15. Литовиц Т., Дэвис К. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях. Физическая акустика. М.: Наука, 1968. Т. 2. С. 298–370.
16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. Т. 6. 736 с.
17. Polunin V. M., Boev M. L., Tan M. M., Karpova G. V., Roslyakova L. I. Elastic properties of a magnetic fluid with an air cavity retained by levitation forces // *Acoustical Physics*. 2013. Vol. 59, no. 1, P. 56–61. <http://doi.org/10.1134/S1063771012060127>.
18. Viscosity of magnetic fluid in oscillation system in a strong magnetic field / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, A. I. Zhakin, E. V. Shel'deshova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2019. Vol. 581, no. 1. P. 012017. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/581/1/012017>.
19. Shear and oscillations of the magnetic fluid column in a strong magnetic field / V. M. Polunin, S. G. Yemelyanov, P. A. Ryapolov, E. V. Shel'deshova // *Magnetohydrodynamics (0024-998X)*. 2017. Vol. 53, no. 3. <http://doi.org/10.22364/mhd>.
20. Вибрационный преобразователь с магнитной левитацией / А. В. Гладилин, В. А. Пирогов, И. П. Голямина, Ю. В. Кулаев, П. А. Курбатов, Е. П. Курбатова // *Акустический журнал*. 2015. Т. 61, no. 3. С. 409–409.

References

1. Shulman Z. P., Kordonsky V. I. Magnitoreologicheskii effekt [Magnetorheological effect]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1982. 184 p.
2. Sapiński B., Horak W. Rheological properties of MR fluids recommended for use in shock absorbers. *Acta mechanica et automatica*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 107–110. <http://doi.org/10.2478/ama-2013-0019>
3. Rodriguez-Arco L., Kuzhir P., López-López M. T., Bossis G., Durán J. D. G. Instabilities of a pressure-driven flow of magnetorheological fluids. *Journal of Rheology*, 2013, vol. 57, no. 4, pp. 1121–1146. <http://doi.org/10.1122/1.4810019>
4. Moghadam M. G. E., Shahmardan M. M., Norouzi M. Dissipative particle dynamics modeling of a mini-MR damper focus on magnetic fluid. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 283, pp. 736–747. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.131>
5. Rosensweig R. E., Kaiser R., Miskolczy G. Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, vol. 29, no. 4, pp. 680–686. [http://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90220-3](http://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90220-3)
6. Shliomis M. I. Effektivnaya vyazkost' magnitnykh suspenzii [Effective viscosity of magnetic suspensions]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1971, vol. 61, no. 6, pp. 2411–2418.
7. Karpova G. V., Lobova O. V., Polunin V. M., Postnikov E. B., Zubarev E. K. Resonance properties of magnetic fluid sealants. *Magnetohydrodynamics*, 2002, vol. 38, pp. 385–390. <http://doi.org/10.22364/mhd>
8. Kameneva Yu. Yu., Karpova G. V., Kovarda V. V., Lobova O. V., Polunin V. M. Issledovanie svoistv magnitnozhidkostnoi membrany [Investigation of the properties of a magnetic fluid membrane]. *Akusticheskii zhurnal = Acoustic Journal*, 2005, vol. 51, no. 6, pp. 778–786.

9. Polunin V. M. Akusticheskie svoystva nanodispersnykh magnitnykh zhidkostei [Acoustic properties of nanodispersed magnetic fluids]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2012. 384 p.
10. Rayleigh J. W. Teoriya zvuka [The Theory of Sound]; ed. by S. M. Rytov. 2th ed. Moscow, Gostekhizdat Publ., 1955, vol. 2. 476 p.
11. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Platonov V. B., Kuz'ko A. E. Free oscillations of magnetic fluid in strong magnetic field. *Acoustical Physics*, 2016, vol. 62, no. 3, pp. 313–318. <http://doi.org/10.1134/S1063771016030131>
12. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Platonov V. B., Sheldeshova E. V., Karpova G. V., Aref'ev I. M. Elasticity of a magnetic fluid in a strong magnetic field. *Acoustical Physics*, 2017, vol. 63, no. 4, pp. 416–423. <http://doi.org/10.1134/S1063771017040108>
13. Rzhavkin S. N. Kurs lektsii po teorii zvuka [Course of lectures on the theory of sound]. Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1960. 336 p.
14. Mikhailov I. G., Solovyov V. A., Syrnikov Yu. P. Osnovy molekulyarnoi akustiki [Fundamentals of molecular acoustics]. Moscow, Nauka Publ., 1964. 515 p.
15. Litovitz T., Davis K. Strukturnaya i sdvigovaya relaksatsiya v zhidkostyakh. Fizicheskaya akustika [Structural and shear relaxation in liquids. Physical acoustics]. Moscow, Nauka Publ., 1968, vol. 2, pp. 298–370.
16. Landau L. D., Lifshitz E. M. Teoreticheskaya fizika. Gidrodinamika [Theoretical physics. Hydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1988, vol. 6. 736 p.
17. Polunin V. M., Boev M. L., Tan M. M., Karpova G. V., Roslyakova L. I. Elastic properties of a magnetic fluid with an air cavity retained by levitation forces. *Acoustical Physics*, 2013, vol. 59, no. 1, pp. 56–61. <http://doi.org/10.1134/S1063771012060127>
18. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Zhakin A. I., Shel'deshova E. V. Viscosity of magnetic fluid in oscillation system in a strong magnetic field. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing*, 2019, vol. 581, no. 1, pp. 012017. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/581/1/012017>
19. Polunin V. M., Yemelyanov S. G., Ryapolov P. A., Shel'deshova E. V. Shear and oscillations of the magnetic fluid column in a strong magnetic field. *Magnetohydrodynamics*, 2017, vol. 53, no. 3. <http://doi.org/http://doi.org/10.22364/mhd>
20. Gladilin A. V., Pirogov V. A., Golyamina I. P., Kulaev Yu. V., Kurbatov P. A., Kurbatova E. P. Vibratsionnyi preobrazovatel' s magnitnoi levitatsiei [Vibration transducer with magnetic levitation]. *Akusticheskii zhurnal = Acoustic magazine*. 2015, vol. 61, no. 3, pp. 409–409.

Информация об авторах / Information about the Authors

Шельдешова Елена Владимировна, старший преподаватель кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: blackberry__@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1673-8144

Elena V. Shel'deshova, Senior Lecturer of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: blackberry__@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1673-8144

Чураев Александр Анатольевич, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: tchyalex@yandex.ru

Alexander A. Churaev, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: tchyalex@yandex.ru

Игнатенко Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Неручев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и нанотехнологий, научный руководитель научно-исследовательского центра физики конденсированного состояния, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X

Ряполов Петр Алексеевич, декан ЕНФ, доктор физико-математических наук, доцент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: r-piter@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-7712-0682

Nikolay M. Ignatenko, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University Kursk, Russian Federation, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Yury A. Neruchev, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Scientific Supervisor of the Research Center for Condensed Matter Physics, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X

Petr A. Rjapolov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Dean of the ENF, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: r-piter@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-7712-0682

Оригинальная статья / Original article

УДК 537.311.322

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-146-160>

Особенности электрических свойств ограниченных диффузионных полупроводников при контактных измерениях

В. В. Филиппов^{1,2} ✉, С. Е. Лузянин¹, С. В. Мицук¹

¹ Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского ул. Ленина, д. 42, г. Липецк 398020, Российская Федерация

² Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (Первый казачий университет), Липецкий казачий институт технологий и управления (филиал) ул. Красная, влд. 4, г. Липецк 398006, Российская Федерация

✉ e-mail: wwfilipow@mail.ru

Резюме

Целью данной работы является исследование особенностей электрических свойств ограниченных полупроводников, а также влияния неоднородностей распределения примесей в анизотропных полупроводниках на структуру электрических полей при стандартных методах контактных измерений.

Диффузионные и ионно-легированные полупроводниковые структуры, а также композиционные структуры с рассогласованностью решеток пленки и подложки являются в настоящее время перспективным классом материалов в микро- и нанoeлектронике. Внедряя примеси в полупроводниковый кристаллический образец, мы тем самым изменяем его электрические свойства, что дает возможность уменьшать размеры отдельных компонентов микросхемы, сохраняя или увеличивая их мощность.

Методы. В работе исследованы известные зависимости распределений примесей при диффузионном легировании. Для расчета распределения потенциала использован метод Фурье, позволивший решить уравнение Пуассона с граничными условиями Неймана без приближений. Для анализа полученных выражений, характеризующих электрические поля в неоднородных полупроводниках, использовался математический пакет MathCad.

Результаты. Приведена методика решения краевой задачи для потенциала в ограниченных диффузионных полупроводниках. Представлены выражения в виде рядов аналитических функций для распределения электрического потенциала в проводящих анизотропных структурах. Построенные модели позволяют определять и качественно описывать распределения электрических полей при зондовых измерениях и исследовать их структуру в диффузионных полупроводниках.

Заключение. На основе проведенного компьютерного моделирования показана значимость учета параметров неоднородности проводимости. Показан и количественно определен эффект концентрирования линий плотности тока в диффузионных полупроводниках.

Ключевые слова: диффузионный полупроводник; электропроводность; электрический потенциал.

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

Для цитирования: Филиппов В. В., Лузянин С. Е., Мицук С. В. Особенности электрических свойств ограниченных диффузионных полупроводников при контактных измерениях // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 146–160. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-146-160>

Поступила в редакцию 23.06.2023

Подписана в печать 18.08.2023

Опубликована 29.09.2023

© Филиппов В. В., Лузянин С. Е., Мицук С. В., 2023

Features of the Electrical Properties of Limited Diffusion Semiconductors in Contact Measurements

Vladimir V. Filippov^{1,2} ✉, Sergey E. Luzyanin¹, Sergey V. Mitsuk¹

¹ Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky
42 Lenina Str., Lipetsk 398020, Russian Federation

² Moscow State University of Technologies and Management named after K.G. Razumovsky
(First Cossack University), Lipetsk branch
4 Krasnoznamennaya Str., Lipetsk 398006, Russian Federation

✉ e-mail: wwfilippow@mail.ru

Abstract

The purpose of this work is to study the features of the electrical properties of bounded semiconductors, as well as the effect of the inhomogeneous distribution of impurities in anisotropic semiconductors on the structure of electric fields with standard methods of contact measurements.

Diffusion and ion-doped semiconductor structures, as well as composite structures with misalignment of film and substrate lattices, are currently a promising class of materials in micro- and nanoelectronics. The introduction of an impurity into a semiconductor crystal sample changes its electrical properties, which makes it possible to reduce the size of individual components of the chip, while maintaining or increasing their power.

Methods. The results of the work are based on the known dependences of the distributions of impurities during diffusion alloying. To calculate the potential distribution, the Fourier method was used, which made it possible to solve the Poisson Equation with Neumann boundary conditions without approximations. The mathematical package MathCad was used to analyze the obtained expressions characterizing electric fields in inhomogeneous semiconductors.

Results. A technique for solving the boundary value problem for the potential in bounded diffusion semiconductors is presented. Expressions in the form of series of analytical functions for the distribution of electric potential in conducting anisotropic structures are presented. The constructed models make it possible to determine and qualitatively describe the distributions of electric fields during probe measurements and to investigate their structure in diffusion semiconductors.

Conclusion. On the basis of computer modeling, the importance of taking into account the parameters of inhomogeneity of conductivity is shown. The effect of concentration of current density lines in diffusion semiconductors is shown and quantified.

Keywords: diffusion semiconductor; electrical conductivity; electric potential.

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Filippov V. V., Luzyanin S. E., Mitsuk S. V. Features of Electrical Properties of Limited Diffusion Semiconductors at Contact Measurements. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2023; 13(3): 146–160. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-146-160>

Received 23.06.2023

Accepted 18.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Активное применение неоднородных полупроводников в современной микро- и нанoeлектронной технике [1; 2] требует качественного описания их электрических свойств, а также разработки и совершенствования методов измерений параметров данных материалов [3]. Существующие

современные методики внесения примесей позволяют получать полупроводниковые пленки, в которых концентрация легированной примеси изменяется с глубиной по определенному закону [4–6]. В соответствии с концентрацией будут изменяться с глубиной и другие электрические характеристики, например, электропроводимость получившегося образца [7; 8].

Одним из основных методов легирования полупроводниковых подложек в микро- и нанoeлектронике является диффузия [4–6]. Особенности распределения примесей в полупроводниках при диффузии рассмотрены в работах [8–10]. Решение уравнения из второго закона Фика [10] для случая сильного легирования образца, когда наблюдается диффузия из неограниченного источника, дает следующую зависимость:

$$N(z, t) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D \cdot t}}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии; N_0 – поверхностная концентрация примеси; t – время диффузии, с; z – координата (глубина) слоя, см; $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ – дополнительный интеграл вероятности [11].

Решение уравнения второго закона Фика для случая слабого легирования, когда диффузия производится из ограниченного источника, подчиняется нормальному закону:

$$N(z, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left[- \left(\frac{z}{2\sqrt{D t}} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где Q – количество атомов примеси, нанесенных на поверхность в начальный момент времени, атом/см².

Диффузия позволяет внести примесь в полупроводник на глубину порядка 25 мкм [8; 9]. Для внедрения примеси на глубину менее 1 мкм применяют метод ионного внедрения [5; 8; 12]. Концентрация внедренных ионов примеси может быть определена по формуле Гаусса [8]:

$$N(z, t) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi \Delta R}} \exp \left(- \frac{1}{2} \left(\frac{z - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right), \quad (3)$$

где Φ – ионная доза; R_p – проекция пробега (глубина, на которой достигается максимум концентрации ионов примеси); ΔR_p – разброс пробега; z – координата (глубина) вхождения иона в пластину.

Целью данной работы является теоретический анализ распределения электрических полей, возникающих при зондовых измерениях в неоднородных полупроводниках, легированных методом диффузии. Работа является логическим продолжением статьи [13], в которой рассматривается физико-математический анализ электрических полей в резко-неоднородных полупроводниковых образцах.

Материалы и методы

На основании экспериментальных данных работ [14; 15] можно провести аппроксимацию для концентрации залегания примесей к известным аналитическим функциям. При имплантации примеси ниобия (рис. 1) для аппроксимации полученных данных мы применили экспоненциальную функцию $c(z) = a \cdot e^{-bz}$. Величина достоверности аппроксимации такой функции равна $R^2 = 0,982$ (рис. 1). При использовании в качестве аппроксимирующей функции формулы (2)

$$c(z) = a \cdot \exp(-bz^2) = a \cdot \exp(-bt)$$

величина достоверности аппроксимирующей функции достигла значений $R^2 = 0,986$ (рис. 2).

Таким образом, получаем, что в первом приближении достаточно в качестве аппроксимирующей функции использовать экспоненту. Для более точных вычислений лучше использовать формулу (2).

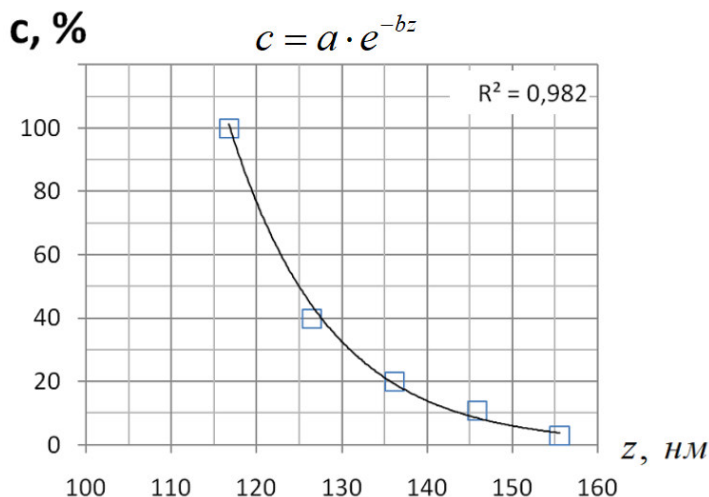


Рис. 1. Распределение относительной концентрации ниобия внутри слоя кремния после диффузии (□) [14; 15] и построенная аппроксимирующая экспоненциальная зависимость (сплошная линия)

Fig. 1. The distribution of the relative concentration of niobium inside the silicon layer after diffusion (□) [14; 15], and the constructed approximating exponential dependence (solid line)

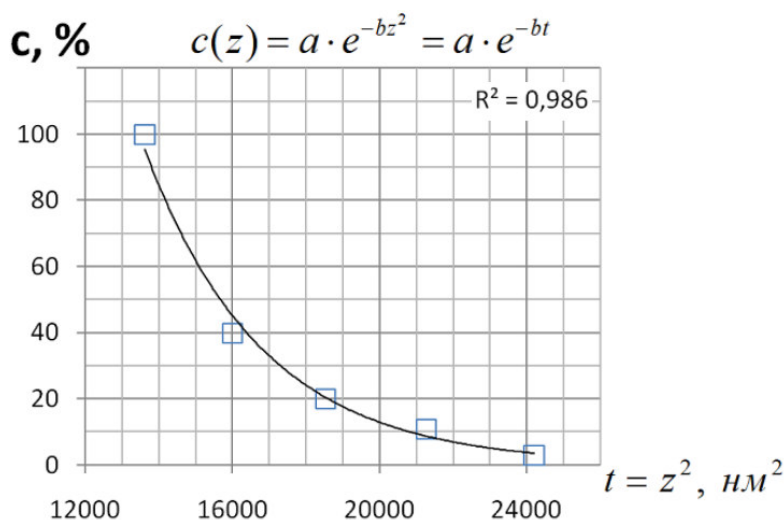


Рис. 2. Распределение относительной концентрации ниобия внутри слоя кремния после диффузии (□) [14, 15] и построенная аппроксимирующая гауссова зависимость (сплошная линия)

Fig. 2. Distribution of the relative concentration of niobium inside the silicon layer after diffusion (□) [14, 15] and the constructed approximating Gaussian dependence (solid line)

Поскольку электропроводимость полупроводников напрямую связана с концентрацией примеси, в рамках приводимой модели полагается, что электропроводимость диффузионно легированного полупроводника с глубиной (по z) изменяется по законам, аналогичным полученным для распределения примеси в образце [7; 8].

Рассмотрим задачу о распределении потенциала электрического поля в неоднородной по глубине полупроводниковой пленке прямоугольной формы с размерами a , b и d (рис. 3). Первоначально разберём случай о распределении потенциала в ограниченном образце для поля, создаваемого одним токовым зондом малой площади. Пусть первый токовый контакт

будет иметь активную площадку квадратной формы со стороной 2ε (данная форма контакта позволяет решить краевую задачу для потенциала, используя метод Фурье). В большинстве случаев точно проконтролировать форму и размер токового зонда достаточно сложно [3; 16]. Для случая малого размера такого зонда удобнее в качестве основного параметра использовать площадь контактной поверхности. Второй токовый контакт представляет собой контакт поверхности пленки с

подложкой, на которой эта пленка расположена. Как показано выше и согласуется с результатами работы [17], в случае диффузии примесей из неограниченного источника целесообразно использовать экспоненциальный закон изменения электропроводимости с глубиной в образце:

$$\sigma_1(z) = \sigma_0 \exp(-2pz), \quad (4)$$

где σ_0 – поверхностная электропроводимость образца; p – постоянный параметр, определяемый технологией получения неоднородного слоя.

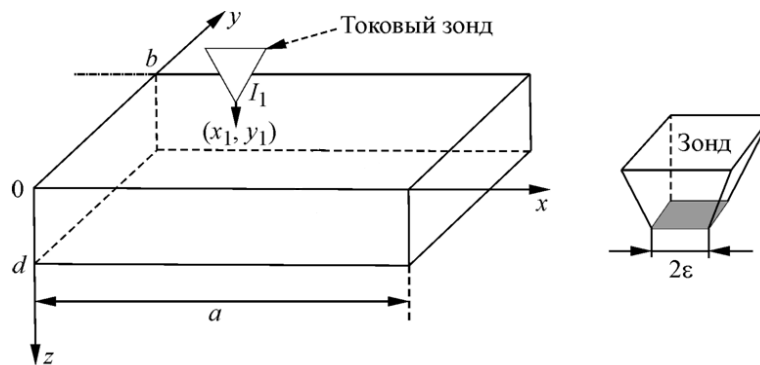


Рис. 3. Схема положения токового зонда на неоднородной пленке, находящейся на металлической подложке: I_1 – сила тока в зонде; (x_1, y_1) – координаты центра первого токового зонда; a, b, d – геометрические размеры пленки

Fig. 3. Scheme of the position of the current probe on an inhomogeneous film located on a metal substrate: I_1 is the current in the probe; (x_1, y_1) are the coordinates of the center of the first current probe; a, b, d are the geometric dimensions of the film

Для нашей задачи при установившихся значениях токов и отсутствии источников и стоков зарядов справедливы соотношения [18]:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = -\sigma \operatorname{grad} \varphi. \quad (5)$$

Из соотношений (1), (5) следует, что потенциал электрического поля φ в образце удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{1}{\sigma(z)} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{d\sigma(z)}{dz} = 0, \quad (6)$$

где $\frac{d\sigma}{dz} = -2p\sigma_0 \exp(-2pz)$.

Граничные условия для получения частного решения $\varphi_1(x, y, z)$ определяем из требования, что нормальная составляющая плотности тока на всей поверхности образца, кроме точек под токовым электродом, равна нулю [18]. Под контактом плотность тока будем считать постоянной, равной $I_1 / (4\varepsilon^2)$. Потенциал нижней грани определяем нулевым, это отвечает положению полупроводниковой пленки на низкоомной металлической подложке. Тогда граничные условия для дифференциального уравнения (6) имеют вид

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right|_{x=0, a} = 0; \quad \left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} \right|_{y=0, b} = 0; \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I_1}{\sigma_0 4\varepsilon^2}, & \text{при} \\ (x_1 - \varepsilon) \leq x \leq (x_1 + \varepsilon) \\ \wedge (y_1 - \varepsilon) \leq y \leq (y_1 + \varepsilon); \\ 0, & \text{в остальной области;} \end{cases} \quad (8)$$

$$\varphi_1|_{z=d} = 0. \quad (9)$$

Общий вид решения уравнения (6) с учетом граничных условий (7) – (9) для потенциала φ_i удобно записать в виде ряда Фурье [19]:

$$\varphi_1(x, y, z) = \sum_{k, n=0}^{\infty} Z_{kn}(z) \cos(\alpha_k x) \cos(\beta_n y), \quad (10)$$

где $\alpha_k = \pi k/a$, $\beta_n = \pi n/b$; $Z_{kn}^{(i)}(z)$ – функция, зависящая от переменной z .

Аналитический вид функции $Z_{kn}(z)$ напрямую зависит от закона изменения электропроводности образца с глубиной и для экспоненциальной зависимости (4) получаем уравнение

$$\frac{\partial^2 Z_{kn}}{\partial z^2} - 2p \frac{\partial Z_{kn}}{\partial z} + (\alpha_k^2 + \beta_n^2) Z_{kn} = 0. \quad (11)$$

В результате решения данной задачи (6) – (9) методом Фурье [19] было получено общее выражение для вычисления потенциала φ в образце:

$$\varphi_1(x, y) = \frac{I_1 d}{ab\sigma_0} \left[1 - 4 \sum_{n, k=0}^{\infty} \left\{ \Theta_{kn} \frac{e^{-2\xi_{kn}d} - 1}{(p - \xi_{kn}) - (p + \xi_{kn})e^{-2\xi_{kn}d}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{\sin \alpha_k \varepsilon \sin \beta_n \varepsilon}{\alpha_k \beta_n \varepsilon^2} \cos(\alpha_k x_1) \cos(\beta_n y_1) \cos(\alpha_k x) \cos(\beta_n y) \right\} \right]. \quad (14)$$

Определим далее распределение потенциала электрического поля в полупроводниковом образце прямоугольной формы со стандартными геометрическими размерами a , b и d (см. рис. 3) в случае расположения двух токовых зондов на верхней поверхности исследуемой пластины, нижняя грань располагается на ди-

$$\varphi_1(x, y, z) = \frac{I_1(d-z)}{ab\sigma_0} - \frac{4I_1}{ab\sigma_0} \sum_{n, k=0}^{\infty} \left\{ \Theta_{kn} \frac{\sin \alpha_k \varepsilon \sin \beta_n \varepsilon}{\alpha_k \beta_n \varepsilon^2} \times \right. \\ \left. \times \frac{e^{-2\xi_{kn}d + (p+\xi_{kn})z} - e^{(p-\xi_{kn})z}}{(p-\xi_{kn}) - (p+\xi_{kn})e^{-2\xi_{kn}d}} \times \right. \\ \left. \times \cos(\alpha_k x_1) \cos(\beta_n y_1) \cos(\alpha_k x) \cos(\beta_n y) \right\}, \quad (12)$$

где $\alpha_k = \pi k/a$, $\beta_n = \pi n/b$,

$$\xi_{kn} = \sqrt{p^2 + \alpha_k^2 + \beta_n^2},$$

$$\Theta_{kn} = \begin{cases} 0, & \text{при } n = k = 0; \\ 0,5, & \text{при } n = 0, k \neq 0 \\ & \text{или } k = 0, n \neq 0; \\ 1, & \text{при } n \neq 0, k \neq 0. \end{cases} \quad (13)$$

Полученное выражение (12) позволяет смоделировать распределение потенциала на поверхности исследуемой полупроводниковой пластины и по всему ее объему, а также смоделировать линии тока в образце. Данное выражение может быть использовано при анализе распределения полей при зондовых измерениях [3], в том числе с использованием АСМ [20]. Распределение потенциала ($z = 0$) на верхней грани описывает показания сканирования зондом образца согласно методу сопротивления растекания:

электрической подложке. Через токовые зонды 1 и 2 квадратной формы со стороной 2ε , расположенные симметрично на поверхности полупроводникового образца на расстоянии $2l_1$ друг от друга, протекает постоянный электрический ток I_{12} (рис. 4).

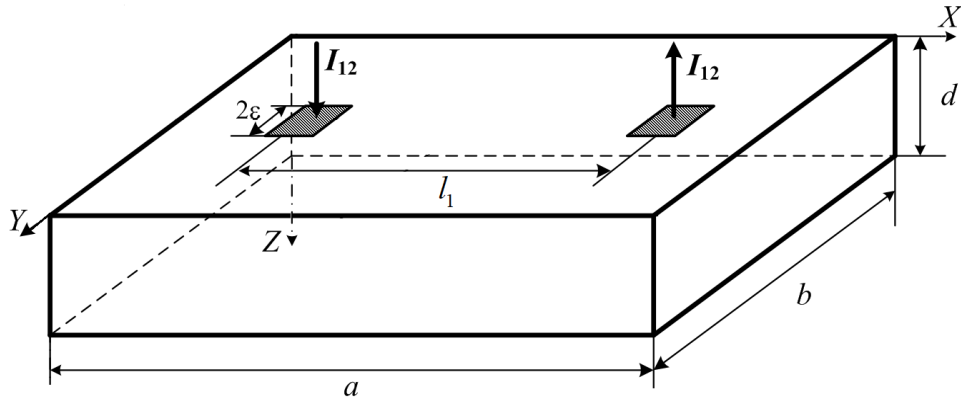


Рис. 4. Схема расположения двух токовых контактов на поверхности исследуемого образца, находящегося на диэлектрической подставке

Fig. 4. Layout of two current contacts on the surface of the sample under study, located on a dielectric stand

Рассмотрим наиболее распространенный случай, когда электропроводимость изменяется с глубиной по экспоненциальному закону (4). Для стационарных токов при отсутствии источников и стоков зарядов потенциал электрического поля внутри образца должен удовлетворять условиям (5) и уравнению (6).

Граничные условия для определения частного решения $\varphi_2(x, y, z)$ аналогично предыдущему случаю, определим из требования равенства нулю нормальной к плоскости границам плотности тока всюду на поверхности полупроводника, кроме контактных площадок, площадью $4\epsilon^2$, под которыми плотность тока постоянна:

$$\left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I_{12}}{4\sigma_0 \epsilon^2}, & \text{при } \left\{ \begin{aligned} [(a-l_1)/2 - \epsilon] \leq |x| \leq [(a-l_1)/2 + \epsilon]; \\ b/2 - \epsilon \leq |y| \leq b/2 + \epsilon; \end{aligned} \right. \\ \frac{I_{12}}{4\sigma_0 \epsilon^2}, & \text{при } \left\{ \begin{aligned} [(a+l_1)/2 - \epsilon] \leq |x| \leq [(a+l_1)/2 + \epsilon]; \\ b/2 - \epsilon \leq |y| \leq b/2 + \epsilon; \end{aligned} \right. \\ 0, & \text{в остальной области;} \end{cases} \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} \right|_{x=0, a} = 0; \quad \left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial y} \right|_{y=0, b} = 0; \quad \left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \right|_{z=d} = 0. \quad (16)$$

Опуская стандартные для метода Фурье [19] преобразования, получаем окончательное выражение потенциала φ_2

для случая экспоненциальной зависимости электропроводимости с глубиной:

$$\varphi_2(x, y, z) = \frac{8I_{12}}{\sigma_0 a b \epsilon^2} \cdot \sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}}^{\infty} \Theta_n (-1)^{\frac{k+n-1}{2}} \frac{\sin(\beta_n \epsilon) \sin(\alpha_k \epsilon) \sin(\alpha_k l_1 / 2)}{\alpha_k \beta_n \eta_{kn}^2} \times \\ \times \frac{(\xi_{kn} - p) \exp(-2\xi_{kn} d) \exp(z(p + \xi_{kn})) + (\xi_{kn} + p) \exp(z(p - \xi_{kn}))}{e^{-2\xi_{kn} d} - 1} \times \cos(\alpha_k x) \cos(\beta_n y), \quad (17)$$

где

$$\Theta_n = \begin{cases} 1, & \text{при } n \neq 0, \\ 1/2, & \text{при } n = 0, \end{cases} \quad \eta_{kn}^2 = \alpha_k^2 + \beta_n^2, \quad \xi_{kn} = \sqrt{p^2 + \eta_{kn}^2}. \quad (18)$$

На верхней грани ($z = 0$) получаем

$$\varphi_2(x, y, z) = \frac{8I_{12}}{\sigma_0 ab \varepsilon^2} \cdot \sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}}^{\infty} \left\{ \Theta_n (-1)^{\frac{k+n-1}{2}} \frac{\sin(\beta_n \varepsilon) \sin(\alpha_k \varepsilon)}{\alpha_k \beta_n \eta_{kn}^2} \times \right. \\ \left. \times \frac{\xi_{kn} + p + (\xi_{kn} - p) \exp(-2\xi_{kn} d)}{e^{-2\xi_{kn} d} - 1} \sin(\alpha_k l_1 / 2) \cos(\alpha_k x) \cos(\beta_n y) \right\}. \quad (19)$$

Полученные выражения (17) – (19) позволяют проанализировать в неоднородном по глубине образце распределение потенциала и плотности тока (согласно формуле (5)). Также данные выражения позволяют разработать теоретически обоснованный метод измерения электрических параметров неоднородной полупроводниковой пластины, как это сделано в работе [21].

Результаты и их обсуждение

На основании полученной формулы для потенциала (16) выполнено компьютерное моделирование эквипотенциальных поверхностей в двух сечениях образца в приближении точечных токовых контактов ($\varepsilon \ll a, b$) с относительными размерами: $b/a = 1$, $d/a = 0,01$, координатами токовых зондов: $x_1 = 0,1a$; $x_2 = 0,9a$; $y_1 = y_2 = b/2$.

Моделирование полей производилось с использованием математического пакета Mathcad [22]. Результат построения распределения потенциала на поверхности образца (плоскость Oxy) и внутри образца в плоскости, проходящей через линию токовых контактов и параллельной плоскости Oxz , представлен на рисунке 5. При проведении расчетов для достижения погрешности вычислений не более 2% потребовалось суммировать ряды Фурье до

400 слагаемых по каждому из индексов. На представленных ниже рисунках масштабы по оси Ox и Oz не совпадают для наглядности полученных результатов.

На рисунке 5, а представлен результат распределения эквипотенциальных линий в однородном полупроводнике. На рисунке 5, б, в, г представлен результат распределения эквипотенциальных линий в неоднородном полупроводнике при экспоненциальной зависимости изменения электропроводимости с глубиной (4).

Для более детального изучения структуры электрических полей в диффузионных полупроводниках проанализируем распределение плотности тока по глубине. В частности, вычислим зависимости тангенциальной составляющей напряженности $E_x(z)$ и плотности тока $j_x(z)$ в средней части образца, на прямой, параллельной оси Oz , проведенной через точку $(a/2, b/2, 0)$. Толщина неоднородного образца выбрана равной 0,4 мм. При этом будем характеризовать безразмерные величины, соотнесенные с их значением в точке $(a/2, b/2, 0)$ на поверхности образца (рис. 6). Плотность тока определялась согласно полученному распределению потенциалов (17):

$$j_x = \sigma(z) \cdot E_x = -\sigma_0 \cdot \exp(-2pz) \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (20)$$

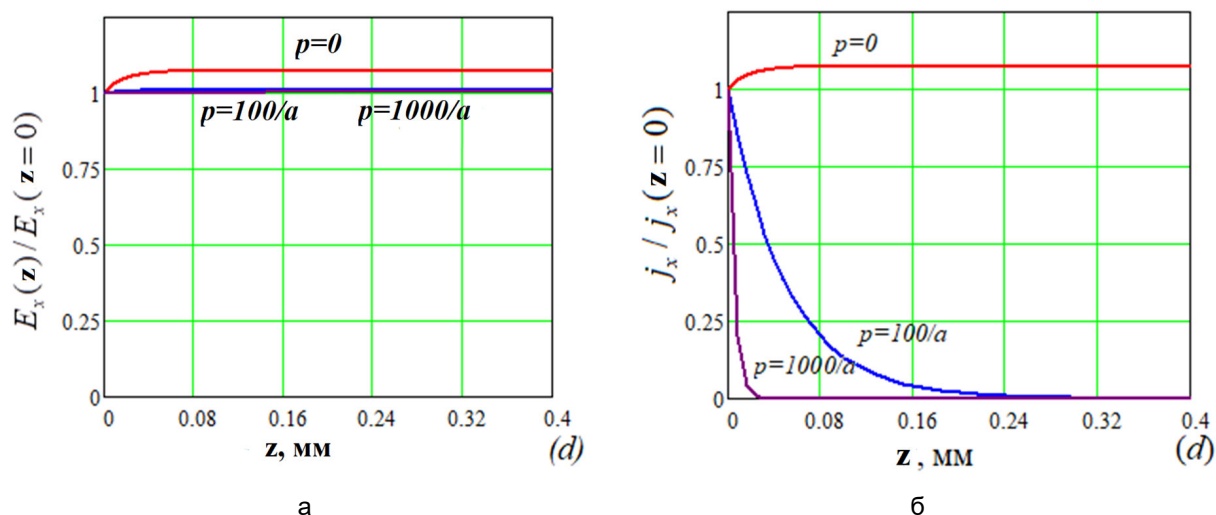


Рис. 6. Моделирование электрических полей в прямоугольном образце при расположении двух зондов на верхней грани: а – зависимость относительной напряженности от глубины z ; б – зависимость относительной плотности тока от координаты z

Fig. 6. Simulation of electric fields in a rectangular sample with two probes located on the upper face: а – dependence of relative strength on depth z ; б – dependence of the relative current density on the z coordinate

Выполненные расчеты показывают существенное концентрирование плотности тока в высоколегированной области в малой части образца. В полупроводниках, диффундированных примесями, электрический ток протекает по узким каналам, что также приводит к неоднородному выделению внутри образца джоулевой теплоты.

На основании полученных расчетных формул для потенциала (14) также нами было выполнено моделирование распределения электрического поля на поверхности диффузионной полупроводниковой пленки прямоугольной формы, находящейся на проводящей подложке. Схема положения токового зонда на исследуемой пленке представлена на рисунке 2, координата токового зонда $(a/2, b/2, 0)$. Относительные размеры образца и токового зонда: $b/a = 1$, $d/a = 0,01$, $2\varepsilon = 0,1d$. При проведении расчетов для достижения погрешности вычислений не более 2% потребовалось суммировать ряды Фурье до 500 слагаемых по каждому из индексов. На рисунке 7 представлен результат в виде

графика зависимости относительного потенциала на поверхности пленки в приконтактной области при различных значениях геометрического параметра неоднородности p . Потенциал в подконтактной области принимали за единицу, потенциал на проводящей подложке равным нулю.

Проведенное моделирование показывает, что для образцов с экспоненциальной зависимостью электропроводимости увеличение коэффициента неоднородности p приводит к уменьшению пространственной области резкого падения потенциала и более равномерному распределению электрического поля на остальной поверхности полупроводниковой пленки.

Для более подробного анализа распределения электрического поля одного малого токового электрода на проводниковой подложке в диффузионном полупроводниковом образце (при тех же размерах полупроводникового образца и контакта) была также построена модель распределения относительной плотности тока вблизи проводниковой подложки (плоскость $z = d$).

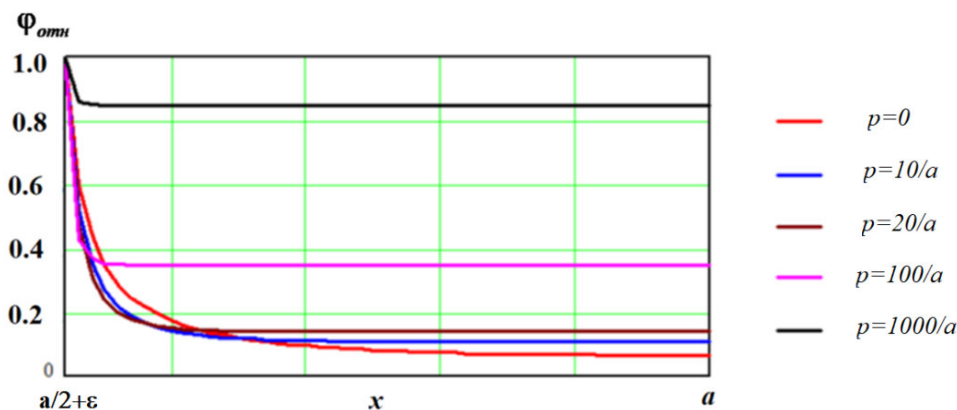


Рис. 7. График зависимости относительного потенциала на поверхности полупроводниковой диффузионной пленки прямоугольной формы от координаты x при различных параметрах диффузии p

Fig. 7. Graph of the dependence of the relative potential on the surface of a rectangular semiconductor diffusion film on the x coordinate for various diffusion parameters p

На рисунке 8 представлен график зависимости относительной плотности тока от координаты x вблизи подложки с диффузионной пленкой при различных параметрах неоднородности p . Из полученных графиков видно, что увеличение коэффициента неоднородности p приводит к воз-

растанию области растекания тока на подложке. При $p > 100$ ток вблизи подложки ($z \rightarrow d$) распределяется практически равномерно. За единицу плотности тока принималось его значение в точке под токовым контактом ($a/2, b/2, d$), что соответствовало максимальному значению.

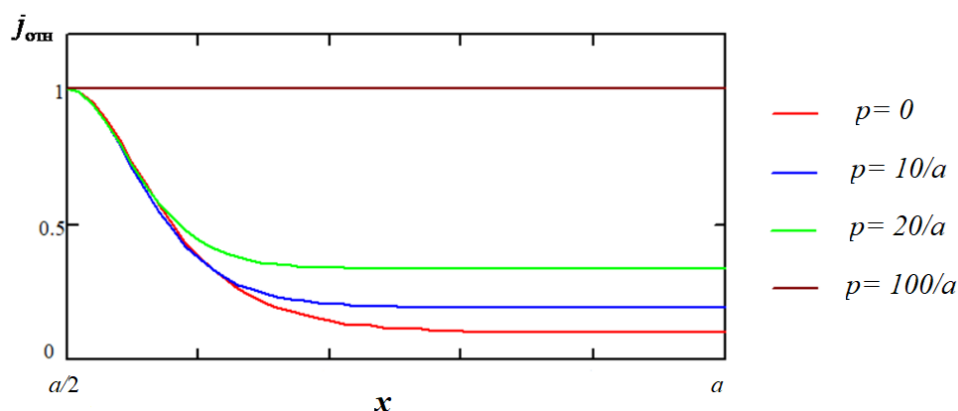


Рис. 8. Графики распределения относительной плотности тока в диффузионной пленке на проводящей подложке при различных параметрах неоднородности p

Fig. 8. Graphs of the distribution of the relative current density in a diffusion film on a conductive substrate for various parameters of inhomogeneity p

Из анализа полученных графических зависимостей видно, что параметр неоднородности p существенно влияет на распределение электрического поля и плотности тока в образце. Таким образом, при

увеличении параметра p наблюдается эффект более равномерного растекания плотности тока в объеме неоднородного полупроводника по отношению к однородному. Также необходимо отметить

уменьшение области резкого падения (возрастание величины градиента) потенциала на поверхности полупроводниковой пленки вблизи токового контакта.

Экспериментальная проверка полученных распределений потенциала представлена в статьях [21; 23], в которых показано согласование опытных и расчетных значений потенциалов.

Выводы

Выявлена и определена аналитическая нелинейная зависимость электрического напряжения между измерительными зондами от параметров распределения примесей в ограниченных неоднородных диффузионно-легированных полупроводниках реальных образцов при проведении исследований на постоянном токе.

Выявлена более значимая локализация силовых характеристик электрического поля вблизи токовых контактов в

диффузионно-легированных полупроводниках по отношению к однородным материалам. Показано существенное концентрирование потенциала в приконтактных областях и одновременное вытеснение плотности тока в объем высоколегированной части неоднородного образца.

Представленные в работе выражения в виде рядов специальных ортогональных функций для распределений электрических полей в неоднородных полупроводниковых пленках и образцах могут быть использованы при анализе экспериментальных данных зондовых измерений, в том числе при рассмотрении результатов сканирующей зондовой микроскопии методом сопротивления растекания. Полученные и проанализированные в работе выражения для электрических полей могут быть использованы для моделирования электрофизических свойств реальных неоднородных материалов электроники и легированных полупроводников.

Список литературы

1. Sze S.M., Li Y., Ng K. K. Physics of semiconductor devices. 4th ed. New Jersey: Wiley, 2021. 944 p.
2. Пасынков В. В., Чиркин Л. К. Полупроводниковые приборы. 9-е изд. М.: Лань, 2021. 480 с.
3. Свистова Т. В. Методы исследования материалов и структур электроники. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2013. 225 с.
4. Физические особенности формирования локальных субмикронных ионно-имплантированных областей / Г. Баранов, А. Итальянцев, Н. Герасименко, А. Селецкий // Наноиндустрия. 2018. Т. 11, № 6(85). С. 426–433. <http://dx.doi.org/10.22184/1993-8578.2018.11.6.426.433>.
5. Воротынец В. М., Скупов В. Д. Базовые технологии микро- и нанoeлектроники. М.: Проспект, 2019. 520 с.
6. Introduction to microelectronics to nanoelectronics. Design and technology / B. M. K. Majumder, V. R. Kumbhare, A. Japa, B. K. Kaushik. Boca Raton: CRC Press, 2020. 372 p.
7. Диффузия фосфора и галлия из напыленного слоя фосфида галлия в кремний / Н. Ф. Зикрил-лаев, С. В. Ковешников, Х. С. Турекеев, Н. Норкулов, Н. А. Тачилин // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 11. С. 1648–1655. <http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2022.11.53316.367>.
8. Тилл У., Лаксон Дж. Интегральные схемы: Материалы, приборы, изготовление: [пер. с англ.]. М.: Мир, 1985. 504 с.
9. Диффузия легирующих примесей из полимерных диффузантов и применение этого метода в технологии полупроводниковых приборов. Обзор / Е. Г. Гук, А. В. Каманин, Н. М. Шмидт, В. Б. Шуман, Т. А. Юре // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33, № 3. С. 257–269. <https://doi.org/10.1134/1.1187676>.
10. Малкович Р. Ш. Математика диффузии в полупроводниках. М.: Наука, 1999. 388 с.
11. Аски Р., Рой Р., Эндрюс Дж. Специальные функции / пер. с англ. под ред. Ю. А. Неретина. М.: МЦНМО, 2013. 652 с.

12. Талипов Н. Х., Войцеховский А. В. Ионная имплантация в узкозонные твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 6(726). С. 3–20. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1490-7>.
13. Филиппов В. В., Лузянин С. Е., Емельянов В. М. Моделирование электрических полей в неоднородных полупроводниках и композитных структурах при зондовых измерениях // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2019. Т. 9, № 3(32). С. 64–78. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42640857>.
14. Гетеродиффузия ниобия, индия, олова при формировании двухслойных систем на монокристаллическом кремнии / Н. Н. Афонин, В. А. Логачева, Ю. С. Шрамченко, А. М. Ховив // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56, № 5. С. 821–825. <https://doi.org/10.1134/S0036023611050020>.
15. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Перераспределение компонентов в системе ниобий-кремний при высокотемпературном протонном облучении // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, № 12. С. 1678–1680. <https://doi.org/10.1134/S1063782611120025>.
16. Луганский Л. Б., Цебро В. И. Четырехзондовые методы измерения удельного сопротивления образцов, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда // Приборы и техника эксперимента. 2015. Т. 58, № 1. С. 122–133. <https://doi.org/10.7868/S0032816215010206>.
17. Бондаренко В. Б., Давыдов С. Н., Филимонов А. В. Естественные неоднородности потенциала на поверхности полупроводника при равновесном распределении примеси // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, № 1. С. 44–47. <https://doi.org/10.1134/S1063782610010069>.
18. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2019. 656 с.
19. Webster A. Partial differential equations of mathematical physics. Second edition (Dover Books on Mathematics). New York: Dover Publications Inc. 2016. 464 p.
20. Voigtlander B. Scanning probe microscopy. Atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy. Berlin: Springer, 2015. 382 p.
21. Лузянин С. Е., Филиппов В. В. Методика измерения электропроводности диффузионно-легированных полупроводников и сопротивления контактов металл-полупроводник // Прикладная физика. 2022. № 6. С. 43–50. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2022-6-43-50>.
22. Черняк А. А., Черняк Ж. А. Математические расчеты в среде Mathcad. М.: Юрайт, 2023. 163 с.
23. Filippov V. V., Vlasov A. N. Probe measurements of the potential distribution in anisotropic semiconductor crystals and films // Russian Microelectronics. 2013. Vol. 42, no 7. P. 428–432. <https://doi.org/10.1134/S1063739712070190>

References

1. Sze S. M., Li Y., Ng K. K. Physics of semiconductor devices. 4th ed. New Jersey, Wiley Publ., 2021. 944 p.
2. Pasynkov V. V., Chirkin L. K. Poluprovodnikovye pribory [Semiconductor devices]. 9th ed. Moscow, Lan' Publ., 2021. 480 p.
3. Svistova T. V. Metody issledovaniya materialov i struktur elektroniki [Methods for the study of materials and structures of electronics]. Voronezh, Voronezh St. Technical Univ. Publ., 2013. 225 p.
4. Baranov G., Italyantsev A., Gerasimenko N., Seletskiy A. Fizicheskie osobennosti formirovaniya lokal'nykh submikronnykh ionno-implantirovannykh oblastei [Physical Features of Formation of Local Submicron Ion-implanted Regions]. *Nanoindustriya = Nanoindustry*, 2018, vol. 11, no. 6(85), pp. 426–433. <http://dx.doi.org/10.22184/1993-8578.2018.11.6.426.433>
5. Vorotyncev V. M., Skupov V. D. Bazovye tekhnologii mikro- i nanoelektroniki [Basic technologies of micro- and nanoelectronics]. Moscow, Prospekt Publ., 2019. 520 p.
6. Majumder B. M. K., Kumbhare V. R., Japa A., Kaushik B. K. Introduction to microelectronics to Nanoelectronics. Design and Technology. Boca Raton, CRC Press, 2020. 372 p.
7. Zikrillae N. F., Koveshnikov S. V., Turekeev H. S., Norkulov N., Tachilin N. A. Diffuziya fosfora i galliya iz napylennoy sloya fosfida galliya v kremnii [Diffusion of phosphorus and gallium from a deposited layer of gallium phosphide into silicon]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64(11), pp. 26. <http://dx.doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54183.367>

8. Till W., Lacson J. Integral'nye skhemy: Materialy, pribory, izgotovlenie [Integrated Circuits: Materials, Devices, and Fabrication]. Moscow, Mir Publ., 1982. 504 p.
9. Guk E. G., Kamanin A. V., Shmidt N. M., Shuman V. B., Yurre T. A. Diffuziya legiruyushchikh primesei iz polimernykh diffuzantov i primeneniye etogo metoda v tekhnologii poluprovodnikovyykh priborov. Obzor [Diffusion of impurities from polymer diffusants and its application in the technology of semiconductor devices. Review]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 1999, vol. 33, no. 3, pp. 265–275. <https://doi.org/10.1134/1.1187676>
10. Malkovich R. Sh. Matematika diffuzii v poluprovodnikah [Mathematics of diffusion in semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1999. 389 p.
11. Askey R., Andrews G. E., Roy R. Spetsial'nye funktsii [Special Functions]. Moscow, MCHMO Publ., 2013. 652 p.
12. Talipov N. K., Voitsekhovskii A. V. Ionnyaya implantatsiya v uzakozonnye tverdye rastvory $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [Ion Implantation in Narrow-GaP $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid Solutions]. *Izvestiya vuzov. Fizika = Russian Physics Journal*, 2018, vol. 61, no. 6, pp. 1005–1023. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1490-7>.
13. Filippov V. V., Luzyanin S. E., Emelyanov V. M. Modelirovanie elektricheskikh polej v neodnorodnykh poluprovodnikah i kompozitnykh strukturah pri zondovykh izmereniyah [Modelling of Electric Fields in Inhomogeneous Semiconductors and Composite Structures with Probe Measurements]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2019, vol. 9, no. 3(32), pp. 64–78.
14. Afonin N. N., Logacheva V. A., Shramchenko Y. S., Khoviv A. M. Geterodiffuziya niobiya, indiya, olova pri formirovanii dvukhsloinykh sistem na monokristallicheskom kremnii [Niobium, indium, and tin heterodiffusion during formation of two-layer systems on silicon single crystals]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 771–775. <https://doi.org/10.1134/S0036023611050020>
15. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Pereraspredelenie komponentov v sisteme niobii-kremnii pri vysokotemperaturnom protonnom obluchenii [Redistribution of components in the niobium-silicon system under high-temperature proton irradiation]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 12, pp. 1617–1619. <https://doi.org/10.1134/S1063782611120025>
16. Lugansky L. B., Tsebro V. I. Chetyrekhzondovye metody izmereniya udel'nogo soprotivleniya obraztsov, imeyushchikh formu pryamougol'nogo parallelepipeda [Four-Probe Methods for Measuring the Resistivity of Samples in the Form of Rectangular Parallelepipeds]. *Pribory i tekhnika eksperimenta = Instruments and Experimental Techniques*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 118–129. <https://doi.org/10.7868/S0032816215010206>
17. Bondarenko V. B., Davydov S. N., Filimonov A. V. Estestvennye neodnorodnosti potentsiala na poverkhnosti poluprovodnika pri ravnovesnom raspredelenii primesi [Inherent potential inhomogeneity on the semiconductor surface for equilibrium impurity distribution. Semiconductors]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 1, pp. 41–44. <https://doi.org/10.1134/S1063782610010069>
18. Landau L. D., Lifshic E. M. Elektrodinamika sploshnykh sred [Electrodynamics of continuous media]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2019. 656 p.
19. Webster A. Partial differential equations of mathematical physics. Second edition (Dover Books on Mathematics). New York, Dover Publications Inc., 2016. 464 p.
20. Voigtlander B. Scanning Probe Microscopy. Atomic Force Microscopy and Scanning tunneling microscopy. Berlin, Springer Publ., 2015. 382 p.
21. Luzyanin S. E., Filippov V. V. Metodika izmereniya elektroprovodimosti diffuzionno-legirovannykh poluprovodnikov i soprotivleniya kontaktov metall-poluprovodnik [Method for measuring the electrical conductivity of diffusion-doped semiconductors and the resistance of metal-semiconductor contacts]. *Prikladnaya fizika = Prikladnaya fizika*, 2022, no. 6, pp. 43–50. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2022-6-43-50>
22. Chernyak A. A., Chernyak Zh. A. Matematicheskie raschety v srede Mathcad [Mathematical calculations in the Mathcad environment]. Moscow, Yurajt Publ., 2023. 163 p.
23. Filippov V. V., Vlasov A. N. Probe measurements of the potential distribution in anisotropic semiconductor crystals and films. *Russian Microelectronics*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 428–432. <https://doi.org/10.1134/S1063739712070190>

Информация об авторах / Information about the Authors

Филиппов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры математики и физики института естественных, математических и технических наук, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского; Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (Первый казачий университет), Липецкий казачий институт технологий и управления (филиал), г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: wwfilippow@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4323-351X

Лузянин Сергей Евгеньевич, старший преподаватель кафедры информатики, информационных технологий и защиты информации, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: luzyanin_se@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9788-6500

Мицук Сергей Васильевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информатики, информационных технологий и защиты информации, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: directorat-IEMiTN@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0243-4593

Vladimir V. Filippov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Mathematics and Physics of the Institute of Natural, Mathematical and Technical Sciences, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Moscow State University of Technologies and management named after K. G. Razumovsky (First Cossack University), Lipetsk branch, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: wwfilippow@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4323-351X

Sergey E. Luzyanin, Senior Lecturer of the Department of Informatics, Information Technologies and Information Security, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: luzyanin_se@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9788-6500

Sergey V. Mitsuk, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Informatics, Information Technologies and Information Security, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: directorat-IEMiTN@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0243-4593

УДК 621.375.826

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181>



Особенности структурирования ультрадисперсных частиц hBN на поверхностях полиамидных филаментов

А. П. Кузьменко¹ ✉, А. В. Кочура¹, В. В. Родионов¹, В. Г. Заводинский¹,
Н. М. Игнатенко¹, Зо Хтет Аунг¹, А. И. Колпаков¹, Е. Ю. Орлов¹, Т. Л. Озерова²,
Мьо Мин Тан³, О. А. Горкуша⁴

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

² ООО «Курскхимволокно»
Силикатный проезд, д. 1, г. Курск 305026, Российская Федерация

³ Научно-технический исследовательский центр,
г. Пьин Оо Лвин, Республика Союз Мьянма

⁴ Хабаровское отделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Дальневосточного отделения Российской академии наук
ул. Серышева, д. 60, оф. 312, г. Хабаровск 680038, Российская Федерация

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель. Установление механизма формирования нанопленок из ультрадисперсных двумерных кристаллов гексагонального нитрида бора.

Методы. Плёночные структуры из ультрадисперсных двумерных кристаллов гексагонального нитрида бора создавались как на поверхности филамента, отделенного из полиамидной нити из PA-6, так и на кремниевой подложке. Для закрепления UC hBN из водной коллоидной системы на поверхностях использовалась ультразвуковая обработка. Характеризация UC hBN и пленок из них была выполнена методами: конфокальной, сканирующей электронной с энергодисперсионным элементным анализом зондовой атомно-силовой микроскопии, колебательной спектроскопии ИК-Фурье и комбинационного (рамановского) рассеяния, а также флуоресцентной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния.

Результаты. Получена зависимость интенсивности линии E_{2g} ($I = 1362,8 \text{ см}^{-1}$) в спектре RS пленочной структуры, осажденной на поверхности филаментов из водной CS UC hBN от времени UST – $t_{уст}$. По результатам анализа конфокальных, SEM и AFM-изображений, RS-спектроскопии доказана многослойность пленочных структур UC hBN на поверхности филаментов и кремниевой пластине. В спектре FS зарегистрированы возбуждения на линиях, лежащих внутри запрещенной зоны.

Заключение. Образование структур на поверхностях филаментов и кремниевой пластине из водной коллоидной системы частиц UC hBN после UST в плоскости гексагонов с размерами до 1 мкм за счет ковалентных связей и/или с образованием многослойных структур с высотой от 3,6 до 340 нм – ван-дер-ваальсовых и ионно-ковалентных связей.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора; ультрадисперсные частицы; полиамидные филаменты; связи Ван-дер-Ваальса; ковалентные связи; экситоны.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (з/з № 0851–2020–0035) и в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

© Кузьменко А. П., Кочура А. В., Родионов В. В., Заводинский В. Г., Игнатенко Н. М., Зо Хтет Аунг, Колпаков А. И., Орлов Е. Ю., Озерова Т. Л., Мьо Мин Тан, Горкуша О. А., 2023

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(3): 161–181

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

Для цитирования: Особенности структурирования ультрадисперсных частиц hBN на поверхностях полиамидных филаментов / А. П. Кузьменко, А. В. Кочура, В. В. Родионов, В. Г. Заводинский, Н. М. Игнатенко, Зо Хтет Аунг, А. И. Колпаков, Е. Ю. Орлов, Т. Л. Озерова, Мьо Мин Тан, О. А. Горкуша // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 161–181. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181>

Поступила в редакцию 14.07.2023

Подписана в печать 18.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Peculiarities of Structuring of Ultrafine hBN Particles on the Surfaces of Polyamide Filaments

Alexander P. Kuzmenko¹ ✉, Aleksey V. Kochura¹, Vladimir V. Rodionov¹,
Vladimir G. Zavodinsky¹, Nikolai M. Ignatenko¹, Zaw Htet Aung¹,
Artem I. Kolpakov¹, Evgeniy Yu. Orlov¹, Tatiana L. Ozerova², Myo Ming Tan³,
Olga G. Gorkusha⁴

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

² Limited Liability Company "KurskKhimvolokno"
1 Silikatny pass., Kursk 305026, Russian Federation

³ Science and Technology Research Centre
Pyin Oo Lwin, Republic of the Union of Myanmar

⁴ Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Institute of Applied Mathematics, Khabarovsk Division
60 Serysheva Str., of. 312, Khabarovsk 680038, Russian Federation

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose. Establishment of the mechanism of formation of nanofilms from ultrafine two-dimensional crystals of hexagonal boron nitride.

Methods. Film structures from ultrafine two-dimensional crystals of hexagonal boron nitride were created both on the surface of a filament separated from a PA-6 polyamide yarn and on a silicon substrate. Ultra sonication was used to fix UC hBN from an aqueous colloidal system on surfaces. The characterization of UC hBN and films made from them was performed by the following methods: сcanning electron with energy dispersive elemental analysis, probe atomic force microscopy, vibrational Fourier IR spectroscopy (and Raman (Raman) scattering, as well as fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry and X-ray phase analysis, small-angle X-ray scattering.

Results. The dependence of the intensity of the E_{2g} line ($I = 1362.8 \text{ cm}^{-1}$) in the RS spectrum of a film structure deposited on the surface of aqueous CS UC hBN filaments on the time $UST - t_{UST}$ has been studied. Based on the results of the analysis of confocal, SEM and AFM images, RS and FS spectroscopy, the multilayer nature of the UC hBN film structures on the surface of the filaments and the silicon wafer was proved. The FS spectrum contains excitations on lines lying inside the band gap.

Conclusion. The formation of structures on the surfaces of filaments and a silicon plate from an aqueous CS of UC hBN particles after UST occurs due to either covalent bonds in the plane of hexagons with abnormal sizes up to $1 \mu\text{m}$, or van der Waals and ionic-covalent bonds with the formation of multilayer structures with heights from 3.6 to 340 nm.

Keywords: hexagonal boron nitride; ultrafine particles; polyamide filaments; van der Waals bonds; covalent bonds; excitons.

Funding: The work was supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (g/z No. 0851-2020-0035) and within the framework of the strategic academic leadership program "Priority-2030" (Agreement No. 075-15-2021-1213).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Kuzmenko A. P., Kochura A. V., Rodionov V. V., Zavodinsky V. G., Ignatenko N. M., Zaw Htet Aung, Kolpakov A. I., Orlov E. Yu., Ozerova T. L., Myo Ming Tan, Gorkusha O. G. Peculiarities of Structuring of Ultrafine hBN Particles on the Surfaces of Polyamide Filaments. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 161–181. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181>

Received 14.07.2023

Accepted 18.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Формирование 0D, 1D, 2D и 3D-мерных наноструктур, обладающих целым комплексом уникальных функциональных и эксплуатационных характеристик, относится к одному из крайне востребованных и перспективных научно-технических направлений [1–16]. В качестве перспективного кандидата в этих целях вполне закономерно выступает гексагональный нитрид бора UC hBN, являющийся одним из представителей двумерных материалов. Исследовательский интерес к UC hBN в последнее время устойчиво занимает лидирующие позиции по количеству ежегодно публикуемых статей (порядка тысячи) и цитирований на них (свыше 4000). В значительной степени это продиктовано как уникальностью и комплексностью сочетания его физико-химических свойств, так и активным расширением горизонтов его практического применения. В зависимости от способа синтеза для UC hBN свойственна низкая удельная плотность (ρ): от $0,6 \cdot 10^3$ кг/м³ – для аэрогеля и $2,18 \cdot 10^3$ кг/м³ – для типового порошка, при удельной поверхности (вплоть 1050 м²/г), которая оказывается по порядку величины сопоставима с ней у обширного семейства углеродных наноструктур. Изоэлектронное родство между их решетками приводит к развитому полиморфизму (у UC hBN существует 30 кристаллических фаз) и мультимерности структур: с 0D и 3D-размерностями.

Важно отметить свойственные UC hBN: высокую термостабильность (при температуре плавления $T_m = 3246$ К устойчивость к термическому окислению сохраняется на воздухе до 1276 К, в вакууме – до 1673 К, а в инертной атмосфере – до 3073 К); высокую реакционную инертность на воздействие большинства распространенных химических соединений. Теплопроводность α у UC hBN соизмерима по порядку величины с α для графена – до 1000 В/(м·К). Являясь диэлектриком (электросопротивление $10^{12} \dots 10^{14}$ Ом·см), UC hBN обладает высокой термоударной стойкостью и диэлектрической теплостойкостью.

В UC hBN удивительным образом сочетаются низкая фрикционность (введение UC hBN снижает трение на 45% и износ на 89%) и механотермическая прочность. Объемный модуль Юнга равный 36,5 ГПа для UC hBN оказывается выше, чем в металлах и керамике. Рекордно высокое значение E обусловлено сильной анизотропией, характерной для послойной кристаллической структуры UC hBN. В таких условиях действует два существенно отличающихся по энергии типа взаимодействия: ковалентное (до 5 эВ) – внутри каждого гексагонального моно слоя и Ван-дер-ваальсово (0,1 эВ) между ними. Для достижения характерной для керамик изотропности в изделия с UC hBN вводятся соответствующие добавки до уровня $\geq 30\%$.

Установлению механизмов, обеспечивающих реализацию всех указанных физико-химических свойства UC hBN, в настоящее время способствует использование широкого арсенала наноинструментальных аналитических методов, среди которых особую роль выполняют исследования кристаллической и химической структуры методами электронной сканирующей (SEM) и просвечивающей микроскопии (ТЕМ с высоким разрешением (HR TEM)), колебательной ИК-Фурье-спектроскопии и комбинационного (рамановского) рассеяния света (RS), включая эмиссионные методы.

Применительно к представленным в данной работе результатам отметим эффективность взаимодействия электромагнитного излучения с UC hBN. Наличие высокой анизотропии у этого 2D-мерного материала обеспечивает высокое поглощение излучения в ИК-диапазоне [17]. Пластины толщиной 3,29 мм из многослойного гибрида графена – UC hBN в наночастичном виде обладают рекордно малой отражательной способностью ($R = -67,35$ дБ) в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне на частоте $f = 8,04$ ГГц [7], аналогично существенное ее снижение достигалось для состава UC hBN NC/GNF из частиц UC hBN и наночешуйчатого графита со сдвигом минимума R при уменьшении толщины слоя вплоть до $f = 17,28$ ГГц [18], как на пленочных покрытиях из UC hBN на пиролитическом углероде, когда самая низкая величина $R = -21,72$ дБ была зарегистрирована на $f = 17,28$ ГГц и ее величина не превышала -10 дБ [19]. Наряду с этим удивительным является наличие высокоскоростной (до 10^7 имп/с) излучательной способности UC hBN в ультрафиолетовой области, что повышает перспективность этого соединения для стремительно развивающейся области нанофотоники и квантовой обработки информации [20–23]. При деформационном воздействии UC hBN, являясь

типичным диэлектриком, трансформируется в полупроводник [24], что подтверждено, в частности, смещением на $3,0 \pm 0,7$ см⁻¹ характерной линии 1367 см⁻¹ в спектре RS [25]. В гетероструктурном переходе UC hBN – графен изучен термоэлектрический эффект с коэффициентом Зеебека 99,3 мкВ/К [26].

В настоящей работе исследованы особенности структурирования и закрепления на поверхностях синтетических волокон вандерваальсовских двумерных гексагональных частиц нитрида бора UC hBN.

Материалы и методы

Для исследований были отобраны образцы комплексных крученых нитей 15,6 текс из шпудлей, производимых на ООО «Курскхимволокно» (группа компаний ПАО «КуйбышевАзот»). Из фрагментов из РА-6 текстильной нити были отделены филаменты (Ф), что проиллюстрировано на рисунках 1, а–г. Отметим, что диаметр Ф изменялся от 20 до 50 мкм, как это видно из рисунков 1, а–с. Изображение Ф в конфокальном микроскопе (СМ) приведено на рисунке 1, а и SEM-изображения (JSM-6610LV) после нанесения 11%-ного замасливателя Drifly PA90 – на рисунке 1, b после двухминутной обработки ультразвуковым диспергатором (UST) «Волна» УЗТА-0.4/22-ОМ на мощности ультразвука 20 Вт на частоте 22 кГц.

Наносимые частицы гексагонального нитрида бора UC hBN предварительно были охарактеризованы по: структуре с помощью SEM; элементному составу – энергодисперсионного анализатора (EDX) (Oxford Instrments X-Max Silicon Drift Detector, чувствительность до 0,1); кристаллической структуре – рентгеновского дифрактометра (GBC ЕММА, излучение Cu K α в геометрии θ -2 θ с шагом 0,02 градуса); химической структуре – FTIR – ИК-Фурье-спектрометра (Nicolet iS 50, спектральное разрешение до

0,125 см⁻¹); сканирующего зондового конфокального рамановского микроспектрометра OmegaScore AIST-NT (разрешение

пространственное – 400 нм и спектральное – до 0,8 см⁻¹); форме и статистическим размерам малоугловым рентгеновским рассеянием (SAXS).

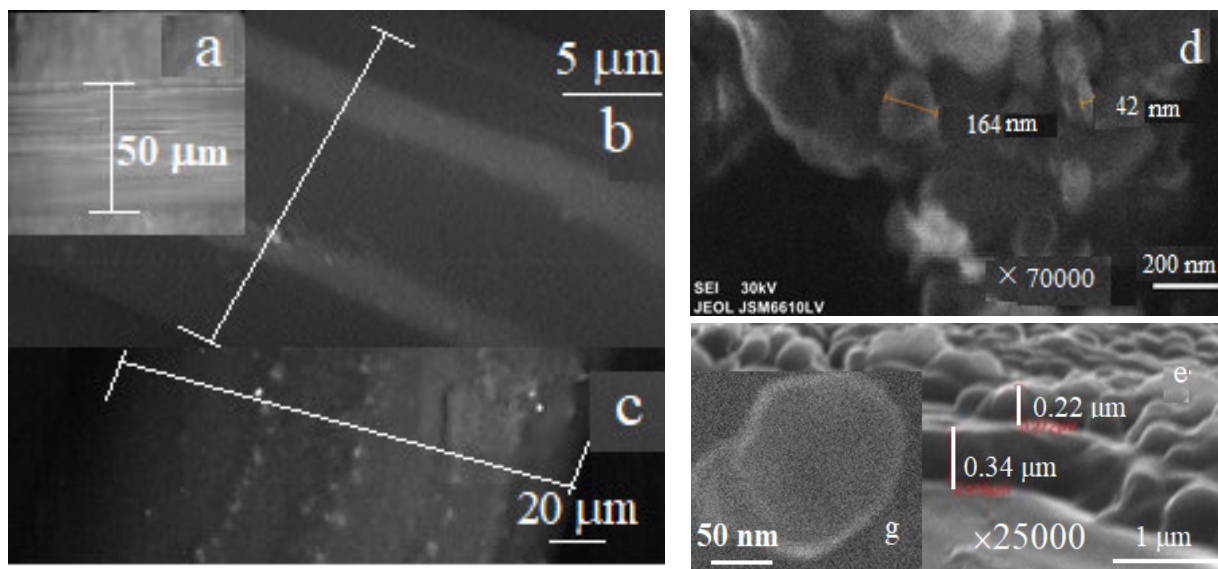


Рис. 1. Изображения полиамидных филаментов: а – одиночного в исходном состоянии (конфокальный микроскоп CM); б – с preparацией и 2-минутной UST-обработкой; в – с preparацией и 2-минутной UST обработкой с UC hBN (указаны диаметры); д – форма частиц UC hBN; е – два слоя из частиц UC hBN на поверхности среза Ф; г – поверхности частицы UC hBN с четко выраженной гексагональной формой

Fig. 1. Images of polyamide filaments: а – single in the initial state (confocal microscope CM); б – with preparation and 2-minute UST treatment; в – with preparation and 2-minute UST treatment with UC hBN diameters are indicated); д – particle shape UC hBN; е – two layers of UC hBN particles on the filament cut surface F; г – on the surface of a UC hBN particle with a clearly defined hexagonal shape

Нанодисперсный порошок UC hBN в CS обрабатывался в течение 1 часа с помощью UST, после чего визуально определялось время наибольшего стабильного существования (без осадка) t_{stab} (мг) полученной CS. Наибольшее t_{stab} составило 36 часов для CS: № 1 – 50 мг порошка UC hBN в 100 мл 11%-ной эмульсии замасливателя Drify PA90; № 2 – 30 мг – 50:50 мл деионизированной воды 11%-ной эмульсии замасливателя; № 3 – 20 мг 10:10 мл деметилформамида и 11%-ной эмульсии замасливателя. В CS № 3 частицы UC hBN становились лиофильными, т. е. легко растворимыми. Все дальнейшие исследования выполнялись на частицах UC hBN CS № 1.

Образцы PA-6 Ф с длиной 20 мм, выделенные из PA-6 нитей, жестко закреплялись в выпрямленном состоянии, погружались в CS № 1, подвергались обработке ультразвуковым диспергатором в течение $t_{UST} = 2, 4, 5, 7$ и 9 мин и осушались. Осажденная на поверхности PA-6 пленка из частиц UC hBN при указанных t_{UST} была исследована методами конфокальной (CM), сканирующей электронной (SEM) с энергодисперсионным элементным анализом (EDX), зондовой атомно-силовой микроскопии (AFM), колебательной спектроскопии ИК-Фурье (FTIR) и комбинационного (рамановского) рассеяния (RS), а также флуоресцентной спектроскопии

(FS). Спектры RS от пленок на поверхности Φ измерялись не менее чем в 10 точках. По статистике возбуждение основной линии в спектре RS для hBN $E_{2g} = 1362,8 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось не менее чем в 84% измерений, выбираемых в верхней точке вдоль каждого образца Φ цилиндрической формы, что соответствовало высокому уровню сплошности пленок.

Результаты и их обсуждение

Оптическое изображение, полученное на СМ поверхности Φ в исходном состоянии (см. рис. 1, а), имело характерные продольные полосы, возникающие из-за неровностей канала фильеры, применяемой при их формировании. Эти неровности после UST-обработки становились более четко выраженными и имели размеры до 2 мкм, что видно из сравнения рисунков 1, а и б. Это, очевидно, способствовало закреплению частиц UC hBN на поверхности Φ под воздействием UST. Отмечалось заполнение частицами UC hBN указанных неровностей с образованием регулярных продольных рядов, что продемонстрировано SEM-изображением (см. рис. 1, с).

В исходном состоянии частицы UC hBN были агрегированы и образовывали многослойные структуры с толщиной от 42 до 100 нм с поперечными размерами от 124 до 200 нм, что соответствовало

сертификату производителя (см. рис. 1, d). На SEM-изображении (с увеличением в $70 \cdot 10^3$ раз) отмечена характерная для частиц UC hBN гексагональная форма, но с весьма размытыми гранями.

По SEM и AFM-изображениям осадка эмульсии на подложке из кремния в качестве модельного образца, по гранулометрическому анализу средний размер частиц UC hBN после UST-обработки составил ~ 125 нм. Установлено, что ультразвуковая обработка эмульсии частиц UC hBN не приводила к заметным изменениям, как по форме, так и по размеру. Согласно SEM изображению (с увеличением в $90 \cdot 10^3$ раз; см. рис. 1, g) форма отдельной частицы UC hBN, закрепленной на поверхности филамента после UST-обработки, сохранила гексагональную форму.

Был проведен SEM-анализ поверхности и элементного распределения EDX в наклонном срезе (под углом до 45°) Φ с пленочным покрытием из (рис. 2, а). При его формировании время UST-обработки было существенно большим: t_{UST} до 30 мин. Отмечено формирование на поверхности Φ по крайней мере двух слоев с близкими толщинами: 340 и 220 нм (см. рис. 1, е). Результаты EDX-анализа подтвердили наличие на срезе структур, содержащих В и N со стехиометрическим элементным составом (рис. 2, б и с).

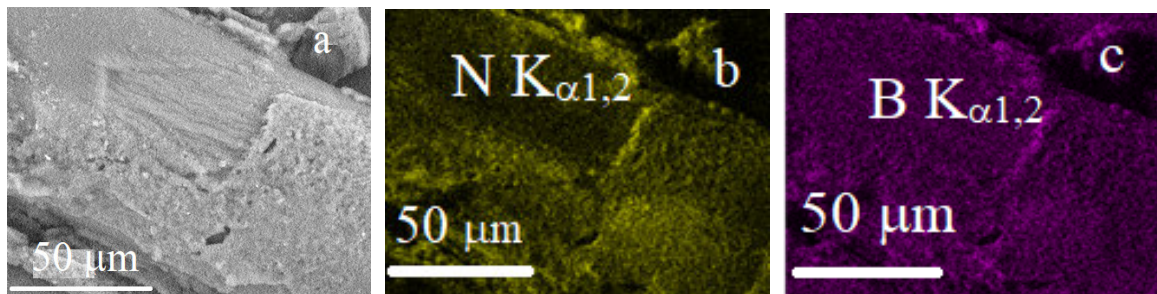


Рис. 2. SEM и EDX-изображения среза Φ : а – общий вид среза со слоями отделившейся при резке пленки; б и с – распределения азота и бора

Fig. 2. SEM and EDX images cross section of the F cut: a - general view of the cross section of the filament with layers of the film separated during cutting; b and c - distributions of nitrogen and boron

Рентгенофазовый анализ (XRD) образцов UC hBN, как в исходном состоянии, так и после UST-обработки, подтвердил наличие и неизменность кристаллической гексагональной структуры, как видно из таблицы 1. Интенсивности линий кубической структуры cBN очень слабые или совпадают с линиям UC hBN, что свидетельствует о гомофазности состава образцов используемого порошка UC hBN как в исходном состоянии, так и после обработки UST. Размер области когерентности для характерной длины волны $x\text{-Ray Cu } K_{\alpha}$ $\lambda = 0,1541$ нм по уровню $0,5 (F_{\text{WHM}})$ $\beta = 0,44$ для основного

рефлекса $2\theta = 26,85^\circ$ по формуле Дебая – Шеррера: $L = 0,9\lambda/(\beta \cos\theta) \sim 0,35$ нм. Полученная величина L соответствовала толщине одного слоя UC hBN, определенного по HR TEM 0,34 нм [18]. Высота наблюдаемых уступов в пленке из UC hBN по SEM-изображению среза Φ , сделанного под углом 45° , достигала ~ 220 и 340 нм (рис. 1, е). Принимая во внимание, что эти размеры соответствовали гипотенузе, фактическая толщина пленки составила ~ 410 нм. Это на три порядка выше толщины одной частицы UC hBN. Такое отличие обусловлено интенсивной ультразвуковой обработкой UST.

Таблица 1. Идентификация дифрактограммы UC hBN

Table 1. Identification of the UC hBN diffraction pattern

$2\theta,^\circ$	26,85	41,71	43,32	43,98	50,31	50,45	55,33	59,74	71,62	74,12	76,15
I, a.u.	1000	126	31	44	43	34	46	15	13	13	48
hkl	002	100	111	101	102	020	004	103	104	202	110
BN	h	h	c	h	h	c	h	h	H	c	h

Неизменность химической структуры UC hBN до и после UST-обработки подтверждена спектральным анализом RS. Фрагмент спектра в области с характерной для этого соединения линией E_{2g} показан на рисунке 3, а. Изменения интенсивности этой линии $I_{\text{UC hBN}} = 1362,8 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от времени UST-обработки t_{UST} предствалены на рисунке 3, с со вставкой на рисунке 3, d. Отметим, что это возбуждение в спектре RS соответствует внутривибрационным колебаниям [25; 27; 28]. Помимо этого были обнаружены межплоскостные сдвиговые колебания на низкочастотной составляющей $52,5 \text{ см}^{-1}$ (вставка на рисунке 3, b), что согласовывалось с результатами работ [29; 30].

В спектре FTIR также не было изменений химической структуры после UST-обработки (рис. 4, а). Наблюдались две четкие линии поглощения: $T = 762,9 \text{ см}^{-1}$ и $T = 1339,6 \text{ см}^{-1}$, дополняющие спектр RS и соответствующие внутривибрационным

B – N и внеплоскостным B – N – B колебаниям соответственно. Следует отметить более интенсивное поглощение на линии колебаний B – N – B, наблюдаемое после UST-обработки UC hBN. Как это ранее показано в [31], в таких условиях, помимо sp^2 -гибридизированных электронов, обуславливающих вандерваальсовские связи между слоями, дополнительно возникают взаимодействия sp -гибридизированных электронов, образующих более прочные ионно-ковалентные связи. На это указывает и рост интенсивности $I_{\text{UC hBN}} = 1362,8 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3, d) при увеличении до 7 мин длительности UST-обработки поверхности филаментов с нанесенными частицами UC hBN. Относительное уменьшение интенсивности $I_{\text{UC hBN}}$ этой линии при более продолжительной UST-обработке ($t_{\text{UST}} \geq 9$ мин) можно, очевидно, объяснить кавитационным разогревом поверхности Φ .

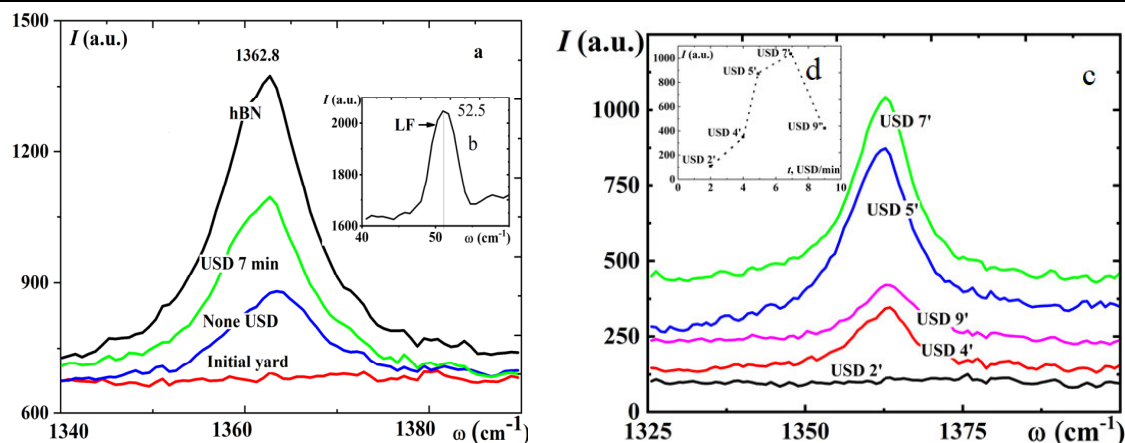


Рис. 3. Спектры RS: а – UC hBN частицы – линия $I_{UC\ hBN} = 1362,8\text{ см}^{-1}$; без ультразвуковой обработки None UST от частиц UC hBN на поверхности Ф ПА-6; ультразвуковая обработка – UST 7 мин; Initial yard – поверхность Ф из ПА-6; б – низкочастотная составляющая RS; с – ультразвуковая обработка в течение 2, 4, 5, 7 и 9 мин (UST 2', 4' мин, 5' мин, 7' мин и 9'); д – зависимость от времени интенсивности основной линии $I_{UC\ hBN} = 1362,8\text{ см}^{-1}$

Fig. 3. Raman scattering spectra: а – UC hBN particles – line $I_{UC\ hBN} = 1362.8\text{ cm}^{-1}$; without sonication None UST from UC hBN particles on F PA-6 surface; ultrasonic treatment - UST 7 min; Initial yard - F surface from PA-6; б - is the low frequency component of RS; с – ultrasonic treatment for 2, 4, 5, 7 and 9 min (UST 2', 4', 5', 7' and 9'); д – is the time dependence of the main line intensity $I_{UC\ hBN} = 1362.8\text{ cm}^{-1}$

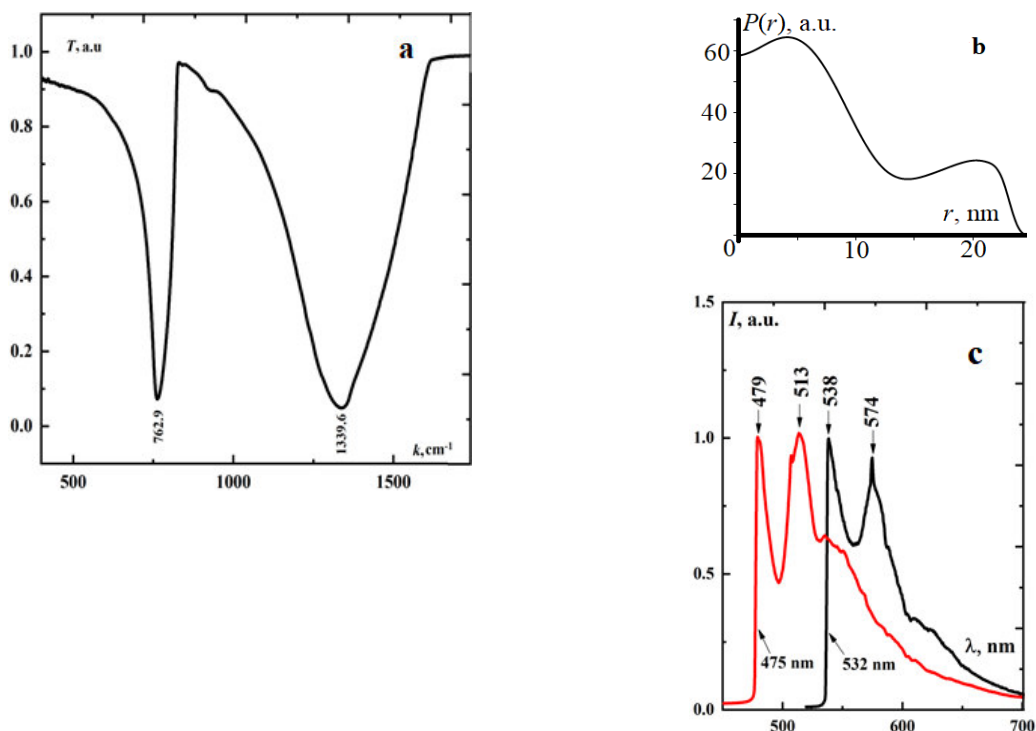


Рис. 4. Характеризация частиц UC hBN методами: а – FTIR коэффициент поглощения; б – распределение радиусов по данным SAXS; с – флуоресцентные излучения при лазерной накачке на $\lambda = 475$ и 532 нм

Fig. 4. Characterization of UC hBN particles by methods: а – FTIR absorption coefficient; б – is the distribution of radii according to SAXS data; с – fluorescent radiation during laser pumping at $\lambda = 475$ and 532 nm

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) коллоидной системы на водной основе из частиц UC hBN после диспергирования в течение $t_{UST} = 7$ мин показаны на рисунке 4, б. Отметим, что CS с частицами UC hBN наполнялся капилляр, где они свободно перестраивались. На представленной зависимости распределения радиусов парных импульсов $P(r)$ присутствуют два максимума 5 и 20 нм. Содержание частиц каждого размера сильно отличалось, составляя 65 и 23 а.е. соответственно. С учетом толщины одного слоя 0,34 нм [18] для $r = 5$ нм соответствующее число слоев N достигало ~ 15 , что свидетельствовало о возможности возникновения ионно-ковалентных связей в процессе UST-обработки частиц UC hBN.

В модельном эксперименте на частицах UC hBN из CS после UST-обработки ($t_{UST} = 7$ мин), осажденных на кремниевой подложке, проанализированы особенности структурирования на СМ, встроенном в рамановский микроспектрометр OmegaScore AIST-NT с разрешением: пространственным ~ 400 нм и спектральным $\sim 0,8$ см $^{-1}$. Для возбуждения использовано лазерное излучение с длиной волны $\lambda_{exit} = 475$ нм (мощность 25 мВт) и 532 нм (мощность 50 мВт). Анализ FS на этих λ_{exit} проведен в диапазоне: 450...750 нм и 550...850 нм соответственно. Полученные спектры FS были нормированы и представлены линиями относительно $\lambda_{475} = 513$ нм и $\lambda_{532} = 574$ нм (см. рис. 4, с). После фиттирования гауссовым распределением спектров в отмеченных диапазонах были выделены возбуждения на линиях ~ 535 и ~ 550 нм (для $\lambda_{exit} = 475$ нм) и ~ 580 , ~ 590 , ~ 610 и ~ 635 нм (для $\lambda_{exit} = 532$ нм). Отметим, что от лазерного источника на длине волны $\lambda_{exit} = 785$ нм (мощность не более 15 мВт) флуоресценция не была

зарегистрирована. Возникновение серий линий в спектре FS флуоресценции также, согласно выводам [32; 33], дополнительно подтверждало образование многослойных структур из частиц UC hBN в процессе UST-обработки, подобных экситонным колебаниям Френкеля. С учетом ширины запрещенной зоны E_g , энергий наблюдаемых возбуждений E_{em} и кинетической энергии экситона E_k его собственная энергия E_{exc} может быть выражена [36]:

$$E_{exc} = E_g - E_{em} + E_k. \quad (1)$$

Отметим, что именно величина E_k в правой части (1) способна существенно повысить величину E_{exc} . Как следует из рисунка 4, с, величина E_{exc} достигает нескольких электрон-вольт, т. е. оказалась на несколько порядков выше наблюдаемой в обычных условиях для объемных материалов. Таким образом, совокупность опытно наблюдаемой многослойности и экситонных возбуждений свидетельствовали о появлении *sp*-гибридизированных электронов и формировании ионно-ковалентных связей, вызываемых ростом дефектности UC hBN в процессе UST-обработки.

На AFM-микроскопе методом полуконтактной AFM-микроскопии изучены особенности структурирования частиц UC hBN на модельном образце в виде подложки из монокристаллического Si (001) (рис. 5, а, б, с). Сформировавшиеся структуры были зафиксированы магнетронной нанопленкой из Pt. Использован наиболее стабильно существующий раствор: 50 мг порошка UC hBN в 100 мл 11%-ный эмульсии замасливателя, применяемый в ООО «Курскхимволокно». Время UST-обработки $t_{UST} = 7$ мин задавалось с учетом максимальной величины $I_{UC\ hBN} = 1362,8$ см $^{-1}$ (см. рис. 3, с). Раствор был разбавлен изопропиловым спиртом и осаждался методом из капли на кремниевой подложке.

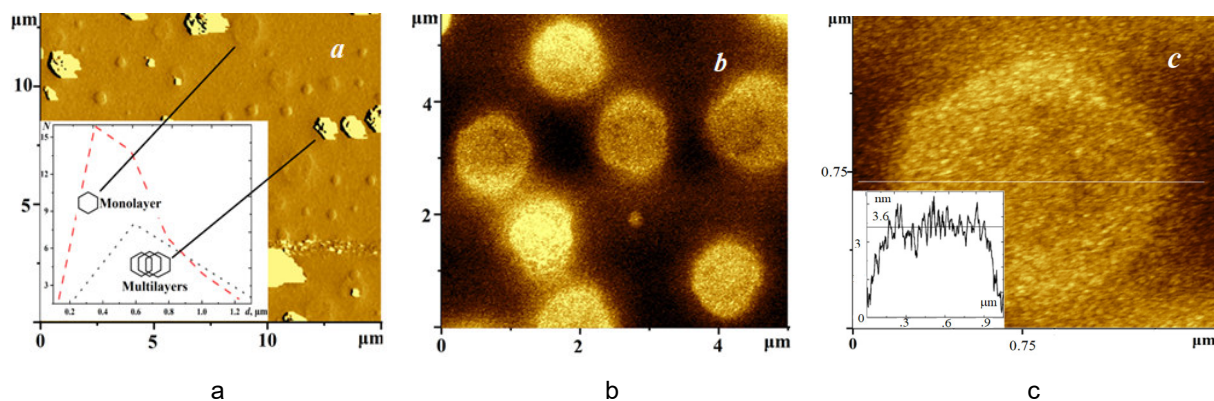


Рис. 5. Атомно-силовые изображения структурированных частиц UC hBN, осажденных из раствора в изопропиловом спирте на подложке из кремния после их фиксации магнетронной нанопленкой из Pt: а – 15×15 мкм (вставка с распределением размеров однослойных "Monolayer" и "Multilayers" структур); б – участок поверхности с частицами UC hBN со строго гексагональной формой; с – частица UC hBN (показан ее профиль; вставка с усреднением по высоте)

Fig. 5. Atomic force images of structured UC hBN particles deposited from a solution in isopropyl alcohol on a silicon substrate after their fixation with a Pt magnetron nanofilm: а – 15×15 μm² (insert with size distribution of single-layer "Monolayer" and "Multilayers" structures); б – surface area with UC hBN particles with a strictly hexagonal shape; с – UC hBN particle (its profile is shown; insert with height averaging)

Согласно рисунку 5, а структурирование частиц UC hBN возникает как на поверхности подложки, так и по высоте с образованием многослойных пленок. На вставке рисунка 5, а приведено их распределение по латеральным размерам в виде однослойных "Monolayer" и многослойных "Multilayers" структур. Отмечался преимущественный рост структур "Monolayer" с латеральными размерами от 100 до 1200 нм, тогда как "Multilayers" от 200 и более 1300 нм. Согласно рисунку 5, б доминировали структуры типа "Monolayer" с правильной гексагональной формой. Усредненная вдоль профиля высота структуры типа "Monolayer" достигала 3,6 нм при ее латеральном размере до 1 мкм (рис. 5, с). В этом случае число слоев N составляло порядка 10, что дополнительно подтверждало многослойность структурирования частиц UC hBN в процессе UST-обработки.

Возбуждение в спектрах RS (см. рис. 3, б) на поверхностях Ф низкочастот-

ных колебаний $\omega_{\text{нч}}$ являлось прямым доказательством многослойности пленки из UC hBN. Согласно выводам [30] появление этой линии в спектре RS возможно начиная с $N \geq 8$. С учетом измеренного значения $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$ из формулы для расчета $\omega_{\text{нч}}$ согласно [30–31]:

$$\omega_{\text{нч}} = (1/\pi C)(\alpha(1 \pm \cos(\pi/N))/2\mu)^{1/2}, \quad (2)$$

может быть оценен параметр α жесткости связи, принятый авторами для двух слоев равным $\alpha = 16,9 \cdot 10^{18} \text{ Н/м}^3$. В формуле (2) $\mu = 6,9 \cdot 10^{-27} \text{ кг/Å}^2$ фактически неизменна по величине, т. к. соответствует удельной массе частиц UC hBN; c – скорость света. Таким образом, появление в спектре RS $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$, очевидно, требует учета вклада в параметр α способа нанесения (метод ультразвукового диспергирования UST). В соответствии с выражением (2) этот параметр будет определяться формулой

$$\alpha = 2\mu(\pi c \omega_{\text{нч}})^2 - \cos(\pi/N). \quad (3)$$

Анализ (3) показывает, что возможная модуляция, вызванная влиянием

$\cos(\pi/N)$, может происходить только при малых N (до 8 слоев), т. к. при $N \rightarrow \infty$ $\cos(\pi/N) = 1$. Начиная $N = 8$ параметр α достигнет своего насыщения [30–31], что собственно в соответствии с (1) обуславливает появление $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$. В нашей ситуации влияние N не проявляется только из-за существенного роста межслоевой жесткости при UST-обработке, на что указывали представленные выше данные анализа XRD (см. табл. 1), результаты SEM (см. рис. 1, е) и AFM (см. рис. 5, а, с). Наблюдаемая многослойность пленочных покрытий из UC hBN, как на филаментах, так и на кремниевой пластине после обработки UST, указывала на увеличение их жесткости на два-три порядка.

Этот вывод подтверждается и многочисленными данными [29–31] по измерениям $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$ и их соответствием внутрислоевым, так называемым дыхательным, колебаниям, влияние параметра α на которые отсутствует. В пользу влияния UST-обработки на наблюдаемые в спектре RS изменения свидетельствуют как расчеты на основе теории функционала электронной плотности [24; 34], так и экспериментальные результаты, согласно которым механические напряжения, прикладываемые к частицам из UC hBN, вызывали их превращение из изолятора в полупроводник. Смена типа проводимости UC hBN в условиях механического деформирования объясняется усилением влияния зеренных границ и формирующимися дислокациями [25].

Представленные результаты были проанализированы модельными теоретическими расчетами по теории функционала плотности (DFT) с помощью вычислительных пакетов *abinit* [35] и *FHI96md* [36]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в обобщенно-градиентном приближении по схеме Педью – Бурке – Эрзенхофа [37] с использованием нормосохраняющих псевдопотенциалов,

оптимизированных в соответствии с моделью Вандербилта [38] по проекту *PseudoDojo* [39]. Энергия обрезания плоских волн составляла 40 Ридберг. Вычисления производились по одной k -точке зоны Бриллюэна (Γ -точка). Атомы в элементарной ячейке не были зафиксированы. Минимум полной энергии системы определялся по итерационному алгоритму Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS) [40–43].

В качестве модели нити использовали мономерные из PA-6 Ф. hBN рассматривался либо как бесконечный монослой, либо как плоская наночастица, содержащая десять шестиугольников.

Расчеты проводились поэтапно. На первом этапе вычислена равновесная конфигурация и полная энергия цепочки из PA-6 Ф применительно к элементарной ячейке из 38 атомов, а также полная энергия монослоя hBN из 28 атомов в элементарной ячейке. Выбранные размеры элементарной ячейки были продиктованы уровнем приемлемого баланса между точностью расчетов и используемыми аппаратными возможностями вычислительной техники. Рассчитана также полная энергия модельной наночастицы, включающей 10 гексагонов hBN по аналогии [44]. Все атомы бора и азота внутри фрагмента hBN лежали в одной плоскости. Химическая структура Ф более сложна. Структурно ее атомы расположены в трех плоскостях: в центральной плоскости находятся атомы C, N, O и одиночные H, а остальные атомы водорода находятся в двух других плоскостях, параллельных первой. Расчеты отдельно для бесконечного монослоя нитрида бора и для бесконечной нити из Ф.

На рисунке 6, *a*, *b* показаны элементы Ф и монослоя hBN в суперячейке с параметрами *a*, *b*, *c*, которые могли транслироваться для получения бесконечной Ф и бесконечного монослоя hBN. Плотности электронных состояний

(DES) были представлены путем разброса энергетических уровней с использованием функций Гаусса с полушириной 0,1 эВ. Отметим, что рассчитанные плотности электронных состояний (DOS) для бесконечного монослоя hBN и для бесконечной нити Ф имели характерную для hBN большую ширину запрещенной зоны E_{gap} , которые составили 4,77 и 4,26 эВ соответственно.

На рисунке 6, *a, b* схематично представлены элементарные ячейки Ф и hBN со взаимным расположением атомов в молекулах Ф (углерода – С, кислорода – О, азота – N и водорода – H) и нитрида бора (бора – В и азота – N) для параллельной (*a*) и перпендикулярной (*b*) ориентации относительно монослоя hBN. Такая конфигурация предопределена асимметричностью молекулы в составе Ф относительно оси, проходящей через центры атомов углерода во всем монослое.

Был проведен анализ зависимости энергии связи E_{ad} от взаимного расположения атомов в Ф и нитрида бора в элементарной ячейке. В расчетах полной энергии для параллельной (рис. 6, *a*) и перпендикулярной (рис. 6, *b*) ориентаций элементарной ячейки Ф относительно такой же структуры hBN было установлено, что при ортогональной ориентации энергия связи E_{ad} увеличилась на 0,2 эВ, что фактически соответствовало слабому взаимодействию Ван-дер-Ваальса.

Ситуация радикально изменяется при учете влияния различного рода дефектов типа оборванные связи – вакансии и механические дефекты кручения, т. е. в условиях возникновения дефектных нарушений на бесконечных монослоях hBN и Ф, когда размеры бездефектных структур существенно сокращаются. В таких условиях расчеты были проведены на нанофрагментах Ф.

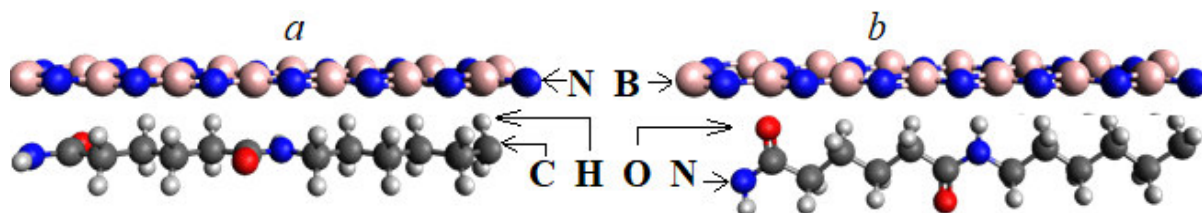


Рис. 6. Атомы в элементарных ячейках с ориентацией монослоев Ф и нитрида бора: *a* – параллельной; *b* – перпендикулярной

Fig. 6. Atoms in unit cells with F and boron nitride monolayers oriented: *a* – parallel; *b* – perpendicular

Исследовано влияние на энергию связи E_{ad} в элементарной ячейке РА-6 Ф деформаций кручения (рис. 7, *a*). Относительный поворот ее частей выбирался в пределах максимально возможного модуля углового сдвига 45° и достигал 40° . Рассчитана полная энергия равновесной системы «наночастица нитрида бора» в элементарной ячейке тех же размеров (рис. 7, *b*).

В соответствии с рисунками 8, *a – e* были выполнены модельные расчеты для всей элементарной ячейки РА-6 Ф и ее

фрагмента как без учета, так и с учетом образования дефектов типа вакансий в монослое из наночастиц hBN. Рассчитана энергия связи E_{ad} для всех случаев:

- между бесконечной нитью РА-6 Ф и монослоем нитрида бора в виде вакансии в нем на позиции атома азота (рис. 8, *a*);
- фрагмент элементарной ячейки РА-6 Ф и наночастица нитрида бора с вакансией бора в двух положениях в монослое: вдали (*b*) и вблизи (*c*) от ячейки РА-6 Ф (рис. 8, *b*).

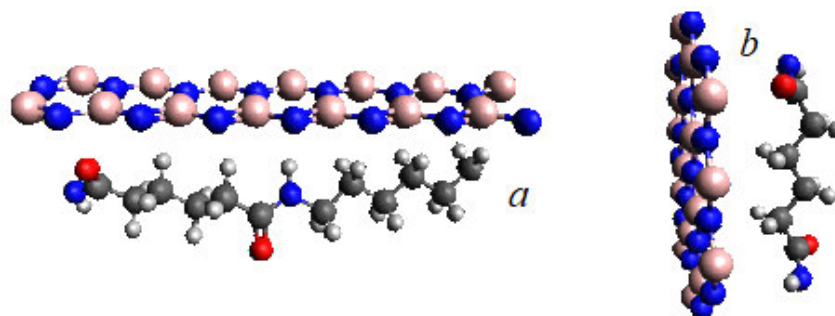


Рис. 7. Схематические изображения элементарных ячеек и нитрида бора: *a* – в условиях деформации кручения PA-6 Φ 40°; *b* – в равновесном положении модельной наночастицы hBN

Fig. 7. Schematic representation of elementary cells and boron nitride: *a* – under conditions of torsion strain PA-6 Φ 40°; *b* – in the equilibrium position of the hBN model nanoparticle

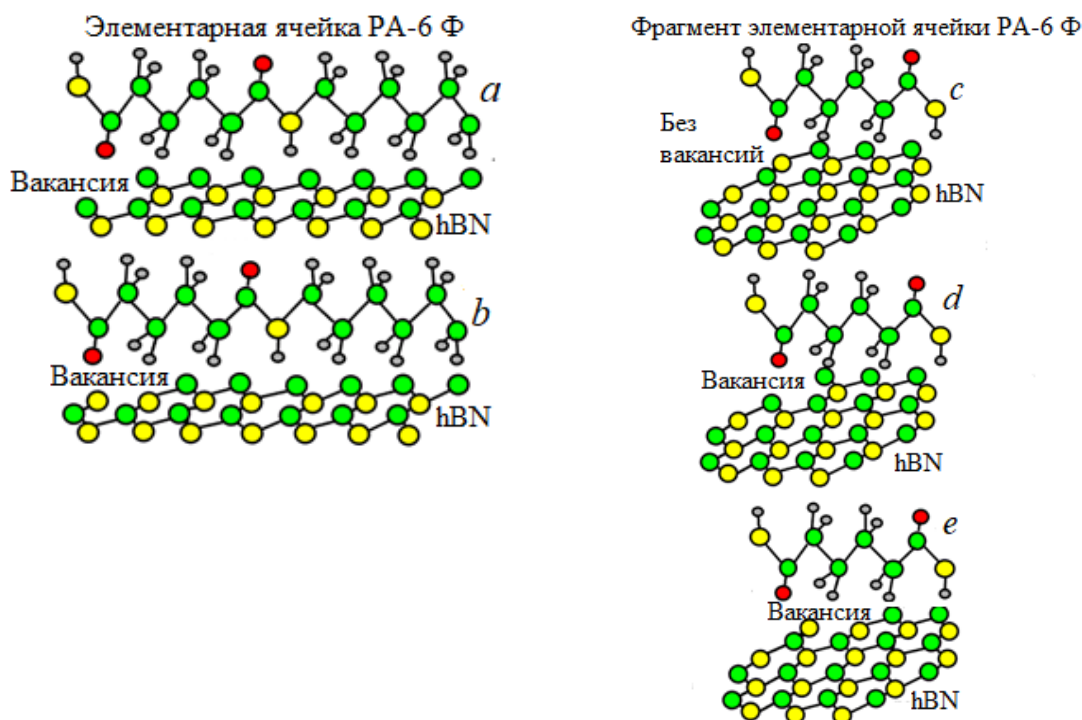


Рис. 8. Схематическое представление структур для расчетов энергии связи: для элементарных ячеек PA-6 Φ и hBN (*a*, *b*); для фрагментов элементарных ячеек PA-6 Φ и hBN без вакансий (*c*) и с вакансиями типа разрыва между атомами В (*d*) и N (*e*)

Fig. 8. Schematic representation of the structures for calculating the binding energy: for unit cells PA-6 Φ and hBN (*a*, *b*); for fragments of unit cells PA-6 Φ and hBN without vacancies (*c*) and with vacancies of the type of gap between B atoms (*d*) and N (*e*)

Энергия связи hBN с поверхностью PA-6 Φ (адгезии) в системе определялась по формуле

$$E_{ad} = E_{PA-6 \Phi / hBN} - E_{PA-6 \Phi} - E_{hBN}, \quad (4)$$

где E_{ad} – энергия адгезии в системе PA-6 Φ / hBN; $E_{PA-6 \Phi / hBN}$ – полная энергия системы PA-6 Φ / hBN; $E_{PA-6 \Phi}$ – полная энергия молекулы PA-6 Φ; E_{hBN} – полная энергия hBN. Все полученные результаты расчетов обобщены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты DFT-вычислений энергии адгезии системы PA-6 Ф / hBN**Table 2.** Results of DFT calculations of the adhesion energy of the PA-6 F / hBN system

Описание расчетной системы PA-6 Ф и hBN	E_{ad} , эВ (рис.)
1. Суперячейки параллельны	0,6 (рис. 6, <i>a</i>)
2. Суперячейки перпендикулярны	0,7 (рис. 6, <i>b</i>)
3. Суперячейки с деформацией кручения (40°)	0,5 (рис. 7, <i>a</i>)
4. Суперячейки PA-6 Ф и hBN с вакансией В	1,17 (8, <i>b</i>)
5. Равновесные фрагменты PA-6 Ф/hBN ($E_{PA-6 \text{ Ф} / hBN}$)	1,2–3,9 (рис. 7, <i>b</i> и 8, <i>c</i>)
6. Фрагменты PA-6 Ф и hBN с вакансией с В	3,8 (рис. 8, <i>d</i>)
7. Фрагменты PA-6 Ф и hBN с вакансией с N	<0,1 (рис. 8, <i>e</i>)

Представленные результаты вычислений свидетельствовали о возможности возникновения слабой связи в системе суперячеек PA-6 Ф / hBN, которая зависит от взаимной ориентации PA-6 Ф и hBN, деформации кручения филамента.

Вычисления показали, что в системе с равновесными фрагментами PA-6 Ф и hBN величина расчетной E_{ad} варьируется от 1,2 до 3,9 эВ для 60 атомов, что может быть обусловлено возникновением оборванных связей атомов азота на краях равновесных фрагментов PA-6 Ф и hBN. Также из-за вакансий бора в наночастицах hBN расчеты дали $E_{ad} = 3,8$ эВ.

Для физического обоснования схем реализации такой связи могут выступать: во-первых, соединения между атомами азота в PA-6 Ф и бора на краях наночастицы hBN, где присутствуют оборванные связи [48], во-вторых, атомы водорода в молекуле PA-6 Ф насыщают связи атома азота на краю наночастицы при наличии вакансий [44–46] и, в-третьих, атомы водорода в молекуле PA-6 Ф насыщают связи атомов азота при наличии вакансии бора. Данные механизмы проявляют себя при увеличении объемного содержания наночастиц нитрида бора в исходной CS, а также при увеличении процентного соотношения различного рода дефектов. В этой связи метод UST позволяет повысить объемную концентрацию наночастиц, а также получить наночастицы меньшего размера,

что, очевидно, может способствовать повышению адгезии нанодисперсного нитрида бора на поверхности к PA-6 Ф.

Выводы

Комплексным анализом наноинструментальными аналитическими методами изучены особенности структурирования двумерных гексагональных микро- и наноразмерных частиц гексагонального нитрида бора UC hBN в виде покрытий (со сплошностью не менее 84%), закрепленных при обработке (UST) на поверхностях синтетических из PA-5 Ф (с диаметрами от 20 до 50 мкм).

По данным электронной и атомно-силовой микроскопии, комбинационного (рамановского) рассеяния света по линии низкочастотных колебаний ($\omega_{LF} = 52,5 \text{ см}^{-1}$) показано, что UST-обработка Ф в коллоидных системах с микро- и наноразмерными частицами UC hBN приводила к формированию многослойных структур высотой от 3,6 до 340 нм из гексагонов с размерами до 1 мкм.

Возбуждение на $\lambda_{exit} = 475 \text{ нм}$ (мощность 25 мВт) и 532 нм (мощность 50 мВт) в спектрах FS серий линий (не менее трех) с энергиями, лежащими внутри запрещенной зоны широкозонного диэлектрика UC hBN, после UST-обработки подтверждало возникновение ионно-ковалентных связей за счет усиления роли зеренных границ, дислокаций, *sp*-гибри-

дизированных электронов и рождаемых электрон-дырочных пар (экситонов).

Результаты DFT-моделирования показывают существенное влияние дефектов (вакансий, оборванных связей) на

энергию связи UC hBN и Ф. Расчетная величина энергии $E_{ad} = 3,8 - 3,9$ эВ, получаемая с учетом вышеуказанных дефектов, косвенно подтверждает ионно-ковалентный характер возникающих связей.

Список литературы

1. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials / Mengna Li, Gordon Huang, Xiujuan Chenb [et al.] // *Nano Today*. 2022. Vol. 44. P. 101486(21).
2. Hexagonal boron nitride on III–V compounds: a review of the synthesis and applications / Yufei Yang, Yi Peng, Muhammad Farooq Saleem [et al.] // *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 4396(24). <https://doi.org/10.3390/ma15134396>.
3. Recent progress in fabrication and application of bn nanostructures and bn-based nanohybrids / D. V. Shtansky, A. T. Matveev, E. S. Permyakova [et al.] // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. P. 2810. <https://doi.org/10.3390/nano12162810>.
4. Novel boron nitride hollow nanoribbons / Zhi-Gang Chen, Jin Zou, Gang Liu, Feng Li [et al.] // *ACSNano*. 2008. Vol. 2, no. 10. P. 2183–2191.
5. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D- hBN): synthesis, properties and applications / Kailiang Zhang, Yulin Feng, Fang Wang [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. 2017. Vol. 5. P. 11992–12022. <https://doi.org/10.3390/c7-tca3000G>.
6. Перевислов С. Н. Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора // *Новые огнеупоры*. 2019. № 6. С. 35–40.
7. Mass fabrication and superior microwave absorption property of multilayer graphene/hexagonal boron nitride nanoparticle hybrids / Yongqing Bai, Bo Zhong, Yuanlie Yu [et al.] // *npj 2D Materials and Applications*. 2019. Vol. 3(1). P. 32.
8. 2D Hexagonal boron nitride coated cotton fabric with self-extinguishing property / R. Ambekar, A. Deshmukh, M. Suárez Villagrán [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12 (40). P. 45274–45280.
9. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials / Md Golam Rasul, Alper Kiziltas, Babak Arfaei [et al.] // *npj 2D Materials and Applications*. 2021. Vol. 5. P. 56. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>.
10. Large area hexagonal boron nitride monolayer as efficient atomically thick insulating coating against friction and oxidation / Xuemei Li, Jun Yin, Jianxin Zhou and Wanlin Guo // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25. P. 105701-1–105701-5.
11. Application of hexagonal boron nitride to a heat-transfer medium of an InGaN/GaN quantum-well green LED / Ilgyu Choi, Kwanjae Lee, Cheul-Ro Lee [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 18876–18884.
12. Developing flame-retardant, antibacterial cotton fabric by incorporating a linear polysiloxane-based coating / Xin Jin, Wennan Li, Shihao Wang [et al.] // *Industrial Crops & Products*. 2023. Vol. 191. P. 115934-1-115934-14.
13. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications / Ming-Yang Li, Chang-Hsiao Chen, Yumeng Shi, Lain-Jong Li // *Material Today*. 2015. Vol. 19(6). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.003>.
14. Topological phase singularities in atomically thin high-refractive-index materials / G. Ermolaev, K. Voronin, D. G. Baranov [et al.] // *Nature communications*. 2022. Vol. 13. P. 2049. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29716-4>.
15. Optical signatures of dirac electrodynamics for hBN– Passivated Silicene on Au(111) / J. Genser, D. Nazzari, V. Ritter [et al.] // *Nano Lett*. 2021. Vol. 21. P. 5301–5307.
16. Jingang Wang, Fengcai Ma, Mengtao Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 16801–16822.
17. Perfect interference less absorption at infrared frequencies by a van der Waals crystal / D. G. Baranov, J. H. Edgar, T. Hoffman [et al.] // *Physical Review B*. 2015. Vol. 92. P. 201405(R).

18. Enhanced microwave absorption properties of graphite nanoflakes by coating hexagonal boron nitride nanocrystals / Bo Zhong, Wei Liu, Yuanlie Yu [et al.] // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 420. P. 858–867. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.232>.
19. Wei Zhou, Peng Xiao, Yang Li. Preparation and study on microwave absorbing materials of boron nitride coated pyrolytic carbon particles // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 8455–8459.
20. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers / Toan Trong Tran, K. Bray, M. J. Ford [et al.] // *Nature Nanotechnology Letters*. 2016. Vol. 11. P. 37–41. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2015.242>.
21. Optical contrast signatures of hexagonal boron nitride on a device platform / Yanan Wang, Vivian Zhou, Yong Xie [et al.] // *Optical Materials Express*. 2019. Vol. 9, no. 3. P. 1223.
22. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure / Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. P. 1047.
23. Two-dimensional material nanophotonics / Fengnian Xia, Han Wang, Di Xiao [et al.] // *Nature Photonics*. 2014. Vol 8. P. 899–907.
24. Mechanics and mechanically tunable band gap in single-layer hexagonal boron-nitride / Jiangtao Wu, Baolin Wang, Yujie Wei [et al.] // *Mater. Res. Lett.* 2013. Vol. 1, no. 4. P. 200–206. <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2013.824516>.
25. Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride / Qiran Cai, Declan Scullion, Aleksey Falin [et al.] // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9(9). P. 3059–3067. <https://doi.org/10.1039/C6NR09312D>.
26. Thermoelectric transport across graphene / hexagonal boron nitride/graphene heterostructures / Chun-Chung Chen, Zhen Li, Li Shi, S. B. Cronin // *Nano Research*. 2014. Vol. 8. P. 666–672. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0550-8>.
27. Reich S., Ferrari A. C. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. P. 205201.
28. Lee J. U., Kim M., Cheong H. Raman spectroscopic studies on two-dimensional materials // *Appl. Microsc.* 2015. Vol. 45. P. 126–130.
29. A low frequency raman-active vibration of hexagonal boron nitride / T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, T. Sato // *Solid State Communications*. 1978. Vol. 25. P. 863–865.
30. Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals / I. Stenger, L. Schué, M. Boukhicha [et al.] // *2DMater.* 2017. Vol. 4. P. 031003.
31. Ордин С. В., Шарупин Б. Н., Федоров М. И. Нормальные решеточные колебания и кристаллическая структура анизотропных модификаций нитрида бора // *Физика и техника полупроводников*. 1998. № 9(9). С. 1033–1042.
32. Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra / Hua Chen, Ying Chen, Yun Liu [et al.] // *Optical Materials*. 2007. Vol. 29. P. 1295–1298. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.006>.
33. Дзюба В. П., Амосов А. В., Кульчин Ю. Н. Экситоны и низкопороговая оптическая нелинейность диэлектрических наносистем // *Вестник Дальневосточного отделения Академии наук*. 2016. № 4. С. 47–55.
34. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂ / X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu [et al.] // *Physical Review. B*. 2013. Vol. 87. P. 115413(8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115413>
35. ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties / X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade [et al.] // *Computer Phys. Comm.* 2009. Vol. 180. P. 2582–2615.
36. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamic / M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler // *Comput. Phys. Commun.* 1997. Vol. 107. P. 187–205.
37. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865.
38. Hamann D. R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 88. P. 085117.

39. The PseudoDojo : Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table / Van Setten, M. J. Giantomassi, M. E. Bousquet [et al.] // *Computer Physics Communications*. 2018. Vol. 226. P. 9–54.
40. Broyden C. G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms // *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications*. 1970. Vol. 6. P. 76–90.
41. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms // *Computer Journal*. 1970. Vol. 13 (3). P. 317–322.
42. Goldfarb D. A family of variable metric updates derived by variational means // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (109). P. 23–26.
43. Shanno D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (111). P. 647–656.
44. Thin-film composite polyamide membrane modified by embedding functionalized boron nitride nanosheets for reverse osmosis / Ruoxin Wang, Ze-Xian Low, Shasha Liu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 611. P. 118389.
45. Ab initio calculations of aluminium clustering on aluminium surfaces / A. P. Kuz'menko, N. A. Khokhlov, Lin Ko Ko [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. Vol. 1455. P. 012001.
46. Oleylamine functionalization of boron nitride nano-platelets for Polyamide-6 thermally conductive injection moulded composites / M. Bragaglia, L. Paelari, F. R. Lamastra [et al.] // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2023. Vol. 36(7). P. 2862–2882.

References

1. Mengna Li, Gordon Huang, Xiujuan Chenb, eds. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials. *Nano Today*, 2022, vol. 44, pp. 101486(21).
2. Yufei Yang, Yi Peng, Muhammad Farooq Saleem, eds. Hexagonal boron nitride on III–V compounds: a review of the synthesis and applications. *Materials*, 2022, vol. 15, pp. 4396(24). <https://doi.org/10.3390/ma15134396>
3. Shtansky D. V., Matveev A. T., Permyakova E. S., eds. Recent progress in fabrication and application of BN nanostructures and BN-Based nanohybrids. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, pp. 2810. doi.org/10.3390/nano12162810
5. Kailiang Zhang, Yulin Feng, Fang Wang, eds. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2017, vol. 5, pp. 11992–12022. <https://doi.org/10.3390/c7-tca3000G>
6. Perevislov S. N. Struktura, svoistva i oblasti primeneniya grafitopodobnogo geksgonal'nogo nitrida bora [Structure, properties and applications of graphite-like hexagonal boron nitride]. *Novye ognepory = New refractories*, 2019, no. 6, pp. 35–40.
7. Yongqing Bai, Bo Zhong, Yuanlie Yu, eds. Mass fabrication and superior microwave absorption property of multilayer graphene/hexagonal boron nitride nanoparticle hybrids. *npj 2D Materials and Applications*, 2019, vol. 3(1), pp. 32.
8. R. Ambekar, A. Deshmukh, M. Suárez Villagrán, eds. 2D hexagonal boron nitride coated cotton fabric with Self-extinguishing property. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12 (40), pp. 45274–45280.
9. Md Golam Rasul, Alper Kiziltas, Babak Arfaei, Reza Shahbazian-Yassar. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials. *npj 2D Materials and Applications*, 2021, vol. 5, pp. 56. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>
10. Xuemei Li, Jun Yin1, Jianxin Zhou, Wanlin Guo. Large area hexagonal boron nitride monolayer as efficient atomically thick insulating coating against friction and oxidation. *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, pp. 105701-1-105701-5.
11. Ilgyu Choi, Kwanjae Lee, Cheul-Ro Lee, eds. Application of hexagonal boron nitride to a heat-transfer medium of an InGaN/GaN quantum-well green LED. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 18876–18884.

12. Xin Jin, Wennan Li, Shihao Wang, eds. Developing flame-retardant, antibacterial cotton fabric by incorporating a linear polysiloxane-based coating. *Industrial Crops & Products*, 2023, vol. 191, pp. 115934-1-115934-14.
13. Ming-Yang Li, Chang-Hsiao Chen, Yumeng Shi, Lain-Jong Li. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. *Material Today*, 2015, vol. 19(6), <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.003>
14. Ermolaev G., Voronin K., Baranov D. G., eds. Topological phase singularities in atomically thin high-refractive-index materials. *Nature communications*, 2022, vol. 13, pp. 2049. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29716-4>
15. Genser J., Nazzari D., Ritter V., eds. Optical signatures of dirac electrodynamics for hBN – passivated silicene on Au(111). *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, pp. 5301–5307.
16. Jingang Wang, Fengcai Ma, Mengtao Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, pp. 16801–16822.
17. Baranov D. G., Edgar J. H., Hoffman T., eds. Perfect interference less absorption at infrared frequencies by a van der Waals crystal. *Physical Review B*, 2015, vol. 92, pp. 201405(R).
18. Bo Zhong, Wei Liu, Yuanlie Yu, eds. Enhanced microwave absorption properties of graphite nanoflakes by coating hexagonal boron nitride nanocrystals. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 420, pp. 858–867. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.232>
19. Wei Zhou, Peng Xiao, Yang Li. Preparation and study on microwave absorbing materials of boron nitride coated pyrolytic carbon particles. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 8455–8459.
20. Toan Trong Tran, Bray K., Ford M. J., eds. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology Letters*, 2016, vol. 11, pp. 37–41. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2015.242>.
21. Yanan Wang, Vivian Zhou, Yong Xie, eds. Optical contrast signatures of hexagonal boron nitride on a device platform. *Optical Materials Express*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 1223.
22. Kubota Y., Watanabe K., Tsuda O., Taniguchi T. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, pp. 1047.
23. Fengnian Xia, Han Wang, Di Xiao, eds. Two-dimensional material nanophotonic. *Nature Photonics*, 2014, vol. 8, pp. 899–907.
24. Jiangtao Wu, Baolin Wang, Yujie Wei, eds. Mechanics and mechanically tunable band gap in single-layer hexagonal boron-nitride. *Mater. Res. Lett.*, 2013, vol. 1, no. 4, pp. 200–206. <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2013.824516>
25. Qiran Cai, Declan Scullion, Aleksey Falin, eds. Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride. *Nanoscale*, 2013, vol. 9(9), pp. 3059–3067. <https://doi.org/10.1039/C6NR09312D>
26. Chun-Chung Chen, Zhen Li, Li Shi, Cronin S. B. Thermoelectric transport across graphene/hexagonal boron nitride/graphene heterostructures. *Nano Research*, 2014, vol. 8, pp. 666–672. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0550-8>
27. Reich S., Ferrari A. C. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, pp. 205201.
28. Lee J. U., Kim M., Cheong H. Raman spectroscopic studies on two-dimensional materials. *Appl. Microsc.*, 2015, vol. 45, pp. 126–130.
29. Kuzuba T., Era K., Ishii T., Sato T. A low frequency raman-active vibration of hexagonal boron nitride. *Solid State Communications*, 1978, vol. 25, pp. 863–865.
30. Stenger I., Schué L., Boukhicha M., eds. Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick UC hBN crystals. *2D Mater.*, 2017, vol. 4, pp. 031003.
31. Ordin S. V., Sharupin B. N., Fedorov M. I. Normal'nye reshetochnye kolebaniya i kristallicheskaya struktura anizotropnykh modifikatsii nitrida bora [Normal lattice vibrations and crystal structure of anisotropic modifications of boron nitride]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and Technology of Semiconductors*, 1998, vol. 98(9), pp. 1033–1042.
32. Hua Chen, Ying Chen, Yun Liu, eds. Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra. *Optical Materials*, 2007, vol. 29, pp. 1295–1298. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.006>

33. Dzyuba V. P., Amosov A. V., Kulchin Yu. N. Eksitony i nizkoporogovaya opticheskaya nelineinost' dielektricheskikh nanosistem [Excitons and low-threshold optical nonlinearity of dielectric nanosystems]. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Akademii nauk = Bulletin of the Far Eastern Branch of the Academy of Sciences*, 2016, no. 4, pp. 47–55.
34. Yuanyue Liu, Xiaolong Zou, and Boris I. Yakobson. Dislocations and grain boundaries in two-dimensional boron nitride. *American Chemical Society*, 2012, vol. 6, no. 8, pp. 7053–7058.
35. Gonze X., Amadon B., Anglade P. M., eds. ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties. *Computer Phys. Comm.*, 2009, vol. 180, pp. 2582–2615.
36. Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamic. *Comput. Phys. Commun.*, 1997, vol. 107, pp. 187–205.
37. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. vol. 77, pp. 3865.
38. Hamann D. R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B.*, 2013, vol. 88, pp. 085117.
39. Van Setten M. J., Giantomassi M., Bousquet E., eds. The PseudoDojo : Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, 2018, vol. 226, pp. 39–54.
40. Broyden C. G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications*, 1970, vol. 6, pp. 76–90.
41. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. *Computer Journal*, 1970, vol. 13 (3), pp. 317–322.
42. Goldfarb D. A family of variable metric updates derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 1970, vol. 24 (109), pp. 23–26.
43. Shanno D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 1970, vol. 24 (111), pp. 647–656.
44. Ruoxin Wang, Ze-Xian Low, Shasha Liu, eds. Thin-film composite polyamide membrane modified by embedding functionalized boron nitride nanosheets for reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 611, pp. 118389.
45. Kuz'menko A. P., Khokhlov N. A., Lin Ko Ko, eds. Ab initio calculations of aluminium clustering on aluminium surfaces. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1455, pp. 012001.
46. Bragaglia M., Paleari L., Lamastra F. R., eds. Oleylamine functionalization of boron nitride nanoplatelets for Polyamide-6 thermally conductive injection moulded composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023, vol. 36(7), pp. 2862–2882.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кузьменко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: apk3527@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-7089-0692

Aleksandr P. Kuzmenko, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: apk3527@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-7089-0692

Кочура Алексей Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404

Aleksey V. Kochura, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Deputy Director of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404

Родионов Владимир Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Vladimir V. Rodionov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Заводинский Виктор Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vzavod@mail.ru

Victor G. Zavodinsky, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Leading Researcher, Regional Nanotechnology Center, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vzavod@mail.ru

Игнатенко Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Nikolay M. Ignatenko, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University Kursk, Russian Federation, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Зо Хтет Аунг, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zawh0898@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7040-9579

Zaw Htet Aung, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russia Federation, e-mail: zawh0898@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7040-9579

Колпаков Артем Игоревич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Artem Ig. Kolpakov, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Орлов Евгений Юрьевич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: orlik.93@mail.ru, ORCID: 0009-0004-7401-7099

Evgeniy Yu. Orlov, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: orlik.93@mail.ru, ORCID: 0009-0004-7401-7099

Озерова Татьяна Леонидовна, начальник отдела технического контроля ООО «Курск-химволокно», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ozerova@kurskvolokno.ru

Мьо Мин Тан, доктор физико-математических наук, профессор, Научно-технический исследовательский центр, Gmby Oo Лвин, Республика Союз Мьянма, e-mail: tawywarthar@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8596-4009

Горкуша Ольга Александровна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Хабаровское отделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: o_garok@rambler.ru, ORCID: 0000-0002-8431-5004

Tatyana L. Ozerova, Head of the Technical Control Department of the LLC "Kurskchimvolokno", Kursk, Russian Federation, e-mail: ozerova@kurskvolokno.ru

Myo Min Tan, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Scientific and Technical Research Center, Ping U Lwin, Republic of the Union of Myanmar, e-mail: tawywarthar@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8596-4009

Olga A. Gorkusha, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Institute of Applied Mathematics, Khabarovsk Division, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: o_garok@rambler.ru, ORCID: 0000-0002-8431-5004

УДК 532.783:539.33:537.632

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-182-198>

Ориентационные переходы в магнитокомпенсированных жидкокристаллических суспензиях ферромагнитных углеродных нанотрубок

И. А. Чупеев¹, Д. А. Петров¹✉

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет
ул. Букирева, д. 15, г. Пермь 614990, Российская Федерация

✉ e-mail: petrovda@bk.ru

Резюме

Целью работы является изучение влияния ферромагнитных углеродных нанотрубок на ориентационные переходы в магнитокомпенсированных жидкокристаллических суспензиях.

Методы. Задача решалась в рамках континуальной теории. Путем минимизации функционала свободной энергии Гельмгольца получена система уравнений Лагранжа – Эйлера, определяющая равновесные зависимости углов ориентации директоров жидкого кристалла и примесных ферромагнитных углеродных нанотрубок, а также концентрационные распределения дисперсной фазы суспензии как функции поперечной координаты, материальных параметров и напряженности магнитного поля.

Результаты. Показано, что в присутствии внешнего магнитного поля жидкокристаллическая суспензия ферромагнитных углеродных нанотрубок может находиться в неоднородной фазе (угловая фаза) и двух однородных фазах (планарная и гомеотропная фазы). Аналитически получены выражения для пороговых полей переходов между сосуществующими ориентационными фазами как функции материальных параметров композита. Построены диаграммы ориентационных фаз суспензии.

Заключение. В результате исследований показано, что добавление малых концентраций ферромагнитных углеродных нанотрубок может существенно понизить порог магнитного перехода Фредерикса по сравнению с чистым жидким кристаллом, что является важным для различных технических приложений. Полученные аналитические формулы для пороговых полей переходов между различными ориентационными фазами могут применяться для определения энергии сцепления и материальных параметров суспензий ферромагнитных углеродных нанотрубок в жидком кристалле.

Ключевые слова: жидкий кристалл; ферромагнитные углеродные нанотрубки; магнитное поле; переход Фредерикса.

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

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

Для цитирования: Чупеев И. А., Петров Д. А. Ориентационные переходы в магнитокомпенсированных жидкокристаллических суспензиях ферромагнитных углеродных нанотрубок // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 182–198. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-182-198>

Поступила в редакцию 08.07.2023

Подписана в печать 25.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Oriental Transitions in Magnetically Compensated Liquid-Crystal Suspensions of Ferromagnetic Carbon Nanotubes

Ilya A. Chupeev¹ ✉, Danil A. Petrov¹

¹ Perm State University
15 Bukireva Str., Perm 614990, Russian Federation

✉ e-mail: petrovda@bk.ru

Abstract

Purpose of research is to study the influence of ferromagnetic carbon nanotubes on orientational transitions in magnetically compensated liquid-crystal suspensions.

Methods. The problem was solved in the framework of the continuum theory. By minimizing the Helmholtz free energy functional, a system of Lagrange-Euler equations is obtained that determines the equilibrium dependences of the orientation angles of liquid crystal and impurity ferromagnetic carbon nanotubes directors, as well as the concentration distributions of the dispersed phase of the suspension as a function of the transverse coordinate, material parameters, and magnetic field strength.

Results. It is shown that in the presence of an external magnetic field, a liquid-crystal suspension of ferromagnetic carbon nanotubes can be in a non-uniform phase (angular phase) and two uniform phases (planar and homeotropic phases). Expressions for the threshold fields of transitions between coexisting orientational phases are obtained analytically as functions of the material parameters of the composite. Diagrams of the orientational phases of the suspension are plotted.

Conclusion. As a result of the research, it was shown that the addition of low concentrations of ferromagnetic carbon nanotubes can significantly reduce the threshold of the magnetic Fréedericksz transition compared to a pure liquid crystal, which is important for various technical applications. The obtained analytical formulas for the threshold fields of transitions between different orientational phases can be used to determine the anchoring energy and material parameters of suspensions of ferromagnetic carbon nanotubes in a liquid crystal.

Keywords: liquid crystal; ferromagnetic carbon nanotubes; magnetic field; Fréedericksz transition.

Funding: This work was supported by the Foundation for the Advancement of Theoretical Physics and Mathematics "BASIS".

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Chupeev I. A., Petrov D. A. Oriental Transitions in Magnetically Compensated Liquid-Crystal Suspensions of Ferromagnetic Carbon Nanotubes. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 182–198. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-182-198>

Received 08.07.2023

Accepted 25.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) являются необычными материалами, поскольку удивительным образом сочетают текучесть, присущую обычным жидкостям, с анизотропией физических свойств, которая свойственна твердым кристаллическим телам. Благодаря этому ЖК нашли свое применение в различных практических приложениях, начиная с дисплейной

техники [1], оптоэлектроники, фотоники [2–7] и заканчивая системами доставки лекарств [8; 9]. Обычно в качестве рабочих сред используются сложные смеси органических ЖК-соединений, по этой причине актуальным является запрос на химический синтез новых ЖК-матриц с заданными физическими свойствами. Благодаря чрезвычайно быстрому развитию химии наноматериалов в последнее десяти-

летие стал популярным физический способ модификации свойств ЖК, который заключается во внедрении небольших добавок анизотричных неорганических наночастиц в ЖК-среду. Наночастицы могут влиять на локальный порядок молекул ЖК, а сама несущая матрица способна упорядочивать анизотричные наночастицы. Это дополняется набором специфических особенностей, связанных с материальным происхождением наночастиц: металлическим, полупроводниковым, ферромагнитным или сегнетоэлектрическим, диамагнитным и др. Активное экспериментальное изучение и возрастающий научный интерес к ЖК-композитам наночастиц подтверждаются многочисленными обзорными статьями [7; 10–20], однако фундаментальные особенности ориентационных фазовых переходов в таких системах все еще слабо изучены.

Одним из интересных и перспективных объектов для внедрения в ЖК-матрицу с целью изменения ее физических свойств являются углеродные нанотрубки (УНТ) [11; 17; 18; 21–23]. Так как нематические ЖК (НЖК), или нематики, обладают малой анизотропией диамагнитной восприимчивости ($\chi_a \sim 10^{-7} - 10^{-6}$) [24], то для управления их ориентационной структурой в ограниченном объеме требуются достаточно большие магнитные поля ($B = \mu_0 H \sim 1$ Тл, где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; H – напряженность магнитного поля). Наличие примесных УНТ может значительно усилить магнитоориентационный отклик ЖК-матрицы, т. к. они обладают аномально высокой анизотропией диамагнитной восприимчивости $\chi_a^p \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ [25].

Магнитные свойства нанотрубок также можно модифицировать путем добавления внутрь трубки феррочастиц (инкапсулированные УНТ) или же размеще-

ния ферромагнитной примеси на поверхности нанотрубки (функционализированные УНТ) [25; 26]. Как отмечено в работе [25], такие нанотрубки называются ферромагнитными (ФУНТ) и в дальнейшем при построении континуальной теории существенным будет являться лишь то, что модифицированные ФУНТ обладают дополнительным магнитным моментом, подразумевая, что они могут быть как наполнены, так и ковалентно функционализированы магнитной примесью. Примесные ФУНТ являются примером частиц, которые являются одновременно дипольными, т. е. обладают собственным магнитным моментом, и квадрупольными, что проявляется в виде положительной анизотропии диамагнитной восприимчивости. В этом отношении ФУНТ похожи на гетитовые наностержни, но с тем отличием, что для последних характерна отрицательная анизотропия диамагнитной восприимчивости [27–29]. Нанотрубки обладают сильно вытянутой формой (аспектное отношение порядка $10^2 - 10^3$) и малыми поперечными размерами (порядка 1 нм для однослойных и порядка 10 нм для многослойных УНТ). Это, с одной стороны, обеспечивает сильную ориентационную связь ФУНТ с молекулами нематика, а с другой стороны, позволяет избежать появления существенных дефектов в ЖК-матрице. Все это делает ФУНТ перспективными материалами для создания ЖК-композитов с уникальными физическими свойствами.

Единственная теоретическая работа, посвященная описанию ЖК-композитов ФУНТ, намагниченных суспензий [25], для которых в отсутствие магнитного поля все магнитные моменты примесных частиц преимущественно ориентированы в одном направлении. Такие системы представляют собой ЖК-аналоги ферромагнетиков и в случае ЖК-суспензий обычных магнитных частиц подробно исследованы [16; 30–32]. Однако остаются

неизученными так называемые магнитокомпенсированные суспензии ФУНТ в НЖК, которые являются ЖК-аналогами антиферромагнетиков. В отсутствие внешнего магнитного поля такие суспензии не намагничены, т. к. имеют равные доли ФУНТ с противоположно направленными магнитными моментами. Поведение намагниченных и компенсированных суспензий в магнитном поле принципиально отличается друг от друга [25; 28; 30], что требует развития отдельного подхода к описанию антиферромагнитных суспензий ФУНТ в НЖК. Таким образом настоящая работа посвящена построению континуальной теории ориентационных фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем, в магнитокомпенсированных суспензиях ФУНТ в НЖК.

Материалы и методы

Континуальная теория

Рассмотрим бесконечный плоский слой толщиной L , заполненный суспензией ФУНТ в НЖК и ограниченный твердыми плоскими стенками. Считаем сцепление молекул нематика с границами

жестким и планарным. Начало системы координат выберем в середине слоя, пусть ось x параллельна границам слоя, а ось z и магнитное поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ направим перпендикулярно им (рис. 1). Для описания преимущественной ориентации длинных осей молекул ЖК и ФУНТ будем использовать единичные векторы – директоры $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$ соответственно (главные оси нематического порядка). Считается, что магнитные моменты частиц, которыми наполнены или функционализированы УНТ, фиксированы и направлены параллельно длинной оси нанотрубки (см. рис. 1, кружки со стрелками). Полагаем, что сцепление ФУНТ с матрицей НЖК является мягким и планарным. В этом случае в отсутствие поля $\mathbf{H}$ векторы $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$ параллельны оси легкого ориентирования $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$, а суспензии отвечает однородная планарная текстура. Считаем, что рассматриваемая суспензия является магнитокомпенсированной, т. е. в отсутствие внешнего магнитного поля в ней имеются равные доли примесных ФУНТ с магнитными моментами, направленными параллельно и антипараллельно локальному директору ЖК.

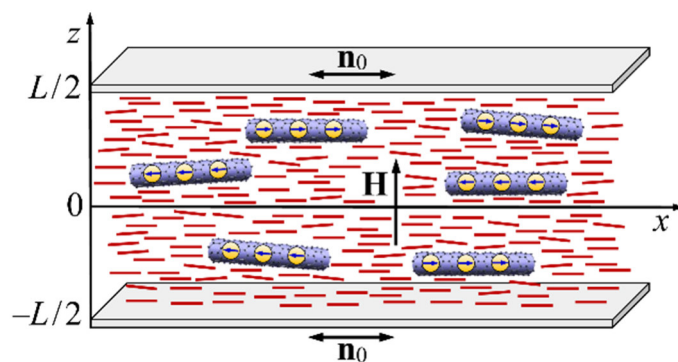


Рис. 1. Ячейка с магнитокомпенсированной ЖК-суспензией ФУНТ в магнитном поле

Fig. 1. Cell with magnetically compensated LC-suspension of FCNT in a magnetic field

Недавно в работе [28] была предложена континуальная теория магнитокомпенсированных суспензий гетитовых наностержней, которую можно использовать для описания композитов НЖК и

ФУНТ, учитывая специфические магнитные свойства нанотрубок. В основе теории, предложенной в работе [28], находится термодинамический потенциал – свободная энергия Гельмгольца

$$F = \int F_V dV, \quad (1)$$

где определены следующие вклады в плотность свободной энергии:

$$\begin{aligned} F_V &= F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6; \\ F_1 &= \frac{1}{2} \left[K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \right. \\ &\quad \left. + K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right]; \\ F_2 &= -\frac{1}{2} \mu_0 \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2; \\ F_3 &= -\mu_0 M_s (f_+ - f_-) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}); \\ F_4 &= -\frac{1}{2} \mu_0 \chi_a^p (f_+ + f_-) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})^2, \\ F_5 &= -\frac{W}{d} (f_+ + f_-) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2; \\ F_6 &= \frac{k_B T}{v} (f_+ \ln f_+ + f_- \ln f_-). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое F_1 представляет собой потенциал Франка для ЖК матрицы, а K_{ii} – модули ориентационной упругости. Второе слагаемое F_2 учитывает магнитную энергию нематика в поле, где $\chi_a > 0$ – анизотропия диамагнитной восприимчивости матрицы. Вклад F_3 учитывает энергию магнитных моментов ФУНТ в поле, где M_s – намагниченность насыщения ФУНТ; f_+ и f_- – объемные доли частиц с магнитными моментами $\mu_+ = \mu \mathbf{m}$ и $\mu_- = -\mu \mathbf{m}$, направленными соответственно параллельно и антипараллельно директору ЖК $\mathbf{n}$; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. Вклад F_4 отвечает за энергию диамагнитной оболочки ФУНТ в поле, где $\chi_a^p > 0$ – анизотропия диамагнитной восприимчивости ФУНТ. За ориентационную связь между примесными частицами и нематиком отвечает вклад F_5 , где W – поверхностная плотность энергии сцепления молекул ЖК с

поверхностью ФУНТ; d – поперечный диаметр ФУНТ. Последнее слагаемое F_6 учитывает вклад энтропии смешения идеального раствора ФУНТ в суспензии, где k_B – постоянная Больцмана; T – температура; v – объем ФУНТ.

Для рассматриваемой геометрии (см. рис. 1) директоры ЖК и ФУНТ можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= [\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)], \\ \mathbf{m} &= [\cos \psi(z), 0, \sin \psi(z)], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ – углы отклонения директоров ЖК и ФУНТ от оси легкого ориентирования $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$ соответственно.

После подстановки выражений (3) в (1) получим следующее выражение для свободной энергии:

$$\begin{aligned} F &= \int \left\{ \frac{1}{2} \left[K_{11} \cos^2 \varphi(z) + \right. \right. \\ &\quad \left. + K_{33} \sin^2 \varphi(z) \right] \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - \\ &\quad - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_a H^2 \sin^2 \varphi(z) - \\ &\quad - \mu_0 M_s H (f_+ - f_-) \sin \psi(z) - \\ &\quad - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_a^p H^2 (f_+ + f_-) \sin^2 \psi(z) - \\ &\quad - \frac{W}{d} (f_+ + f_-) \cos^2 (\varphi(z) - \psi(z)) + \\ &\quad \left. + \frac{k_B T}{v} (f_+ \ln f_+ + f_- \ln f_-) \right\} dV. \end{aligned} \quad (4)$$

Задачу удобно решать в безразмерном виде, для этого согласно работам [25; 28; 30] выберем в качестве единицы длины толщину слоя L и определим безразмерные величины: координату $\tilde{z} = z/L$, а также приведенные объемные доли ФУНТ в суспензии; $g_{\pm} = f_{\pm}/\bar{f}$ и безразмерную напряженность магнитного поля $h = HL\sqrt{\mu_0 \chi_a / K_{11}}$. В качестве единицы напряженности магнитного поля здесь выбрана величина

$H_q = L^{-1} \sqrt{K_{11} / (\mu_0 \chi_a)}$, которая определяется балансом энергии ориентационно-упругих деформаций F_1 и диамагнитного вклада ЖК-матрицы F_2 . При $H \gtrsim H_q$ ориентационные искажения в суспензии возникают из-за диамагнитной анизотропии НЖК (квадрупольный механизм влияния магнитного поля на ориентационную структуру композита). Также можно ввести еще одно характерное поле $H_d = K_{11} / \mu_0 M_s \bar{f} L^2$, следующее из баланса вклада F_1 и дипольной частиц энергии феррочастиц в магнитном поле F_3 . При $H \gtrsim H_d$ искажения в суспензии вызываются взаимодействием магнитных моментов ФУНТ с внешним магнитным полем (дипольный механизма влияния).

Далее согласно [25; 28; 30] определим безразмерные параметры суспензии:

$$k = \frac{K_{33}}{K_{11}}; \quad b = M_s \bar{f} L \sqrt{\frac{\mu_0}{K_{11} \chi_a}}; \\ \gamma = \bar{f} \frac{\chi_a^p}{\chi_a}; \quad \kappa = \frac{k_B T \bar{f} L^2}{K_{11} v}; \quad \sigma = \frac{W \bar{f} L^2}{K_{11} d}, \quad (5)$$

где k – отношение констант Франка; параметр $b = H_q / H_d$ характеризует режим влияния магнитного поля на суспензию и представляет собой отношение двух характерных полей H_q и H_d . При $b \gg 1$ ($H_d \ll H_q$) ориентационные искажения обусловлены преимущественно дипольным механизмом, а в случае $b \ll 1$ ($H_q \ll H_d$) они вызваны квадрупольным механизмом. Параметр γ определяется балансом энергии F_2 диамагнитной ЖК-матрицы и энергии F_3 диамагнитных нанотрубок в магнитном поле и показывает, какой из двух диамагнитных механизмов ориентации суспензии магнитным полем преобладает в суспензии. При $\gamma > 1$ деформация ориентационной струк-

туры вызвана преимущественно диамагнитным механизмом, связанным с УНТ, а при $\gamma < 1$ появление искажений поля директора $\mathbf{n}$ обусловлено диамагнетизмом ЖК.

Параметр сегрегации $\kappa = (L/L_s)^2$ представляет собой квадрат отношения двух характерных длин – толщины слоя L и сегрегационной длины $L_s = (v K_{11} / k_B T \bar{f})^{1/2}$, которая находится из баланса вкладов F_1 и F_6 в объемную плотность свободной энергии. Сегрегационный параметр κ представляет собой меру концентрационного расслоения ФУНТ в слое суспензии. При $\kappa \gg 1$ перераспределение УНТ в слое ЖК пренебрежимо мало и становится существенным при $\kappa \lesssim 1$. Последним параметром σ , определенным в (5), является энергия сцепления директоров НЖК и ФУНТ.

В системе единиц СИ согласно работе [25] типичные значения материальных параметров НЖК и ФУНТ составляют: $\chi_a \approx 10^{-7}$; $\chi_a^p \approx 10^{-5} \sim 10^{-4}$; $K_{33} > K_{11} \approx 10^{-12}$ Н; $d \approx 10^{-8}$ м; $v \approx 10^{-22}$ м³; $\bar{f} \approx 10^{-4}$; $\mu \approx 9 \cdot 10^{-21}$ Дж/Тл; $W \approx 10^{-7}$ Н/м. Для толщины слоя $L \approx 20$ мкм и температуры $T = 300$ К получим следующие оценки для безразмерных параметров: $b \approx 1$, $\gamma \approx 10^{-1}$, $\kappa \approx 1$, $\sigma \approx 1$ и $k \approx 1$.

Для безразмерной свободной энергии с учетом выражений (5) получаем

$$\tilde{F} = F \frac{L}{K_{11} S} = \int_{-1/2}^{1/2} \left[\frac{1}{2} K(\varphi) \left(\frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right)^2 - \frac{1}{2} h^2 \sin^2 \varphi - b h (g_+ - g_-) \sin \psi - \frac{1}{2} \gamma h^2 (g_+ + g_-) \sin^2 \psi - \sigma (g_+ + g_-) \cos^2 (\varphi - \psi) + \kappa (g_+ \ln g_+ + g_- \ln g_-) \right] d\tilde{z}, \quad (6)$$

где S – площадь пластин, ограничивающих ячейку, и введено обозначение

$$K(\varphi) = \cos^2 \varphi + k \sin^2 \varphi. \quad (7)$$

Минимизация функционала (6) относительно $\varphi(\tilde{z})$, $\psi(\tilde{z})$ и $g_{\pm}(\tilde{z})$ приводит к следующей системе уравнений ориентационного равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial K(\varphi)}{\partial \tilde{z}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{z}} \right)^2 + K(\varphi) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tilde{z}^2} + \\ + \frac{1}{2} h^2 \sin 2\varphi - \sigma(g_+ + g_-) \sin 2(\varphi - \psi) = 0; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} bh \operatorname{th} \left(\frac{bh}{\kappa} \sin \psi \right) \cos \psi + \frac{1}{2} \gamma h^2 \sin 2\psi + \\ + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} g_{\pm} = Q \exp \times \\ \times \left\{ \pm \frac{bh}{\kappa} \sin \psi + \frac{\gamma h^2}{2\kappa} \sin^2 \psi + \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi - \psi) \right\}; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} Q^{-1} = 2 \int_{-1/2}^{1/2} \operatorname{ch} \left\{ \frac{bh}{\kappa} \sin \psi(\tilde{z}) \right\} \times \\ \times \exp \left\{ \frac{\gamma h^2}{2\kappa} \sin^2 \psi(\tilde{z}) + \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi(\tilde{z}) - \psi(\tilde{z})) \right\} d\tilde{z}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь константа нормировки Q определена из условия постоянства числа частиц в суспензии, которое в безразмерной форме имеет вид

$$\int_{-1/2}^{1/2} (g_+ + g_-) d\tilde{z} = 1. \quad (12)$$

Система уравнений (8) – (11) должна быть дополнена условиями жесткого планарного сцепления директора ЖК $\mathbf{n}$ с границами слоя:

$$\varphi(-1/2) = \varphi(1/2) = 0. \quad (13)$$

В силу симметрии задачи середине слоя $\tilde{z} = 0$ отвечает максимальное отклонение φ_m директора от оси легкого ориентирования $\mathbf{n}_0$, тогда можно записать

$$\varphi(0) = \varphi_m, \quad \left. \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=0} = 0. \quad (14)$$

Уравнения (8) – (10) с нормировочным тождеством (11) и граничными условиями (13) и (14) представляют собой замкнутую краевую задачу, решая которую возможно определить равновесные конфигурации полей директоров $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$, а также концентрационные распределения примесных частиц $g_{\pm}$ в зависимости от безразмерного магнитного поля h и материальных параметров системы b , γ , κ , σ и k .

Ориентационные фазы

Рассмотрим подробнее различные решения системы уравнений ориентационного равновесия (8) – (10) совместно с граничными условиями (13). Первое решение $\varphi(\tilde{z}) = \psi(\tilde{z}) = 0$ является однородным и отвечает начальному антиферромагнитному состоянию с планарной текстурой ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{n}_0 \perp \mathbf{H}$). Схематически это состояние, которое будем называть планарной фазой, представлено на рисунке 2, а. Еще одно однородное решение, для которого $\varphi(\tilde{z}) = 0$ и $\psi(\tilde{z}) = \pi/2$, не является магнитокомпенсированным и отвечает гомеотропной фазе с директором ЖК, параллельным границам слоя, и директором ФУНТ, ориентированным в направлении поля $\mathbf{n} \parallel \mathbf{n}_0 \perp \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$ (рис. 2, б). Последнему неоднородному решению $\varphi = \varphi(\tilde{z})$, $\psi = \psi(\tilde{z})$ отвечает угловая фаза (рис. 2, в), в которой угол между векторами $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$ отличен от нуля и $\pi/2$.

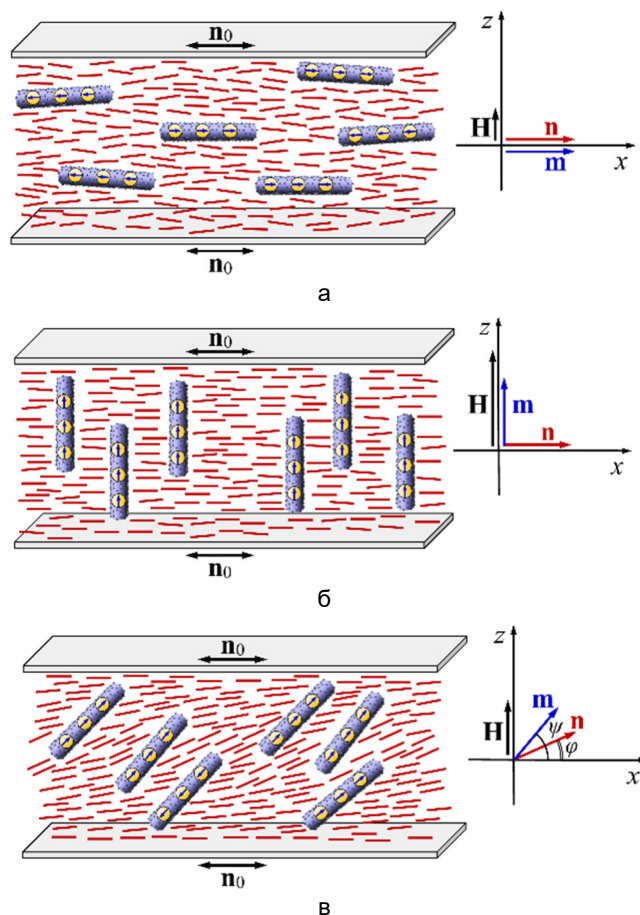


Рис. 2. Ориентационные фазы суспензии: а – планарная; б – гомеотропная; в – угловая

Fig. 2. Orientation phases of the suspension: а – planar; б – homeotropic; в – angular

Согласно работе [28] стоит ожидать, что переходы между различными ориентационными фазами имеют пороговый характер. Рассмотрим сначала переход из планарной фазы в неоднородное состояние – угловую фазу. Под влиянием магнитного поля начальная планарная фаза суспензии перестает быть устойчивой и при достижении полем некоторого порогового значения h_c происходит переход в угловую фазу. По аналогии с беспримесным ЖК этот переход можно назвать переходом Фредерикса [24]. Для нахождения поля h_c перехода Фредерикса воспользуемся тем, что искажения ориентационной структуры вблизи h_c малы $\varphi(\tilde{z}) \ll 1$ и $\psi(\tilde{z}) \ll 1$, а распределение частиц близко к однородному

$g_+(\tilde{z}) = g_-(\tilde{z}) \approx 1/2$. В этом случае решения уравнений (8) – (10) можно искать в виде разложения по малому параметру $\varepsilon \ll 1$:

$$\varphi = \varphi_1 \varepsilon + \varphi_2 \varepsilon^2 + \dots, \quad \psi = \psi_1 \varepsilon + \psi_2 \varepsilon^2 + \dots, \\ h = h_c + h_1 \varepsilon + h_2 \varepsilon^2 + \dots \quad (15)$$

Подставляя эти выражения в уравнения (8) – (10), в низшем порядке малости получаем

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tilde{z}^2} + h_c^2 \varphi_1 - 2\sigma(\varphi_1 - \psi_1) = 0; \quad (16)$$

$$\gamma h_c^2 \psi_1 + 2\sigma(\varphi_1 - \psi_1) = 0; \quad (17)$$

$$g_+ = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{b h_c}{\kappa} \psi_1 \right). \quad (18)$$

Уравнение (17) позволяет найти связь углов ориентации директоров ЖК и ФУНТ, а именно

$$\psi_1 = \Lambda_c \varphi_1, \quad (19)$$

где введены обозначения

$$\Lambda_c = \frac{2\sigma}{2\sigma - \lambda_c h_c^2}; \quad \lambda_c = \gamma + \frac{b^2}{\kappa}. \quad (20)$$

Подставив (19) в уравнение (16), получим

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tilde{z}^2} + A^2 \varphi_1 = 0, \quad (21)$$

где

$$A^2 = h_c^2 + \frac{2\sigma \lambda_c h_c^2}{2\sigma - \lambda_c h_c^2} = h_c^2 (1 + \Lambda_c \lambda_c). \quad (22)$$

Нетривиальное решение

$$\varphi_1(\tilde{z}) = \varphi_m \cos(A\tilde{z}) \quad (23)$$

уравнения (21), удовлетворяющее граничными условиями (13) и (14), существует при условии $A = \pi$. В этом случае уравнение для поля перехода Фредерикса из планарной в угловую фазу имеет вид

$$\pi^2 = h_c^2 + \frac{2\sigma \lambda_c h_c^2}{2\sigma - \lambda_c h_c^2}. \quad (24)$$

Решая это биквадратное уравнение, получим два различных решения:

$$\begin{aligned} (h_c^\pm)^2 &= \\ &= \frac{1}{2\lambda_c} \left[\frac{\pi^2 \lambda_c + 2\sigma(1 + \lambda_c) \pm \sqrt{(\pi^2 \lambda_c + 2\sigma(1 + \lambda_c))^2 - 8\pi^2 \sigma \lambda_c}}{2} \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Из уравнения (24) также можно в явном виде выразить энергию сцепления

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_c h_c^2 (\pi^2 - h_c^2)}{\pi^2 - (1 + \lambda_c) h_c^2}, \quad (26)$$

что позволит без труда построить зависимость h_c от σ в отличие от начального уравнения (24).

Найдем теперь поле h_r перехода угловая – гомеотропная фаза. Аналогично описанной выше процедуре в неоднородной фазе вблизи поля перехода h_r отклонения директора ЖК $\mathbf{n}$ от оси легкого ориентирования $\mathbf{n}_0$ и директора ФУНТ $\mathbf{m}$ от направления поля $\mathbf{H}$ малы, тогда φ и ψ можно представить в виде разложения по малому параметру $\varepsilon \ll 1$:

$$\begin{aligned} \varphi &= \tilde{\varphi}_1 \varepsilon + \tilde{\varphi}_2 \varepsilon^2 + \dots; \quad \psi = \frac{\pi}{2} - \tilde{\psi}_1 \varepsilon + \tilde{\psi}_2 \varepsilon^2 + \dots; \\ h &= h_r + \tilde{h}_1 \varepsilon + \tilde{h}_2 \varepsilon^2 + \dots \end{aligned} \quad (27)$$

Знак «—» в разложении для ψ позволяет рассматривать поворот директора $\mathbf{m}$ по часовой стрелке в направлении координатной оси x . Подставляя выражения (27) в уравнения (8) – (10), в самом низком порядке малости получим

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_1}{\partial \tilde{z}^2} + h_r^2 \tilde{\varphi}_1 + 2\sigma(\tilde{\varphi}_1 - \tilde{\psi}_1) = 0; \quad (28)$$

$$\begin{aligned} &\left[\gamma h_r^2 + b h_r \operatorname{th} \left(\frac{b h_r}{\kappa} \right) \right] \tilde{\psi}_1 - \\ &- 2\sigma(\tilde{\varphi}_1 - \tilde{\psi}_1) = 0; \end{aligned} \quad (29)$$

$$g_+ = \frac{1}{2} \operatorname{ch}^{-1} \left(\frac{b h_r}{\kappa} \right) \exp \left(\pm \frac{b h_r}{\kappa} \right). \quad (30)$$

Выражая $\tilde{\psi}_1$ из уравнения (29), получим

$$\tilde{\psi}_1 = \Lambda_r \tilde{\varphi}_1, \quad (31)$$

где введены обозначения

$$\Lambda_r = \frac{2\sigma}{\lambda_r h_r^2 - 2\sigma}, \quad \lambda_r = \gamma + \frac{b}{h_r} \operatorname{th} \left(\frac{b h_r}{\kappa} \right). \quad (32)$$

После подстановки (31) в (28) получим дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_1}{\partial \tilde{z}^2} + B^2 \tilde{\varphi}_1 = 0, \quad (33)$$

где

$$B^2 = h_r^2 + \frac{2\sigma\lambda_r h_r^2}{\lambda_r h_r^2 - 2\sigma} = h_r^2 (1 + \Lambda_r \lambda_r). \quad (34)$$

Решение уравнения (33), удовлетворяющее граничным условиям (13) и (14), имеет вид

$$\tilde{\varphi}_1(\tilde{z}) = \varphi_m \cos(B\tilde{z}). \quad (35)$$

Из условия существования этого решения находим, что $B = \pi$, тогда выражение для порогового поля перехода h_r между гомеотропной и угловой фазами примет вид

$$\pi^2 = h_r^2 + \frac{2\sigma\lambda_r h_r^2}{\lambda_r h_r^2 - 2\sigma}. \quad (36)$$

Из этого уравнения нельзя явным образом выразить пороговое поле h_r , как это удалось сделать для поля перехода Фредерикса h_c (см. выражение (25)). Однако из (36) можно явно выразить безразмерную энергию сцепления

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_r h_r^2 (\pi^2 - h_r^2)}{\pi^2 - (1 - \lambda_r) h_r^2}. \quad (37)$$

С помощью этого выражения легко получить зависимости h_r от σ .

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 представлены результаты решения уравнений (25) и (37) в виде диаграммы ориентационных фаз ЖК-композита ФУНТ в терминах магнитного поля h и энергии сцепления σ . Здесь и далее во всех расчетах используются фиксированные значения параметров $\gamma = 0,15$ и $\kappa = 1,85$, которые соответствуют представленным выше оценкам. Сплошным линиям на рисунке 3 отвечают устойчи-

вые решения, а пунктирным – неустойчивые решения, штриховая линия соответствует полю перехода Фредерикса в чистом нематике $h_c = h_c^{LC} = \pi$ [24]. Из рисунка 3 видно, что переход Фредерикса происходит в полях меньших, чем в чистом ЖК.

Из рисунка 3 видно, что существует пороговое значение энергии сцепления σ_m , ниже которого теория предсказывает существование гомеотропной фазы. При $\sigma < \sigma_m$ кривые $h_c^{(-)}$ и h_r слабо различимы, но здесь выполняется строгое неравенство $h_c^{(-)} < h_r$, т. е. существует единственная возможная последовательность переходов при $\sigma < \sigma_m$: планарная фаза – угловая фаза – гомеотропная фаза – угловая фаза. Именно при $\sigma < \sigma_m$ с включением магнитного поля происходит переход Фредерикса с последующим переходом в гомеотропную фазу. С дальнейшим ростом магнитного поля происходит следующий переход из гомеотропной в угловую фазу. В случае $\sigma > \sigma_m$ существует лишь один переход – переход Фредерикса. Неустойчивому решению отвечает $h_c^{(+)}$. Расчеты показали, что если для этого решения рассматривать поворот директора ЖК $\mathbf{n}$ в направлении поля против часовой стрелки ($\varphi > 0$), то директор частиц $\mathbf{m}$ будет поворачиваться по часовой стрелке ($\psi < 0$).

Из сравнения рисунков 3, а – в видно, что с ростом параметра b , когда вклад дипольного ориентационного механизма над квадрупольными увеличивается, происходит существенное уменьшение поля перехода Фредерикса по сравнению с чистым НЖК. С ростом энергии сцепления σ примесные ФУНТ оказывают стабилизирующее влияние на ЖК-матрицу и происходит увеличение порога перехода Фредерикса.

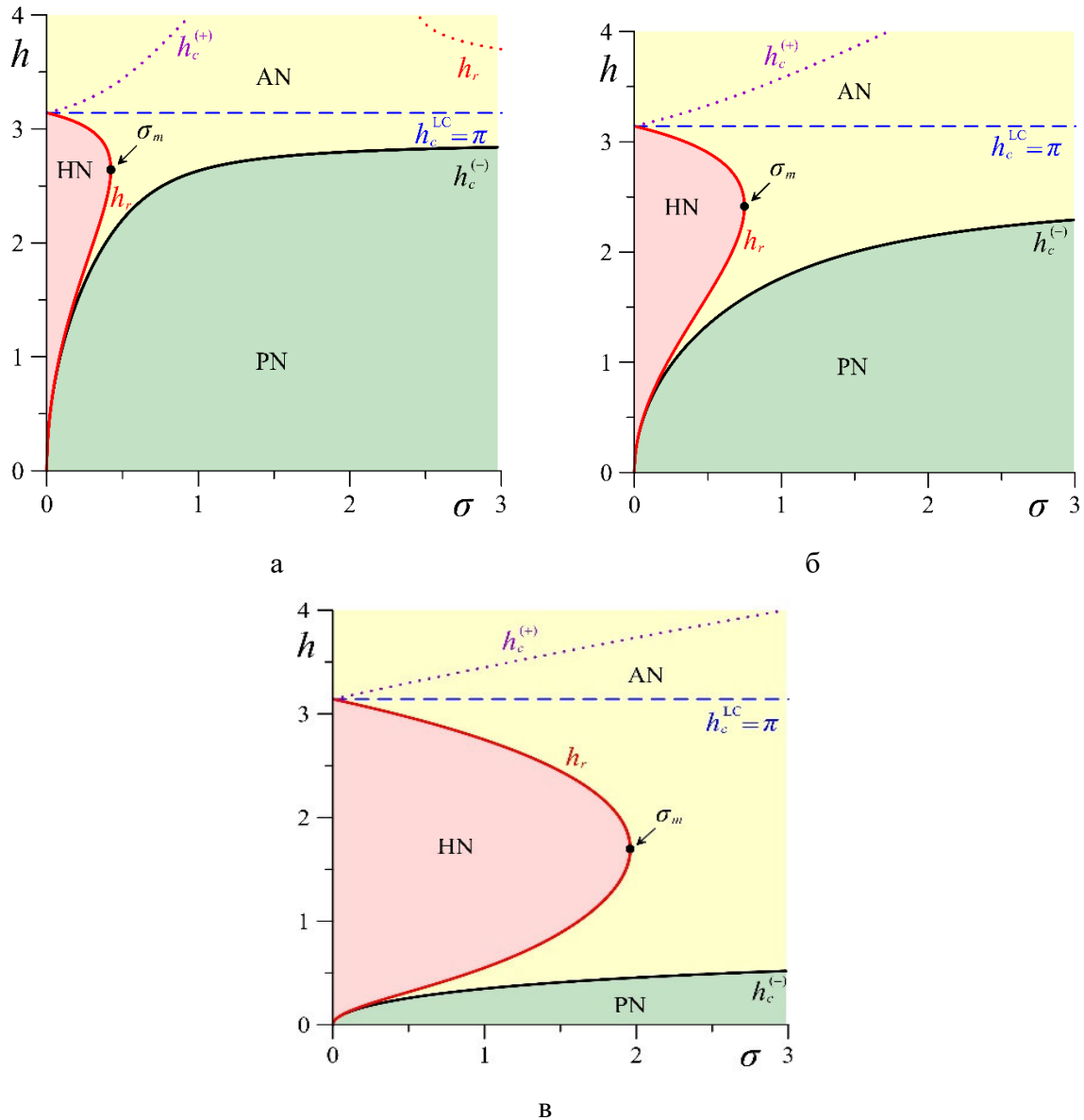


Рис. 3. Диаграммы ориентационных фаз суспензии в терминах магнитного поля h и энергии сцепления σ для $\gamma = 0,15$, $\kappa = 1,85$ и разных значениях параметра b : а – $b = 0,02$; $\sigma_m = 0,422$; $h_r(\sigma_m) = 2,642$; б – $b = 0,8$; $\sigma_m = 0,749$; $h_r(\sigma_m) = 2,414$; в – $b = 5$; $\sigma_m = 1,959$; $h_r(\sigma_m) = 1,697$ (PN – планарная фаза; HN – гомеотропная фаза; AN – угловая фаза)

Fig. 3. Diagrams of the orientational phases of the suspension in terms of the magnetic field h and anchoring energy σ for $\gamma = 0,15$, $\kappa = 1,85$, and different values of the parameter b : а – $b = 0.02$; $\sigma_m = 0.422$; $h_r(\sigma_m) = 2.642$; б – $b = 0.8$; $\sigma_m = 0.749$; $h_r(\sigma_m) = 2.414$; в – $b = 5$; $\sigma_m = 1.959$; $h_r(\sigma_m) = 1.697$ (PN is planar phase, HN is homeotropic phase and AN is angular phase)

На рисунке 4 представлены диаграммы ориентационных фаз ЖК-композиата в терминах магнитного поля h и параметра b , отвечающего за то, какой из двух ориентационных механизмов преобладает в композите – дипольный, свя-

занный с частицами ($b > 1$), или квадрупольный, связанный с матрицей ($b < 1$). Сплошным линиям на рисунке 4 отвечают устойчивые решения, а пунктирным – неустойчивые решения, штриховая линия соответствует полю перехода Фредерикса в чистом нематике $h_c = h_c^{LC} = \pi$.

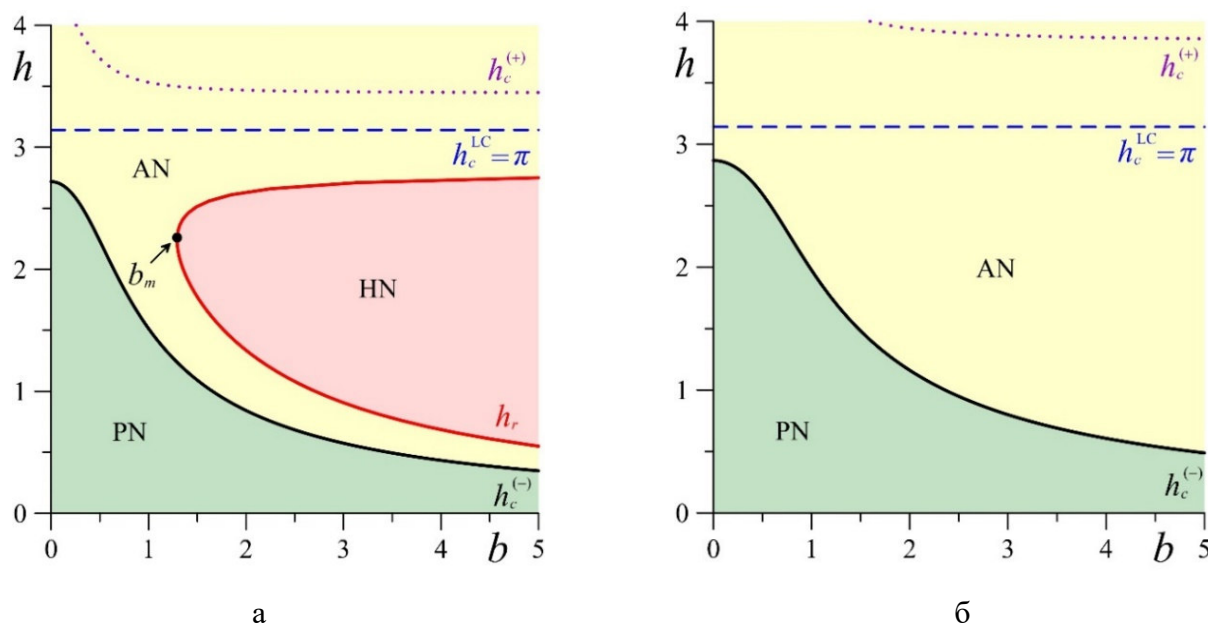


Рис. 4. Диаграмма ориентационных фаз суспензии в терминах магнитного поля h и параметра b для $\gamma = 0,15$, $\kappa = 1,85$: а – $\sigma = 1$; б – $\sigma = 2,45$ (PN – планарная фаза, HN – гомеотропная фаза; AN – угловая фаза)

Fig. 4. Orientation phase diagram of a suspension in terms of magnetic field h and the parameter b for $\gamma = 0.15$, $\kappa = 1.85$: а – $\sigma = 1$; б – $\sigma = 2.45$ (PN is planar phase, HN is homeotropic phase; AN is angular phase)

С ростом параметра b увеличивается влияние дипольного ориентационного механизма на появление искажений ориентационной структуры, а вместе с этим происходит снижение порога перехода Фредерикса. Из рисунка 4, а видно, что в случае более слабого сцепления молекул ЖК с поверхностью ФУНТ $\sigma = 1$ существует критическое значение параметра $b = b_m = 1,292$ ($h(b_m) = 2,260$), выше которого с ростом магнитного поля возможен переход в гомеотропную фазу. Для случая $\sigma = 2,45$, представленного на рисунке 4, б, критическое значение $b = b_m = 8,925$ ($h(b_m) = 1,487$) выходит за область значений параметра b , изображенных на диаграмме.

Выводы

В работе изучены индуцированные магнитным полем ориентационные фазо-

вые переходы в магнитокомпенсированной ЖК-суспензии ФУНТ. Показано, что наличие двух ориентационных механизмов (дипольный и квадрупольный), обусловленных специфическими свойствами ФУНТ примеси, может приводить к уменьшению порога перехода Фредерикса по сравнению с беспримесным ЖК. Показано, что под действием магнитного поля в суспензии могут происходить различные ориентационные переходы. В случае сильного сцепления нанотрубок с матрицей начальное состояние суспензии с планарным типом сцепления сменяется в магнитном поле неоднородной угловой фазой. Если энергия сцепления является слабой, т. е. не превышает некоторого порогового значения, то с ростом поля происходит последовательность переходов однородная планарная фаза – неоднородная угловая фаза – однородная гомеотропная фаза – неоднородная угловая фаза.

В заключение отметим, что полученные выражения для поля перехода Фредерикса (24) – (26) могут быть использованы для определения поверхностной плотности энергии сцепления молекул ЖК с ФУНТ W . Кроме того, входящая в (24) – (26) и (37) безразмерная энергия сцепления σ (см. выражения (5)) представляет собой комбинацию материальных параметров суспензии, которая линейно зависит

от квадрата толщины слоя и объемной доли примеси. Таким образом, варьируя эти величины, можно подобрать параметры суспензии, удовлетворяющие условию $\sigma < \sigma_m$, что позволит обнаружить возвратные ориентационные переходы угловая – гомеотропная – угловая фаза.

Список литературы

1. Development of liquid crystal displays and related improvements to their performances / S. Kobayashi, T. Miyama, H. Akiyama [et al.] // *Proceedings of the Japan Academy, Series B*. 2022. Vol. 98, no. 9. P. 493–516. <https://doi.org/10.2183/pjab.98.025>.
2. Tran A., Boott C. E., MacLachlan M. J. Understanding the self-assembly of cellulose nanocrystals – toward chiral photonic materials // *Advanced Materials*. 2020. Vol. 32, no. 41. P. 1905876. <https://doi.org/10.1002/adma.201905876>.
3. Self-assembled liquid crystal architectures for soft matter photonics / L. L. Ma, C. Y. Li, J. T. Pan [et al.] // *Light: Science & Applications*. 2022. Vol. 11, no. 1. P. 270. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00930-5>.
4. Progress in radiations induced engineering of liquid crystals properties for high - performance applications / J. Prakash, D. Varshney, S. Chauhan [et al.] // *Physics Reports*. 2023. Vol. 1015. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2023.03.003>.
5. Shen W., Li G. Recent progress in liquid crystal-based smart windows: materials, structures, and design // *Laser & Photonics Reviews*. 2023. Vol. 17, no. 1. P. 2200207. <https://doi.org/10.1002/lpor.202200207>.
6. Recent progress in functional dye-doped liquid crystal devices / W. Shen, H. Zhang, Miao, Z. Ye // *Advanced Functional Materials*. 2023. Vol. 33, no. 6. P. 2210664. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210664>.
7. Zhang K., Yu H. Chiroptical studies on nanoparticle-liquid crystal composites // *Liquid Crystals*. 2023. Vol. 50, no. 4. P. 572–583. <https://doi.org/10.1080/02678292.2023.2188617>.
8. Yulin C., Ma P., Gui S. Cubic and hexagonal liquid crystals as drug delivery systems // *BioMed Research International*. 2014. Vol. 4. <https://doi.org/10.1155/2014/815981>.
9. Advances in lyotropic liquid crystal systems for skin drug delivery / A. P. Silvestrine, A. L. Caron, J. Viegas [et al.] // *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2020. Vol. 17, no. 12. P. 1781–1805. <https://doi.org/10.1080/17425247.2020.1819979>.
10. Smalyukh I. I. Liquid crystal colloids // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. 2018. Vol. 9. P. 207–226. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-033117-054102>.
11. Liquid crystallinity of carbon nanotubes / C. Chang, Y. Zhao, Y. Liu [et al.] // *RSC advances*. 2016. Vol. 8, no. 28. P. 15780–15795. <https://doi.org/10.1039/C8RA00879E>.
12. Singh S. Impact of dispersion of nanoscale particles on the properties of nematic liquid crystals // *Crystals*. 2019. Vol. 9, no. 9. P. 475. <https://doi.org/10.3390/cryst9090475>.
13. Shen Y. Dierking I. Perspectives in liquid-crystal-aided nanotechnology and nanoscience // *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9, no. 12. P. 2512. <https://doi.org/10.3390/app9122512>.
14. Dierking I. From colloids in liquid crystals to colloidal liquid crystals // *Liquid Crystals*. 2019. Vol. 46, no. 13/14. P. 2057–2074. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1641755>.

15. Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress / J. Prakash, S. Khan, S. Chauhan, A. M. Biradar // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 297. P. 112052. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112052>.
16. Hähsler, M., Appel I., Behren S. Magnetic hybrid materials in liquid crystals // *Physical Sciences Reviews*. 2020. Vol. 7, no. 9. P. 1009–1032. <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0090>.
17. Kumar A., Singh D. P., Singh G. Recent progress and future perspectives on carbon-nanomaterial-dispersed liquid crystal composites // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021. Vol. 55, no. 8. P. 083002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac2ced>.
18. Draude A. P., Dierking I. Thermotropic liquid crystals with low-dimensional carbon allotropes // *Nano Express*. 2021. Vol. 2, no. 1. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abdf2d>.
19. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application // *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 268. P. 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.
20. Effects of shape and solute-solvent compatibility on the efficacy of chirality transfer: Nanoshapes in nematics / A. Nemati, L. Querciagrossa, C. Callison [et al.] // *Science Advances*. 2022. Vol. 8, no. 4. P. eabl4385. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abl4385>.
21. Petrescu E., Cirtoaje C. Dynamic behavior of a nematic liquid crystal with added carbon nanotubes in an electric field // *Beilstein journal of nanotechnology*. 2018. Vol. 9, no. 1. P. 223–241. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.25>.
22. Cirtoaje C., Petrescu E. The influence of single-walled carbon nanotubes on the dynamic properties of nematic liquid crystals in magnetic field // *Materials*. 2019. Vol. 12, no. 24. P. 4031. <https://doi.org/10.3390/ma12244031>.
23. Petrescu E., Cirtoaje C. Electric Properties of multiwalled carbon nanotubes dispersed in liquid crystals and their influence on transitions // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, no. 7. P. 1119. <https://doi.org/10.3390/nano12071119>.
24. Stewart I. W. The static and dynamic continuum theory of liquid crystals: a mathematical introduction. London; New York: Taylor & Francis, 2004. P. 360. <https://doi.org/10.1201/9781315272580>.
25. Захлевных А. Н., Петров Д. А., Скоков П. К. Влияние ферромагнитных углеродных нанотрубок на магнитные переходы в жидких кристаллах // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2018. Т. 154, вып. 4 (10). С. 897–908. <https://doi.org/10.1134/S0044451018100188>.
26. Structural changes in liquid crystals doped with functionalized carbon nanotubes / P. Bury, M. Veveričík, P. Kopčanský, M. Timko, Z. Mitróová // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. Vol. 103. P. 1386–9477. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.05.008>.
27. The influence of goethite nanorods on structural transitions in liquid crystal 6CHBT / P. Kopčanský, V. Gdovinová, S. Burylov [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Vol. 459. P. 16–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.12.086>.
28. Ferromagnetic and antiferromagnetic liquid crystal suspensions: Experiment and theory / S. Burylov, D. Petrov, V. Lackova [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 321. P. 114467. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114467>.
29. Influence of goethite nanorods on structural changes and transitions in nematic liquid crystal E7 / P. Bury, M. Veveričík, F. Černobila [et al.] // *Crystals*. 2023. Vol. 13, no. 2. P. 162. <https://doi.org/10.3390/cryst13020162>.
30. Zakhlevnykh A. N., Petrov D. A. Weak coupling effects and re-entrant transitions in ferronematic liquid crystals // *Journal of Molecular Liquids*. 2014. Vol. 198. P. 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.06.028>.
31. Mertelj A., Lisjak D. Ferromagnetic nematic liquid crystals // *Liquid Crystals Reviews*. 2017. Vol. 5, no. 1. P. 1–33. <https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1304835>.

32. Чаусов Д. Н., Курилов А. Д., Беляев В. В. Жидкокристаллические нанокомпозиты, легированные наночастицами редкоземельных элементов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 6–22.

References

1. Kobayashi S., Miyama T., Akiyama H., eds. Development of liquid crystal displays and related improvements to their performances. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 2022, vol. 98, no. 9, pp. 493–516. <https://doi.org/10.2183/pjab.98.025>
2. Tran A., Boott C. E., MacLachlan M. J. Understanding the self-assembly of cellulose nanocrystals – toward chiral photonic materials. *Advanced Materials*, 2020, vol. 32, no. 41, pp. 1905876. <https://doi.org/10.1002/adma.201905876>
3. Ma L. L., Li C. Y., Pan J. T., eds. Self-assembled liquid crystal architectures for soft matter photonics. *Light: Science & Applications*, 2022, vol. 11, no. 1, pp. 270. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00930-5>
4. Prakash J., Varshney D., Chauhan S., eds. Progress in radiations induced engineering of liquid crystals properties for high - performance applications. *Physics Reports*, 2023, vol. 1015, pp. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2023.03.003>
5. Shen W., Li G. Recent progress in liquid crystal-based smart windows: materials, structures, and design. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, vol. 17, no. 1, pp. 2200207. <https://doi.org/10.1002/lpor.202200207>
6. Shen W., Zhang H., Miao., Ye Z. Recent progress in functional dye-doped liquid crystal devices. *Advanced Functional Materials*, 2023, vol. 33, no. 6, pp. 2210664. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210664>
7. Zhang K., Yu H. Chiroptical studies on nanoparticle-liquid crystal composites. *Liquid Crystals*, 2023, vol. 50, no. 4, pp. 572–583. <https://doi.org/10.1080/02678292.2023.2188617>
8. Yulin C., Ma P., Gui S. Cubic and hexagonal liquid crystals as drug delivery systems. *BioMed Research International*, 2014, vol. 2014, pp. 815981. <https://doi.org/10.1155/2014/815981>
9. Silvestrine A. P., Caron A. L., Viegas J., Praça F. G., Bentley M. L. Advances in lyotropic liquid crystal systems for skin drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2020, vol. 17, no. 12, pp. 1781–1805. <https://doi.org/10.1080/17425247.2020.1819979>
10. Smalyukh I. I. Liquid crystal colloids. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2018, vol. 9, pp. 207–226. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-033117-054102>
11. Chang C., Zhao Y., Liu Y., An L. Liquid crystallinity of carbon nanotubes. *RSC advances*, 2016, vol. 8, no. 28, pp. 15780–15795. <https://doi.org/10.1039/C8RA00879E>
12. Singh S. Impact of dispersion of nanoscale particles on the properties of nematic liquid crystals. *Crystals*, 2019, vol. 9, no. 9, pp. 475. <https://doi.org/10.3390/cryst9090475>
13. Shen Y., Dierking I. Perspectives in liquid-crystal-aided nanotechnology and nanoscience. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, no. 12, pp. 2512. <https://doi.org/10.3390/app9122512>
14. Dierking I. From colloids in liquid crystals to colloidal liquid crystals. *Liquid Crystals*, 2019, vol. 46, no. 13/14, pp. 2057–2074. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1641755>
15. Prakash J., Khan S., Chauhan S., Biradar A. M. Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 297, pp. 112052. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112052>
16. Hähsler M., Appel I., Behren S. Magnetic hybrid materials in liquid crystals. *Physical Sciences Reviews*, 2020, vol. 7, no. 9, pp. 1009–1032. <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0090>
17. Kumar A., Singh D. P., Singh G. Recent progress and future perspectives on carbon-nanomaterial-dispersed liquid crystal composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, vol. 55, no. 8, pp. 083002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac2ced>

18. Draude A. P., Dierking I. Thermotropic liquid crystals with low-dimensional carbon allotropes. *Nano Express*, 2021, vol. 2, no. 1, pp. 012002. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abdf2d>
19. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, vol. 268, pp. 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
20. Nemati A., Querciagrossa L., Callison C., eds. Effects of shape and solute-solvent compatibility on the efficacy of chirality transfer: Nanoshapes in nematics. *Science Advances*, 2022, vol. 8, no. 4, pp. eabl4385. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abl4385>
21. Petrescu E., Cirtoaje C. Dynamic behavior of a nematic liquid crystal with added carbon nanotubes in an electric field. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 223–241. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.25>
22. Cirtoaje C., Petrescu E. The influence of single-walled carbon nanotubes on the dynamic properties of nematic liquid crystals in magnetic field. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 24, pp. 4031. <https://doi.org/10.3390/ma12244031>
23. Petrescu E., Cirtoaje C. Electric properties of multiwalled carbon nanotubes dispersed in liquid crystals and their influence on freedericksz transitions. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 7, pp. 1119. <https://doi.org/10.3390/nano12071119>
24. Stewart I.W. The static and dynamic continuum theory of liquid crystals: a mathematical introduction. London, New York, Taylor & Francis Publ., 2004, pp. 360. <https://doi.org/10.1201/9781315272580>
25. Zakhlevnykh A. N., Petrov D. A., Skokov P. K. Vliyanie ferromagnitnykh uglerodnykh nanotrubok na magnitnye perekhody v zhidkikh kristallakh [Influence of ferromagnetic carbon nanotubes on magnetic transitions in liquid crystals]. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2018, vol. 154, no. 4(10), pp. 897–908. <https://doi.org/10.1134/S0044451018100188>
26. Bury P., Veveričík M., Kopčanský P., eds. Structural changes in liquid crystals doped with functionalized carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018, vol. 103, pp. 1386–9477. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.05.008>
27. Kopčanský P., Gdovinová V., Burylov S., eds. The influence of goethite nanorods on structural transitions in liquid crystal 6CHBT. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, vol. 459, pp. 16–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.12.086>
28. Burylov S., Petrov D., Lackova V., eds. Ferromagnetic and antiferromagnetic liquid crystal suspensions: Experiment and theory. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, vol. 321, pp. 114467. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114467>
29. Bury P., Veveričík M., Černobila F., eds. Influence of goethite nanorods on structural changes and transitions in nematic liquid crystal E7. *Crystals*, 2023, vol. 13, no. 2, pp. 162. <https://doi.org/10.3390/cryst13020162>
30. Zakhlevnykh A. N., Petrov D. A. Weak coupling effects and re-entrant transitions in ferronematic liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, vol. 198, pp. 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.06.028>
31. Mertelj A., Lisjak D. Ferromagnetic nematic liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 1–33. <https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1304835>
32. Chausov D. N., Kirilov A. D., Belyaev V. V. Zhidkokristallicheskie nanokompozity, legirovannye nanochastitsami redkozemel'nykh elementov [Liquid crystal nanocomposites doped with rare earth elements]. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie = Liquid Crystals and their Application*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 6–22. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2020.2.6>

Информация об авторах / Information about the Authors

Чупеев Илья Алексеевич, аспирант кафедры физики фазовых переходов, Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Российская Федерация,
e-mail: ilya.chupeev@mail.ru,
ORCID: 0009-0007-7831-6522

Ilya A. Chupeev, Post-Graduate Student of Physics of Phase Transitions Department, Perm State University, Perm, Russian Federation,
e-mail: ilya.chupeev@mail.ru,
ORCID: 0009-0007-7831-6522

Петров Данил Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики фазовых переходов, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных дисперсных сред, Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Российская Федерация,
e-mail: petrovda@bk.ru,
ORCID: 0000-0002-4324-4860,
Research ID: P-5952-2015,
Scopus Author ID: 16507552000

Danil A. Petrov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Associate Professor of Physics of Phase Transitions Department, Leading Researcher of the Laboratory of Magnetic Disperse Media, Perm State University, Perm, Russian Federation,
e-mail: petrovda@bk.ru,
ORCID: 0000-0002-4324-4860,
Research ID: P-5952-2015,
Scopus Author ID: 16507552000

Оригинальная статья / Original article

УДК 546.655

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-199-210>

Антиоксидантная активность аблированных наночастиц диоксида церия в окислительной фотокаталитической реакции

В. А. Мамонтов¹ ✉, В. В. Родионов¹, А. Ю. Рыженкова¹, И. В. Егельский¹,
В. И. Каленчук¹, М. А. Пугачевский¹

¹ Юго-Западный государственный университет

ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: vladimir-mamontov@yandex.ru

Резюме

Цель. Исследование и сравнение антиоксидантных свойств наночастиц диоксида церия, аблированных из импортной и лабораторной мишеней в окислительной фотокаталитической деградации метиленового синего.

Методы. Путем прессования порошка диоксида церия и отжига прессованной мишени были получены лабораторные мишени, которые подверглись процессу лазерной абляции. Методом атомно-силовой микроскопии выполнена характеристика наночастиц диоксида церия. Спектрофотометрическим методом выполнено исследование антиоксидантных свойств наночастиц диоксида церия. Изучена и сравнена антиоксидантная активность аблированных наночастиц, полученных из двух мишеней в окислительной фотокаталитической реакции. Методом лазерной абляции получены наночастицы диоксида церия с высокой антиоксидантной активностью.

Результаты. Методом атомно-силовой микроскопии установлены средние предельные размеры нецентрифугированных и центрифугированных при скорости 1000 об/мин аблированных наночастиц диоксида церия. Выявлено, что элементный состав порошка диоксида церия, из которого прессовалась лабораторная мишень, и элементный состав импортной мишени совпадают, и процент примеси в них находится в рамках допустимого для проведения процесса лазерной абляции. Было проведено сравнение антиоксидантной активности наночастиц диоксида церия, аблированных из лабораторной и импортной мишеней. Полученные в ходе исследования данные свидетельствуют о том, что наибольшую антиоксидантную активность проявляют наночастицы диоксида церия, полученные из лабораторной мишени.

Заключение. Наночастицы диоксида церия, подвергнутые лазерной абляции из лабораторной мишени, представляют собой наноматериалы, являющиеся антиоксидантами, инактивирующими активные формы кислорода в фотокаталитической реакции. Антиоксидантная активность наночастиц диоксида церия, полученных из лабораторной мишени, не ниже, а выше, чем у наночастиц, полученных из импортной мишени. Данные свойства наночастиц диоксида церия обусловлены наличием на их поверхности кристаллических дефектов типа кислородных вакансий.

Ключевые слова: наночастицы; диоксид церия; лазерная абляция; отжиг; пресс; антиоксидантные свойства; фотокаталитическая реакция.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Министерства образования и науки Курской области (Соглашения № 23-29-10198, № 173). Работа выполнена также при поддержке Министерства образования и науки РФ (з/з 2020 № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1155).

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

© Мамонтов В. А., Родионов В. В., Рыженкова А. Ю., Егельский И. В.,
Каленчук В. И., Пугачевский М. А., 2023

Для цитирования: Антиоксидантная активность аблированных наночастиц диоксида церия в окислительной фотокаталитической реакции / В. А. Мамонтов, В. В. Родионов, А. Ю. Рыженкова, И. В. Егельский, В. И. Каленчук, М. А. Пугачевский // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 199–210. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-199-210>

Поступила в редакцию 18.07.2023

Подписана в печать 25.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Antioxidant Activity of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in an Oxidative Photocatalytic Reaction

Vladimir A. Mamontov¹✉, Vladimir V. Rodionov¹, Anna Yu. Ryzhenkova¹,
Ilia V. Egelsky¹, Valery I. Kalenchuk¹, Maksim A. Pugachevskii¹

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: vladimir-mamontov@yandex.ru

Abstract

Purpose of the study. Study and comparison of the antioxidant properties of ablated cerium dioxide nanoparticles in the oxidative photocatalytic degradation of methylene blue ablated from imported and laboratory targets.

Methods. By pressing cerium dioxide powder and annealing the pressed target, laboratory targets were obtained, which were subjected to the laser ablation process. Atomic force microscopy was used to characterize cerium dioxide nanoparticles. The spectrophotometric method was used to study the antioxidant properties of cerium dioxide nanoparticles. The antioxidant activity of ablated nanoparticles obtained from two targets in an oxidative photocatalytic reaction has been studied and compared. Cerium dioxide nanoparticles with high antioxidant activity were obtained by laser ablation.

Results. Using atomic force microscopy, the average limiting sizes of non-centrifuged and centrifuged samples at a speed of 1000 rpm of ablated cerium dioxide nanoparticles were established. It was found that the elemental composition of the cerium dioxide powder, from which the laboratory target was pressed, and the elemental composition of the imported target are the same, and the percentage of impurities in them is within the limits acceptable for the laser ablation process. The antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles ablated from laboratory and imported targets was compared. The data obtained in the course of the study indicate that cerium dioxide nanoparticles obtained from a laboratory target exhibit the highest antioxidant activity.

Conclusion. Cerium dioxide nanoparticles subjected to laser ablation from a laboratory target are nanomaterials that are antioxidants that inactivate reactive oxygen species in a photocatalytic reaction. The antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles obtained from a laboratory target is not lower, but higher than that of nanoparticles obtained from an imported target. These properties of cerium dioxide nanoparticles are due to the presence of crystalline defects such as oxygen vacancies on their surface.

Keywords: nanoparticles; cerium dioxide; laser ablation; annealing; press; antioxidant properties; photocatalytic reaction.

Funding: The study was financially supported by the Russian Science Foundation and the Ministry of Education and Science of the Kursk Region (Agreements No. 23-29-10198, No. 173). The work was also supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (g/z 2020 No. 0851-2020-0035), as part of the implementation of the Priority-2030 strategic academic leadership program (Agreement No. 075-15-2021-1155).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Mamontov V. A., Rodionov V. V., Ryzhenkova A. Yu., Egelsky I. V., Kalenchuk V. I., Pugachevskii M. A. Antioxidant Activity of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in an Oxidative Photocatalytic Reaction. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 199–210. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-199-210>

Received 18.07.2023

Accepted 25.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Наночастицы оксида церия широко используются в промышленных материалах в качестве катализаторов в системах сжигания топлива и в качестве электролитов в топливных элементах [1; 2]. Они также имеют применение в полировке стекла как основной компонент полирита [3] и в медико-биологическом направлении в качестве антиокислителей в различных биологических системах [4; 5; 6]. Наночастицы диоксида церия нейтрализуют различные виды окислителей в окислительных реакциях, например в реакции Фентона [7]. Наночастицы оксида церия были исследованы на предмет активности против раковых опухолей [8], воспаления [9], в качестве противомикробных агентов [10–13], в качестве терапевтических средств при нейродегенеративных расстройствах, таких как болезнь Паркинсона [14] и болезнь Альцгеймера [15], и на активность, направленную против COVID-19 [16; 17].

Антиоксидантные свойства наночастиц диоксида церия определяются их структурными дефектами, такими как кислородные вакансии. При переходе в наноразмерное состояние на поверхности частиц диоксида церия возникает нестехиометрия кислорода за счет восстановления ионов Ce^{4+} до ионов Ce^{3+} . Инактивация активных форм кислорода обусловлена антиоксидантным циклом, который происходит на поверхности наночастиц диоксида церия [18–20].

В условиях импульсной лазерной абляции материала мишени можно получить наночастицы оксидов переходных металлов, обогащенных поверхностными структурными дефектами. Данные дефекты обуславливают высокую антиокислительную активность наночастиц [21; 22].

В статье представлены результаты сравнения антиоксидантных свойств нецентрифугированных и центрифугированных при скорости 1000 об/мин нанодисперсных растворов диоксида церия, полученных из импортной и лабораторной мишеней, подвергнутых фотокатализу в присутствии частиц оксида цинка.

Материалы и методы

Импортные мишени были закуплены, а лабораторные мишени были изготовлены из порошка диоксида церия класса «ХЧ» при помощи гидравлического пресса для горячего прессования образцов с системой водяного охлаждения OPAL 460. Порошок диоксида церия массой 40 г прессовался при температуре 190°C и давлении 245 бар в течение 30 минут. Время охлаждения полученной мишени после процесса прессования составляло 15 мин. Так как диоксид церия является тугоплавким веществом с температурой плавления 2400°C, то температура пресса, которая являлась максимальной для данного прибора, была недостаточной, чтобы полученная мишень была прочной. Для увеличения прочности мишени, чтобы в дальнейшем из неё получать наночастицы диоксида церия методом лазерной абляции, был выполнен её отжиг в инфракрасной печи MILA-5000. Температура и время отжига составляли соответственно 970°C и 90 мин. После процесса отжига мишень становилась более прочной, что позволяло проводить в дальнейшем на мишени процесс лазерной абляции.

Для напыления наночастиц диоксида церия на кремниевые подложки был применён физический метод получения, а именно метод лазерной абляции. Импульсное лазерное излучение лазера IPG Photonics (длина волны излучения 1,06 мкм, длительность импульса 200 мкс) направлялось на мишени диоксида церия

и наночастицы диоксида церия наносились на кремниевые пластины [23]. Время нанесения необходимого количества наночастиц для проведения исследований составляло 10 мин.

В дальнейшем в водной среде наночастицы диспергировали 30 мин и после процесса диспергирования центрифугировали со скоростью вращения 1000 об/мин 5 минут. Далее методом атомно-силовой микроскопии проводилась характеристика наночастиц диоксида церия. Также были проведены опыты по исследованию антиокислительных свойств наночастиц диоксида церия с помощью спектрофотометрического анализа в диапазоне 550–750 нм [23]. После центрифугирования 80% раствора от общего объема извлекали с помощью шприца из микропробирки объемом 2 мл. Образцы, полученные из диспергированного и центрифугированного раствора диоксида церия, по каплям наносились на кремниевые подложки из расчета одна капля на каждую подложку. Для элементного анализа импортной мишени и порошка диоксида церия, из которого была спрессована лабораторная мишень, использовалась энергодисперсионная приставка сканирующего электронного микроскопа.

Для изучения и сравнения антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия, полученных из лабораторной и импортной мишеней, проведен следующий эксперимент. Проводилась фотокаталитическая реакция с добавлением частиц оксида цинка и наночастиц диоксида церия. Фотокаталитическую реакцию проводили на органическом веществе метиленовом синем. После проведения процесса лазерной абляции наночастицы диоксида церия 30 минут диспергировали. Диспергированию также подвергался раствор оксида цинка в течение

30 мин. Далее оба раствора центрифугировали 5 мин со скоростью 1000 об/мин. Потом выполнялся забор поверхностной части полученного раствора из микропробирки [23]. Несмотря на то, что в нецентрифугированном нанодисперсном растворе диоксида церия частиц больше, чем в центрифугированном, наночастицы диоксида церия имеют более высокую антиоксидантную активность после центрифугирования. Обусловлено это тем, что в центрифугированном растворе больше частиц с нанометровым распределением по размерам. Время проведения фотокаталитической реакции составило 60 минут.

Результаты и их обсуждение

Методом атомно-силовой микроскопии выявлено, что размеры наночастиц диоксида церия варьируются в пределах от 10 до 190 нм. На рисунке 1 представлены снимки образцов с атомно-силового микроскопа.

По полученным АСМ-изображениям были построены гистограммы распределения наночастиц диоксида церия по размерам, показанные на рисунке 2.

В результате обработки АСМ-изображений были получены средние предельные размеры для нецентрифугированных и центрифугированных на скорости 1000 об/мин образцов аблированных наночастиц CeO_2 , которые составили $61,95 \pm 0,1$ нм и $56,59 \pm 0,1$ нм. В [24] установлено, что, используя центрифугирование, можно получать дисперсные растворы аблированных наночастиц диоксида церия.

На рисунке 3 указаны спектры энергодисперсионной спектроскопии порошка диоксида церия, из которого была отпрессована лабораторная мишень.

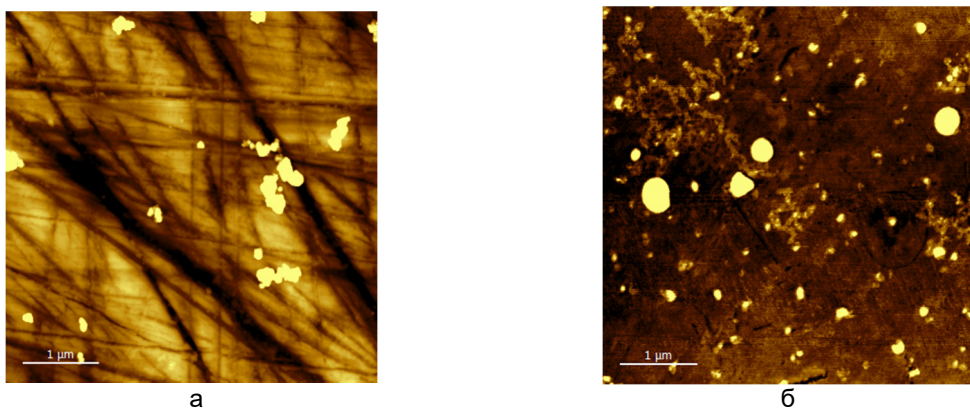


Рис. 1. Изображения с атомно-силового микроскопа аблированных наночастиц диоксида церия: а – нецентрифугированных; б – центрифугированных со скоростью 1000 об/мин

Fig. 1. Atomic force microscope images of ablated cerium dioxide nanoparticles: а – non-centrifuged; б - centrifuged at a speed of 1000 rpm

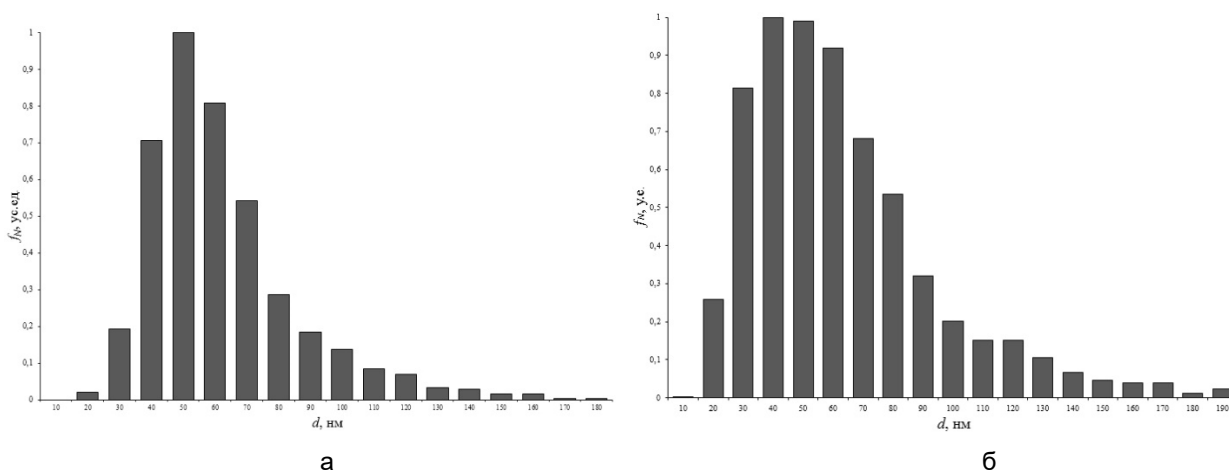


Рис. 2. Гранулометрия аблированных наночастиц диоксида церия по АСМ-изображениям: а – нецентрифугированных; б – центрифугированных со скоростью 1000 об/мин

Fig. 2. Granulometry of ablated cerium dioxide nanoparticles according to AFM images: а – non-centrifuged; б - centrifuged at a speed of 1000 rpm

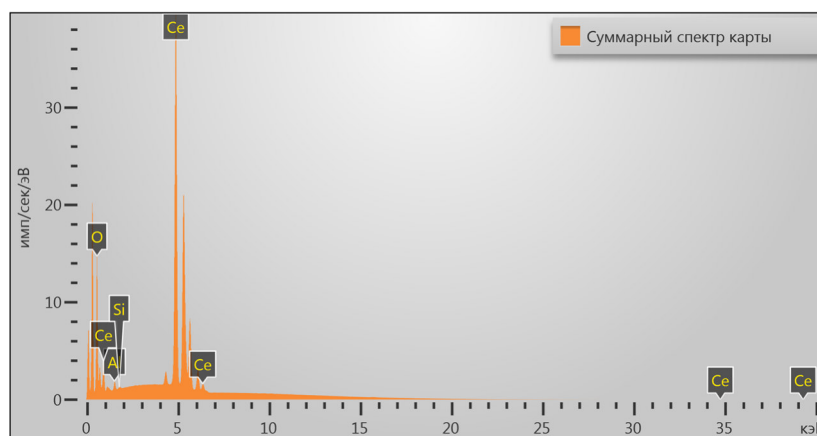


Рис. 3. Энергодисперсионная спектроскопия порошка диоксида церия, из которого прессовалась лабораторная мишень

Fig. 3. Energy dispersive spectroscopy of cerium dioxide powder from which a laboratory target was pressed

В таблице 1 указан количественный элементный состав порошка диоксида церия.

На рисунке 4 указаны спектры энергодисперсионной спектроскопии импортной мишени.

В таблице 2 указан количественный элементный состав импортной мишени.

Таблица 1. Количественный элементный состав порошка диоксида церия

Table 1. Quantitative elemental composition of cerium dioxide powder

Показатель	Элемент				Сумма
	О	Al	Si	Ce	
Тип линии	К серия	К серия	К серия	L серия	
Вес, %	21,88	1,32	0,16	76,65	100
Атом, %	69,45	2,48	0,29	27,78	100

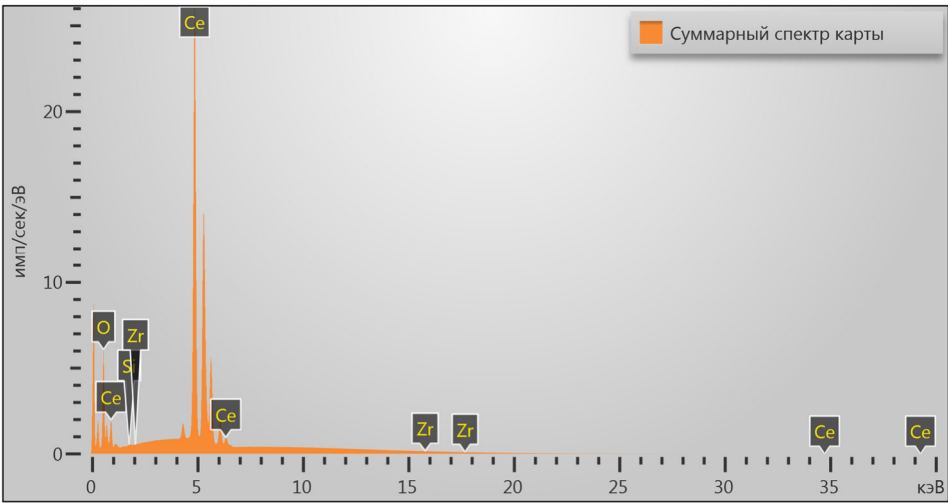


Рис. 4. Энергодисперсионная спектроскопия импортной мишени

Fig. 4. Energy dispersive spectroscopy of an imported target

Таблица 2. Количественный элементный состав импортной мишени

Table 2. Quantitative elemental composition of the imported target

Показатель	Элемент				Сумма
	О	Si	Zr	Ce	
Тип линии	К серия	К серия	L серия	L серия	
Вес, %	15,29	0,13	0,08	84,49	100
Атом, %	61,1	0,3	0,06	38,54	100

По итогам энергодисперсионного анализа выявлено, что элементный состав двух типов мишеней совпадает. Процент содержащихся в них примесей невысок.

Исследованы антиокислительные свойства наночастиц диоксида церия, по-

лученных из импортных и лабораторных мишеней. На рисунке 5 показан график зависимости концентрации раствора метиленового синего от времени фотокатализа.

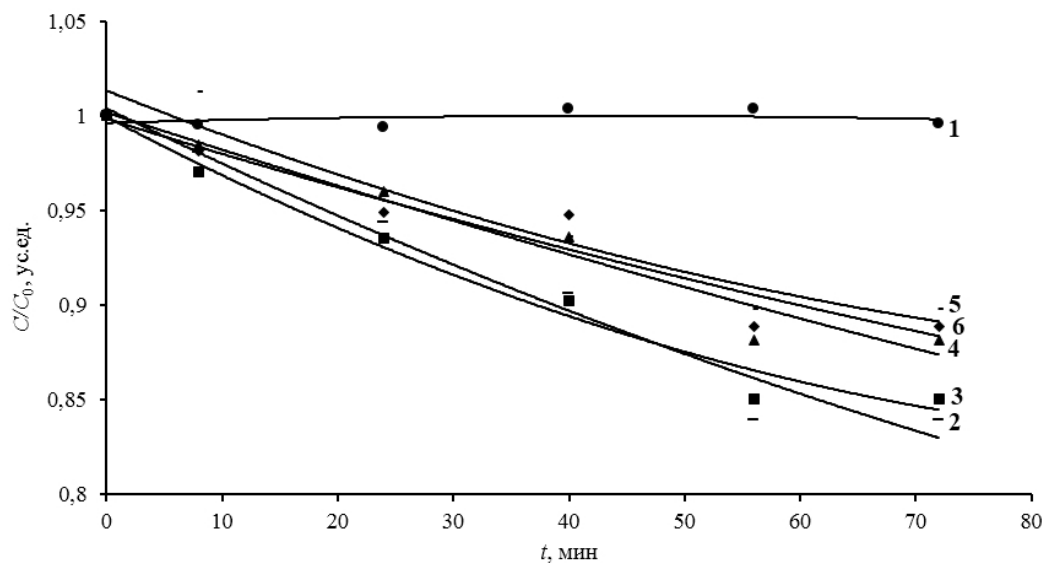


Рис. 5. Кинетические кривые метиленового синего в процессе фотокатализа: 1 – без присутствия наночастиц диоксида церия и частиц оксида цинка; 2 – без присутствия наночастиц диоксида церия и с присутствием частиц оксида цинка; 3 – с присутствием частиц оксида цинка и нецентрифугированных наночастиц диоксида церия, аблированных из импортной мишени; 4 – с присутствием частиц оксида цинка и центрифугированных наночастиц диоксида церия на скорости 1000 об/мин, аблированных из импортной мишени; 5 – с присутствием частиц оксида цинка и нецентрифугированных наночастиц диоксида церия, аблированных из лабораторной мишени; 6 – с присутствием частиц оксида цинка и центрифугированных наночастиц диоксида церия на скорости 1000 об/мин, аблированных из лабораторной мишени, сплошные линии – аппроксимирующие кривые

Fig. 5. Kinetic curves of methylene blue during photocatalysis: 1 – without the presence of cerium dioxide nanoparticles and zinc oxide particles; 2 – without the presence of cerium dioxide nanoparticles and with the presence of zinc oxide particles; 3 – with the presence of zinc oxide particles and non-centrifuged cerium dioxide nanoparticles ablated from an imported targets; 4 – with the presence of zinc oxide particles and centrifuged cerium dioxide nanoparticles at a speed of 1000 rpm, ablated from an imported target; 5 – with the presence of zinc oxide particles and non-centrifuged cerium dioxide nanoparticles ablated from a laboratory target; 6 – with the presence of oxide particles zinc and centrifuged cerium dioxide nanoparticles at a speed of 1000 rpm, ablated from a laboratory target, solid lines are approximating curves

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что наибольшую антиоксидантную активность проявляют наночастицы диоксида церия, полученные из лабораторной мишени. При нормировке полученных значений на остаточную концентрацию частиц CeO_2 антиоксидантный эффект стал еще более выраженным. Антиоксидантную активность наночастиц, взятых из лабораторной мишени, можно определить по высокому содержанию функциональных дефектов на поверхности наночастиц. Сильно неравновесные условия лазерной абляции, при которых происходит образование аблированных

наночастиц, способствуют их повышенному обогащению поверхностными структурными дефектами [25–26].

В окислительных процессах наночастицы диоксида церия являются эффективным антиоксидантом, инактивируя окислительный стресс, вызванный активными формами кислорода. На основе обратимого перехода между CeO_2 и Ce_2O_3 на поверхности наночастиц диоксида церия осуществляется антиоксидантный цикл, который эффективно удаляет активные формы кислорода (АФК). АФК оказывают вредное воздействие в биологических си-

стемах. Представленные результаты свидетельствуют о том, что наночастицы диоксида церия, полученные методом лазерной абляции из лабораторной мишени, обладают активно выраженными антиоксидантными свойствами. Установлено, что антиоксидантные свойства наночастиц диоксида церия, полученных из лабораторной мишени, более выражены, чем у наночастиц, полученных из импортной мишени.

Выводы

1. В результате исследований методом атомно-силовой микроскопии установлено, что средние предельные размеры

для нецентрифугированных и центрифугированных на скорости 1000 об/мин образцов аблированных наночастиц CeO_2 составили $61,95 \pm 0,1$ нм и $56,59 \pm 0,1$ нм.

2. Установлено, что элементный состав порошка диоксида церия, из которого прессовалась лабораторная мишень, и элементный состав импортной мишени совпадают, и процент примеси в них находится в рамках допустимого для проведения процесса лазерной абляции.

3. У аблированных наночастиц диоксида церия проявляются ярко выраженные антиокислительные свойства в окислительной фотокаталитической реакции с добавлением частиц оксида цинка.

Список литературы

1. Transformation of cerium oxide nanoparticles from a diesel fuel additive during combustion in a diesel engine / J. G. Dale, S. S. Cox, M. E. Vance [et al.] // *Environmental science & technology*. 2017. Vol. 51, no. 4. P. 1973–1980. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03173>.
2. High performance low-temperature solid oxide fuel cells based on nanostructured ceria-based electrolyte / Iamei Liu, Chengjun Zhu, Decai Zhu [et al.] // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 9. P. 2231. <https://doi.org/10.3390/nano11092231>.
3. Chemical mechanical glass polishing with cerium oxide: Effect of selected physico-chemical characteristics on polishing efficiency / P. Janoš, J. Ederer, V. Pilařová [et al.] // *Wear*. 2016. Vol. 362. P. 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.05.020>.
4. The advances of ceria nanoparticles for biomedical applications in orthopaedics / Hongru Li, Peng Xia, Su Pan [et al.] // *International journal of nanomedicine*. 2020. Vol. 15. P. 7199–7214. <https://doi.org/10.2147/IJN.S270229>.
5. Thakur N., Manna P., Das J. Synthesis and biomedical applications of nanoceria, a redox active nanoparticle // *Journal of nanobiotechnology*. 2019. Vol. 17, no. 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1186/s12951-019-0516-9>.
6. Antioxidant cerium oxide nanoparticles in biology and medicine / B. C. Nelson, M. E. Johnson, M. L. Walker [et al.] // *Antioxidants*. 2016. Vol. 5, no. 2. P. 15. <https://doi.org/10.3390/antiox5020015>.
7. 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.
8. Cerium oxide nanoparticles in cancer / Ying Gao, Kan Chen, Jin-Lu Ma, Fei Gao // *Onco Targets Ther*. 2014. Vol. 7. P. 835–40. <https://doi.org/10.2147/OTT.S62057>.
9. Ultrasmall antioxidant cerium oxide nanoparticles for regulation of acute inflammation / Johoon Kim, Gwanui Hong, Luda Mazaleuskaya [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. Vol. 13, no. 51. P. 60852–60864. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c16126>.
10. Synthesis of cerium oxide nanoparticles using *Gloriosa superba* L. leaf extract and their structural, optical and antibacterial properties / Ayyakannu Arumugam, Chandrasekaran Karthikeyan, Abdulrahman Syedahamed Haja Hameed [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. 2015. Vol. 49. P. 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.042>

11. Cerium oxide nanoparticles and their efficient antibacterial application in vitro against gram-positive and gram-negative pathogens / O. L. Pop, Amalia Mesaros, D. C. Vodnar // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 1614. <https://doi.org/10.3390/nano10081614>.
12. Cerium and its oxidant-based nanomaterials for antibacterial applications: a state-of-the-art review / Manlin Qi, Wen Li, Xufeng Zheng [et al.] // *Frontiers in Materials*. 2020. Vol. 7. P. 213. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00213>.
13. Antibacterial effect of cerium oxide nanoparticle against *Pseudomonas aeruginosa* / Khosro Zamani, Noushin Allah-Bakhshi, Faezeh Akhavan [et al.] // *BMC biotechnology*. 2021. Vol. 21, no. 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1186/s12896-021-00727-1>.
14. Cerium oxide nanoparticles rescue α -synuclein-induced toxicity in a yeast model of Parkinson's disease / Roberta Ruotolo, Giuseppe De Giorgio, Iliara Minato [et al.] // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 2. P. 235. <https://doi.org/10.3390/nano10020235>.
15. Sundararajan V., Venkatasubbu G. D., Sheik Mohideen S. Investigation of therapeutic potential of cerium oxide nanoparticles in Alzheimer's disease using transgenic *Drosophila* // *3 Biotech*. 2021. Vol. 11, no. 4. P. 159. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02706-x>.
16. Nanoceria as a possible agent for the management of COVID-19 / P. Allawadhi, A. Khurana, S. Allwadhi [et al.] // *Nano Today*. 2020. Vol. 35. P. 100982. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100982>.
17. Ulker D., Abacioglu N., Sehirli A. O. Cerium oxide (CeO_2) nanoparticles could have protective effect against COVID-19 // *Letters in Applied NanoBioScience*. 2022. Vol. 12, no. 1. P. 12. <https://doi.org/10.33263/LIANBS121.012>.
18. 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. <https://doi.org/10.1039/c0ce00245c>.
19. Oxygen-vacancy engineering of cerium-oxide nanoparticles for antioxidant activity / C. Gunawan, M. S. Lord, E. Lovell [et al.] // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, no. 5. P. 473–479. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00521>.
20. Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application / K. R. B. Singh, V. Nayak, T. Sarkar, R. P. Singh // *Royal Society of Chemistry*. 2020. Vol. 10(45). P. 27194–27214. <https://doi.org/10.1039/d0ra04736h>.
21. Antibacterial and cytotoxic activities of cerium oxide nanoparticles prepared 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. <https://doi.org/10.1007/s11356-02009332-9>.
22. Lapin I. N., Shabalina A. V., Svetlichnyi V. A. Synthesis and Characterization of CeO_2 // *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 683. P. 281–287. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.281>.
23. Исследования физико-химических свойств аблированных наночастиц диоксида церия при фотокаталитическом процессе / В. А. Мамонтов, А. Ю. Рыженкова, М. А. Пугачевский, Ф. Ф. Ниязи // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021. Т. 11, № 4. С. 78–94. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-78-94>.
24. 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. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286>.
25. 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 [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 125415-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125415>.
26. Theoretical and experimental studies of structural defects in CeO_2 nanoparticles / М. А. Пугачевский, А. Н. Чибисов, А. П. Кузьменко, А. С. Федоров // *Solid state phenomena*. 2020. Vol. 312. P. 68–73. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.312.68>.

References

1. Dale J. G., Cox S. S., Vance M. E., eds. Transformation of cerium oxide nanoparticles from a diesel fuel additive during combustion in a diesel engine. *Environmental science & technology*, 2017, vol. 51, no. 4, pp. 1973–1980. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03173>
2. Iamei Liu, Chengjun Zhu, Decai Zhu, eds. High performance low-temperature solid oxide fuel cells based on nanostructured ceria-based electrolyte. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 9, pp. 2231. <https://doi.org/10.3390/nano11092231>
3. Janoš P., Ederer Pilařová V., eds. Chemical mechanical glass polishing with cerium oxide: Effect of selected physico-chemical characteristics on polishing efficiency. *Wear*, 2016, vol. 362, pp. 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.05.020>
4. Hongru Li, Peng Xia, Su Pan, eds. The advances of ceria nanoparticles for biomedical applications in orthopaedics. *International journal of nanomedicine*, 2020, vol. 15, pp. 7199–7214. <https://doi.org/10.2147/IJN.S270229>
5. Thakur N., Manna P., Das J. Synthesis and biomedical applications of nanoceria, a redox active nanoparticle. *Journal of nanobiotechnology*, 2019, vol. 17, no. 1, pp. 1–27. <https://doi.org/10.1186/s12951-019-0516-9>
6. Nelson B. C., Johnson M. E., Walker M. L., eds. Antioxidant cerium oxide nanoparticles in biology and medicine. *Antioxidants*, 2016, vol. 5, no. 2, pp. 15. <https://doi.org/10.3390/antiox5020015>
7. Pugachevsky M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Neruchev Yu. A. Issledovanie antioksidantnykh svoystv ablirovannykh nanochastits dioksida tseriya v okislitel'noi reaktsii Fentona [Investigation of the antioxidant properties of ablated cerium dioxide nanoparticles in the Fenton oxidative reaction]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 61–74.
8. Ying Gao, Kan Chen, Jin-Lu Ma, Fei Gao. Cerium oxide nanoparticles in cancer. *Onco Targets Ther*, 2014, no. 7, pp. 835–40. <https://doi.org/10.2147/OTT.S62057>
9. Johoon Kim, Gwanui Hong, Luda Mazaleuskaya, eds. Ultrasmall antioxidant cerium oxide nanoparticles for regulation of acute inflammation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, vol. 13, pp. 51, pp. 60852–60864. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c16126>
10. Ayyakannu Arumugam, Chandrasekaran Karthikeyan, Abdulrahman Syedahamed Haja Hameed, eds. Synthesis of cerium oxide nanoparticles using Gloriosa superba L. leaf extract and their structural, optical and antibacterial properties. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, vol. 49, pp. 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.042>
11. Pop O. L., Amalia Mesaros, Vodnar D. C., eds. Cerium oxide nanoparticles and their efficient antibacterial application in vitro against gram-positive and gram-negative pathogens. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 8, pp. 1614. <https://doi.org/10.3390/nano10081614>
12. Manlin Qi, Wen Li, Xufeng Zheng, eds. Cerium and its oxidant-based nanomaterials for antibacterial applications: a state-of-the-art review. *Frontiers in Materials*, 2020, vol. 7, pp. 213. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00213>
13. Khosro Zamani, Noushin Allah-Bakhshi, Faezeh Akhavan, eds. Antibacterial effect of cerium oxide nanoparticle against *Pseudomonas aeruginosa*. *BMC biotechnology*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1186/s12896-021-00727-1>
14. Roberta Ruotolo, Giuseppe De Giorgio, Ilaria Minato, eds. Cerium oxide nanoparticles rescue α -synuclein-induced toxicity in a yeast model of Parkinson's disease. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 235. <https://doi.org/10.3390/nano10020235>
15. Sundararajan V., Venkatasubbu G. D., Sheik Mohideen S. Investigation of therapeutic potential of cerium oxide nanoparticles in Alzheimer's disease using transgenic *Drosophila*. *3 Biotech*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 159. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02706-x>
16. Allawadhi P., Khurana A., Allawadhi S., eds. Nanoceria as a possible agent for the management of COVID-19. *Nano Today*, 2020, vol. 35, pp. 100982. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100982>
17. Ulker D., Abacioglu N., Sehirli A. O. Cerium oxide (CeO₂) nanoparticles could have protective effect against COVID-19. *Letters in Applied NanoBioScience*, 2022, vol. 12, no. 1, pp. 12. <https://doi.org/10.33263/LIANBS121.012>

18. Barancvicov 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. <https://doi.org/10.1039/c0ce00245c>
19. Gunawan C., Lord M.S., Lovell E., eds. Oxygen-vacancy engineering of cerium-oxide nanoparticles for antioxidant activity. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, no. 5, pp. 473–9479. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00521>
20. Singh K.R.B., Nayak V., Sarkar T., Singh R. P. Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application. *Royal Society of Chemistry*, 2020, vol. 10(45), pp. 27194–27214. <https://doi.org/10.1039/d0ra04736h>
21. Abid S. A., Taha A. A., Ismail R. A., Mohsin M. H. Antibacterial and cytotoxic activities of cerium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in liquid. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27(24), pp. 30479–30489. <https://doi.org/10.1007/s11356-02009332-9>
22. Lapin I. N., Shabalina A. V., Svetlichnyi V. A. Synthesis and characterization of CeO₂. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 683, pp. 281–287. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.281>
23. Mamontov V. A., Ryzhenkova A. Yu., Pugachevskii M. A., Niyazi F. F. Issledovaniya fiziko-khimicheskikh svoystv ablirovannykh nanochastits dioksida tseriya pri fotokataliticheskom protsesse [Studies of the physicochemical properties of ablated cerium dioxide nanoparticles in the photocatalytic process]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 78–94. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-78-94>
24. Pugachevsky M. A., Mamontov V. A., Nei Win Aung, Chekadanov A. S., Kuzmenko A. P. Poluchenie ablirovannykh chastits CeO₂ s nanodispersnym raspredeleniem po sostavu [Obtaining ablated CeO₂ particles with a nanodispersed composition distribution]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Letters to the Journal of Technical Physics*, 2020, vol. 46, no. 20, pp. 38–41. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286>
25. Wu L. J., Wiesmann H. J., Moodenbaugh A. R., eds. 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. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125415>
26. Pugachevskii M. A., Chibisov A. N., Kuzmenko A. P., Fedorov A. S. Theoretical and Experimental Studies of Structural Defects in CeO₂ nanoparticles. *Solid state phenomena*, 2020, vol. 312, pp. 68–73. <https://doi.org/10.4028/www.sceintific.net/SSP.312.68>

Информация об авторах / Information about the Authors

Мамонтов Владимир Александрович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru, ORCID: 000-0003-0592-3851

Vladimir A. Mamontov, Post-Graduate Student at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0592-3851

Родионов Владимир Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник регионального центра нано-технологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Vladimir V. Rodionov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Рыженкова Анна Юрьевна, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: anna.ryzhenkova25@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-8353-9682

Anna Yu. Ryzhenkova, Student at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Russian Federation, Kursk, Southwest State University,
e-mail: anna.ryzhenkova25@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-8353-9682

Егельский Илья Викторович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, инженер Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: ive1996@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-7085-8913

Ilya V. Egelsky, Post-Graduate Student at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Engineer of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: ive1996@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-7085-8913

Каленчук Валерий Иванович, лаборант, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: kalenchukvalery@yandex.ru

Valery Iv. Kalenchuk, Laboratory Assistant, Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: kalenchukvalery@yandex.ru

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, директор Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: pmaximal@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-5004-0823

Maksim A. Pugachevskii, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Director of the Regional center of nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: pmaximal@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-5004-0823

Оригинальная статья / Original article

УДК 548.75: 539.216.2: 544.77

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-211-223>

Кинетика коллоидной системы стабилизированного нитрида бора на водной субфазе

И. В. Локтионова¹ ✉, А. П. Кузьменко¹, А. И. Жакин¹, В. М. Емельянов¹,
П. В. Абакумов², Ю. А. Неручев³, В. В. Филиппов⁴

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

² Курский государственный медицинский университет
ул. К. Маркса, д. 3, г. Курск 305041, Российская Федерация

³ Курский государственный университет,
ул. Радищева, д. 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

⁴ Липецкий государственный педагогический университет им. П. П. Семенова-Тян-Шанского
ул. Ленина, д. 42, г. Липецк 398020, Российская Федерация

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Резюме

Цель. Получение коллоидного раствора, стабилизированного стеариновой кислотой наночастиц гексагонального нитрида бора, анализ и визуализация структурообразования и его пространственных характеристик, создание и исследование плавающих монослоев на водной поверхности.

Методы. Определение химической структуры проводилось с помощью ИК-спектроскопии; моделирование кристаллической структуры и процессов синтеза коллоидного раствора осуществлялось с использованием программного пакета Materials Studio 2020 с модулями CASTEP, Forcite, Blends Calculation и Dmol3; исследование процесса формирования монослоя проводилось на установке для формирования и исследования монослоев методом Ленгмюра – Блоджетт KSV Nima 2002, располагающей весами Вильгельми; брестеровская микроскопия и термостабилизация.

Результаты. Синтезирована коллоидная система стабилизированных стеариновой кислотой наночастиц гексагонального нитрида бора. С помощью моделирования из первых принципов показано отсутствие химических реакций и молекулярных деформаций стеариновой кислоты в дисперсионной среде коллоидной системы (хлороформ), а также деформации кристаллических и молекулярных структур при пассивировании молекул стеариновой кислоты на поверхности наночастиц гексагонального нитрида бора. Методами ИК-спектроскопии установлено полное испарение дисперсионной среды и факт устойчивой стабилизации наночастиц. Полученные результаты ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными ab-initio моделирования, показывающими присоединение молекул стеариновой кислоты к поверхности наночастиц гексагонального нитрида бора полярными группами, содержащими атомы кислорода, так как в этом случае достигается минимальное значение энергии данной системы.

Заключение. В работе показана возможность устойчивой стабилизации наночастиц гексагонального нитрида бора молекулами стеариновой кислоты и последующего создания из них монослоя для осаждения бездефектных тонких пленок методом Ленгмюра – Блоджетт с востребованными механическими, электрическими, оптическими и термическими свойствами.

Ключевые слова: метод Ленгмюра – Блоджетт; гексагональный нитрид бора; ИК-спектроскопия.

Финансирование: Публикация подготовлена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213).

© Локтионова И. В., Кузьменко А. П., Жакин А. И., Емельянов В. М., Абакумов П. В., Неручев Ю. А., Филиппов В. В., 2023

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(3): 211–223

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

Для цитирования: Кинетика коллоидной системы стабилизированного нитрида бора на водной субфазе / И. В. Локтионова, А. П. Кузьменко, А. И. Жакин, В. М. Емельянов, П. В. Абакумов, Ю. А. Неручев, В. В. Филиппов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 211–223. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-211-223>

Поступила в редакцию 20.07.2023

Подписана в печать 28.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Kinetics of the Colloidal System of Stabilized Boron Nitride in the Aqueous Subphase

Inna V. Loktionova¹ ✉, Alexander P. Kuzmenko¹, Anatoly I. Zhakin¹,
Victor A. Emelyanov¹, Pavel V. Abakumov², Anatoly Yu. Neruchev³,
Vladimir V. Filippov⁴

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

² Kursk State Medical University
3 K. Marx Str., Kursk 305041, Russian Federation

³ Kursk State University
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

⁴ Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky
42 Lenina Str., Lipetsk 398020, Russian Federation

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Abstract

Purpose. Preparation of a colloidal solution stabilized with stearic acid of hexagonal boron nitride nanoparticles, analysis and visualization of structure formation and its spatial characteristics, creation and study of floating monolayers on the water surface.

Methods. The determination of the chemical structure was carried out using IR spectroscopy; modeling of the crystal structure and processes of colloidal solution synthesis was carried out using the Materials Studio 2020 software package with CASTEP, Forsite, Blends Calculation and Dmol3 modules; study of the formation of a monolayer on a setup for the formation and study of monolayers by the Langmuir-Blodgett method KSV Nima 2002, equipped with a Wilhelmy balance, Brewster microscopy and thermal stabilization.

Results. A colloidal system of hexagonal boron nitride nanoparticles stabilized with stearic acid has been synthesized. The absence of chemical reactions and molecular deformations of stearic acid in the dispersed medium of a colloidal system (chloroform), as well as deformations of crystalline and molecular structures during passivation of stearic acid molecules on the surface of hexagonal boron nitride nanoparticles are shown using first-principles modeling. IR spectroscopy methods have established the complete evaporation of the dispersion medium and the fact of stable stabilization of nanoparticles. The obtained IR spectroscopy results are in good agreement with ab-initio modeling data showing the attachment of stearic acid molecules to the surface of hexagonal boron nitride nanoparticles by polar groups containing oxygen atoms, since in this case the minimum energy value of this system is achieved.

Conclusion. The paper shows the possibility of stable stabilization of hexagonal boron nitride nanoparticles by stearic acid molecules and subsequent creation of a monolayer from them for deposition of defect-free thin films by the Langmuir-Blodgett method with demanded mechanical, electrical, optical and thermal properties.

Keywords: Langmuir-Blodgett method; ferroelectrics; barium titanate; ferroelectric polarization.

Funding: The publication was prepared as part of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority 2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Loktionova I. V., Kuzmenko A. P., Zhakin A. I., Emelyanov V. M., Abakumov P. V., Neruchev A. Yu., Filippov V. V. Kinetics of the Colloidal System of Stabilized Boron Nitride in the Aqueous Subphase. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 211–223. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-211-223>

Received 20.07.2023

Accepted 28.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Создание и исследование регулярных пленочных структур в нанометровом диапазоне продиктовано последними тенденциями развития многофункциональной элементной базы электроники и оптоэлектроники [1–3]. В этой связи нарастает востребованность метода Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ), который формирует бездефектные молекулярные моно- и мультиструктуры с заданной архитектурой. В классическом методе ЛБ на твердую подложку переносится сформированный на водной поверхности слой амфифильного вещества, однако многие материалы, представляющие интерес как в прикладном, так и в фундаментальном аспекте, данной дифильностью не обладают.

Одним из таких веществ является гексагональный нитрид бора (ГНБ), который привлекает внимание благодаря уникальным механическим, тепловым, электрическим, пьезоэлектрическим и оптическим свойствами [4–17]. Методом наноиндентирования в работах [18; 19] исследовались механические свойства монослойных и малослойных (1–4 слоев) пленок ГНБ, прочность которых на разрыв составила 70,5 ГПа, модуль Юнга $0,865 \pm 0,073$ ТПа, при дальнейшем увеличении толщины никаких изменений физических свойств не наблюдалось [20; 21].

Наноллисты нитрида бора проявляют выраженную устойчивость к окислению на воздухе при температуре выше 800°C, эта превосходная термостойкость делает

их отличным барьером для защиты металлов от окисления при высоких температурах [22]. Значительная ширина запрещенной зоны ~6 эВ позволяет использовать наноллисты ГНБ как самый тонкий электроизоляционный материал, подходящий для диэлектрических подложек [23].

Проблема ограниченности выбора наносимых систем в ЛБ методе решается искусственной стабилизацией веществ. Однако получение пленок функционализированных материалов невозможна без понимания процессов, происходящих в интерфазе «нитрид бора – стабилизатор», которые являются источником изменений свойств нитрида бора [24].

Материалы и методы

Коллоидная система (КС) стабилизированного гексагонального нитрида бора BN/CHCl₃ была синтезирована методом химической конденсации с 10%-ной концентрацией наночастиц нитрида бора при наличии в среде стабилизатора, в роли которого выступала стеариновая кислота C₁₈H₃₆O₂. Для приготовления данного КС х.ч. стеариновая кислота предварительно растворялась в х.ч. хлороформе CHCl₃, после добавления наночастиц ГНБ полученный раствор обрабатывался в ультразвуковой ванне 5 мин при мощности 50 Вт.

Пленки BN/CHCl₃ на водной поверхности исследовались на установке KSV NIMA 2002 с ванной объемом 176 мл. В качестве жидкой подложки – субфазы использовалась деионизированная вода (~18 МОм). После заполнения ванны ее

поверхность очищалась вакуумным аспиратором с контролем поверхностного натяжения весами Вильгельми с чувствительностью 4 мкН/м. При нанесении КС BN/CHCl₃ на водную субфазу хлороформ испарялся, а на поверхности оставался тонкий слой стабилизированных частиц ГНБ. Для изучения процесса испарения применялся ИК-Фурье-спектрометр (Nicolet iS50) в среднем инфракрасном диапазоне. На алмазный кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) устанавливалась жидкостная ячейка, в которую помещалось 5 мкл BN/CHCl₃. Испарение хлороформа производилось на открытом воздухе при комнатной температуре. Накопление 32 ИК-спектров со спектральным разрешением 4 см⁻¹ в каждом измерении производилось с интервалом 2 минуты.

Для моделирования кристаллической структуры и процессов синтеза КС BN/CHCl₃ применялся программный пакет Materials Studio 2020 с модулями CASTEP, Forcite и Dmol³. CASTEP – модуль для анализа геометрии и свойств кристаллических материалов, основанный на квантово-механических расчетах, применяющий метод псевдопотенциала в плосковолновом приближении, что приводит к кубической зависимости времени, необходимого для вычислений от количества атомов в модели. При этом оптимизация геометрии кристаллической структуры происходит на основе уравнения состояния Берч – Мурнагана третьего порядка

$$P = \frac{3}{2}B \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} \left(4 - \frac{dB}{dP} \right) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\},$$

где P – давление; B – модуль объемного сжатия материала; V_0 – равновесный объем.

Модуль Dmol³ для ab-initio расчетов использует теорию функционала плотности (DFT) для отдельных атомов, что значительно повышает точность производимых с его помощью расчетов. Согласно этой модели в адиабатическом приближении многоэлектронные системы описываются следующим выражением для гамильтониана:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,l} \frac{Ze^2}{|r_i - R_l|} = T + V_{ee} + V_{ext},$$

где H – гамильтониан системы; T – кинетическая энергия системы; V_{ee} – кулоновское взаимодействие между электронами; V_{ext} – потенциал внешнего возмущения.

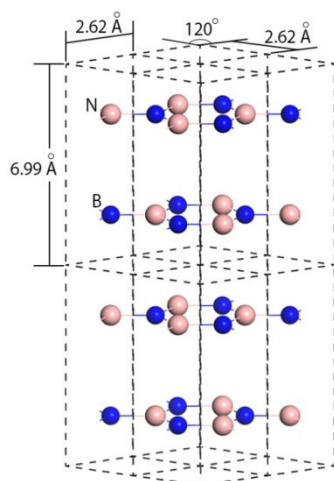
Forcite – модуль, применяемый для быстрой оптимизации геометрии кристаллической структуры за счет схем суммирования Эвальда, учитывающих короткодействующие и дальнедействующие компоненты электростатического взаимодействия.

Кинетика формирования монослоев КС BN/CHCl₃ на водной поверхности исследовалась с помощью π -A изотерм и гистерезиса сжатия-растяжения, совмещенных с брюстеровской микроскопией KSV Nima MicroBAM с разрешением 12 мкм и полем зрения 3600×4000 мкм.

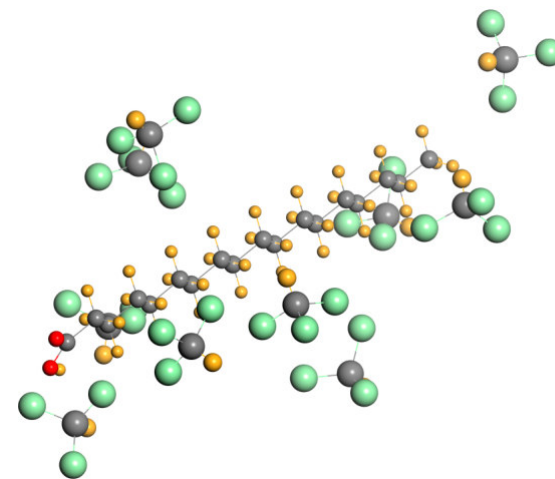
Результаты и их обсуждение

Модель кристалла гексагонального нитрида бора при нормальных условиях, состоящая из жестко связанных атомов бора и азота, представлена на рисунке 1, а. Геометрия кристаллической структуры ГНБ принадлежит пространственной группе R6₃/mmc в стандартной установке с параметрами $a = b = 2,62 \text{ \AA}$, $c = 6,99 \text{ \AA}$. При этом кристаллографические координаты для атомов бора и атомов азота выглядят следующим образом: (1/3, 2/3, 1/4)

и (1/3, 2/3, 3/4) соответственно. После оптимизации кристаллической геометрии с помощью модуля Forcite расстояние между плоскостями составило 3,497 Å. Данное значение отличается от табличного на 0,002 Å (3,495 Å) или 0,06%, т. е. обладает хорошей сходимостью.



а



б

Рис. 1. Структура кристалла нитрида бора (а) и системы хлороформ – стеариновая кислота (б) по данным моделирования Materials Studio

Fig. 1. Structure of boron nitride crystal (а) and chloroform - stearic acid system (б) by modeling data Materials Studio

При добавлении к такой среде наночастиц нитрида бора происходит образование лиофильной системы, для которой характерно сильное межмолекулярное взаимодействие стеариновой кислоты и нитрида бора. На рисунке 2 показаны возможные конфигурации стабилизации молекулы BN: полярной группой молекулы $C_{18}H_{36}O_2$ (а) и ее углеводородным радикалом (б). Расчеты показывают, что гамильтониан в первом случае составляет 9,9 МДж/моль, что ниже, чем во втором (10,4 МДж/моль), т. е. такая система оказывается термодинамически более устойчивой. Образование такого соединения приводит к деформации как самой молекулы стеариновой кислоты, так и кристаллических слоев нитрида бора. Верхние

слои нитрида бора из-за большего взаимодействия с молекулой $C_{18}H_{36}O_2$ искажаются сильнее, среднее расстояние между ними составляет 3,585 Å, что на 0,088 Å (2,5%) больше, чем в исходной кристаллической решетке. Бор-азотные гексагоны второго слоя смещаются относительно первого слоя. Последующие слои остаются неизменными.

ИК-спектр коллоидной системы (рис. 3) практически совпадает со спектром хлороформа и имеет линии низкой интенсивности, соответствующие ГНБ и стеариновой кислоте. Это соответствует преобладающей концентрации хлороформа, т. к. он является дисперсионной средой. Однако при испарении с течением

времени спектр изменяется, и относительная интенсивность линий хлороформа снижается ввиду его испарения. Через 30 минут хлороформ полностью испаря-

ется из жидкостной ячейки приставки НПВО и получаемый ИК-спектр является аддитивным результатом спектров ГНБ и стеариновой кислоты.

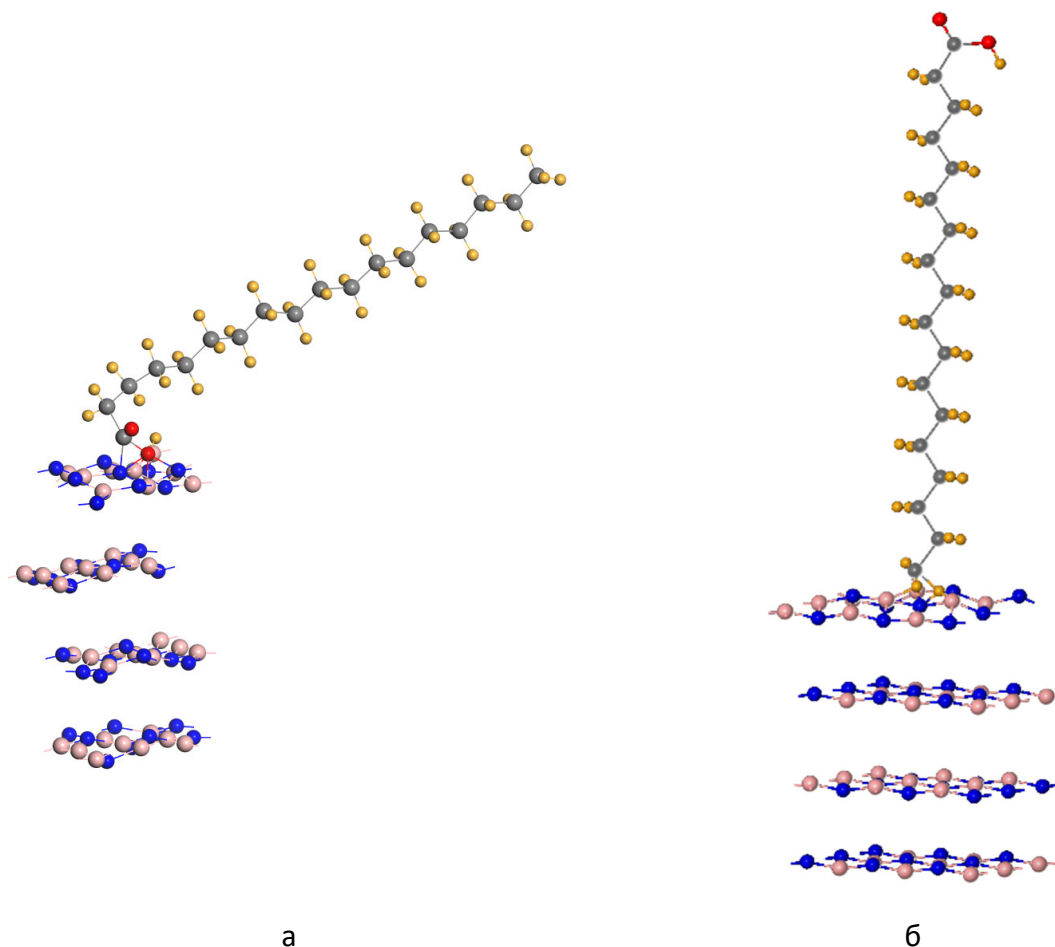


Рис. 2. Моделирование процесса стабилизации нитрида бора молекулой стеариновой кислоты: а – полярной группой; б – неполярным углеводородным радикалом

Fig. 2. Modeling of the process of stabilization of boron nitride by a stearic acid molecule: а – polar group; б – nonpolar hydrocarbon radical

Применение модуля DMol³ программного комплекса Materials Studio 2020 позволило рассчитать линии ИК-спектра данной системы. Линия 716 см⁻¹ соответствует вертикальным колебаниям внутренних атомных слоев ГНБ. Последующие линии относятся к смещениям атомов в молекуле стеариновой кислоты. Широкий спектральный пик 1382 см⁻¹ является объединением линий, относящихся к изгибным колебаниям связей С-Н в молекуле стеариновой кислоты и плоскостным смещениям растяжения связей В-Н.

Таким образом, данный спектр показывает наличие прочной связи наночастиц ГНБ с их стабилизирующей оболочкой из стеариновой кислоты.

Изотермическая зависимость поверхностного давления (π) от удельной молекулярной площади (A), представленная на рисунке 4 для стеариновой кислоты, имеет классический вид изотермы амфифильного вещества, на которой хорошо просматриваются структурные перестройки фазовых состояний. В начальный момент сжатия монослой Ленгмюра находится в

газообразном состоянии, при этом площадь, приходящаяся на одну частицу, составляет $A \sim 40\text{--}30 \text{ \AA}^2$, частицы располагаются далеко друг от друга и не взаимодействуют между собой, удовлетворяя уравнению $\pi \cdot A = k \cdot T$. При дальнейшем сближении барьеров расстояние между ними уменьшается, и монослой переходит в

жидкую ($A \sim 27\text{--}20 \text{ \AA}$), а затем в твердую ($A \sim 2\text{--}16 \text{ \AA}$) фазу. Дальнейшее сжатие монослоя в твердом состоянии приводит к его коллапсу, молекулы стеариновой кислоты покидают границу раздела, монослой Ленгмюра превращается в подсубфазную и/или надмонослойную трехмерную систему.

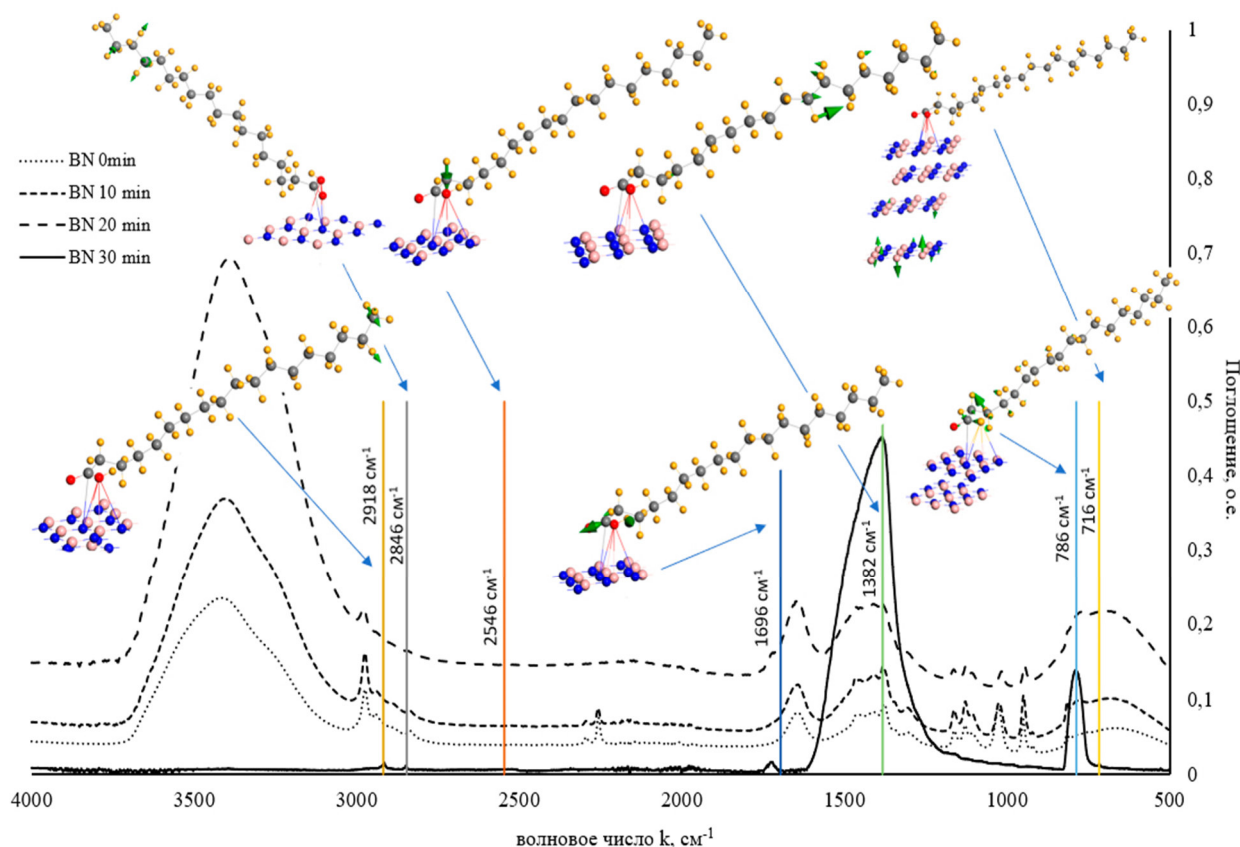


Рис. 3. ИК-спектр при испарении хлороформа

Fig. 3. IR spectrum during chloroform evaporation

У изотермы КС BN/ CHCl_3 отсутствует фазовый переход «газообразное состояние – жидкость», который отчетливо наблюдается в виде плато у стеариновой кислоты, указывая на термодинамический переход первого рода.

Совмещенные изотермы сжатия с изображениями поверхности пленки в микроскопе Брюстера показывают, что в области малых давлений поверхность водной подложки заполнена стабилизированными частицами ГНБ незначительно. При

давлении 3 мН/м наблюдаются домены, разделенные большими водными промежутками. Дальнейшее сжатие приводит к слиянию этих структурных образований, а при 15 мН/м на брюстеровском изображении начинается отчетливое формирование пленки. Адсорбция стабилизированного нитрида бора достигает максимального значения на водной поверхности, формируя сплошной монослой при давлении 30 мН/м.

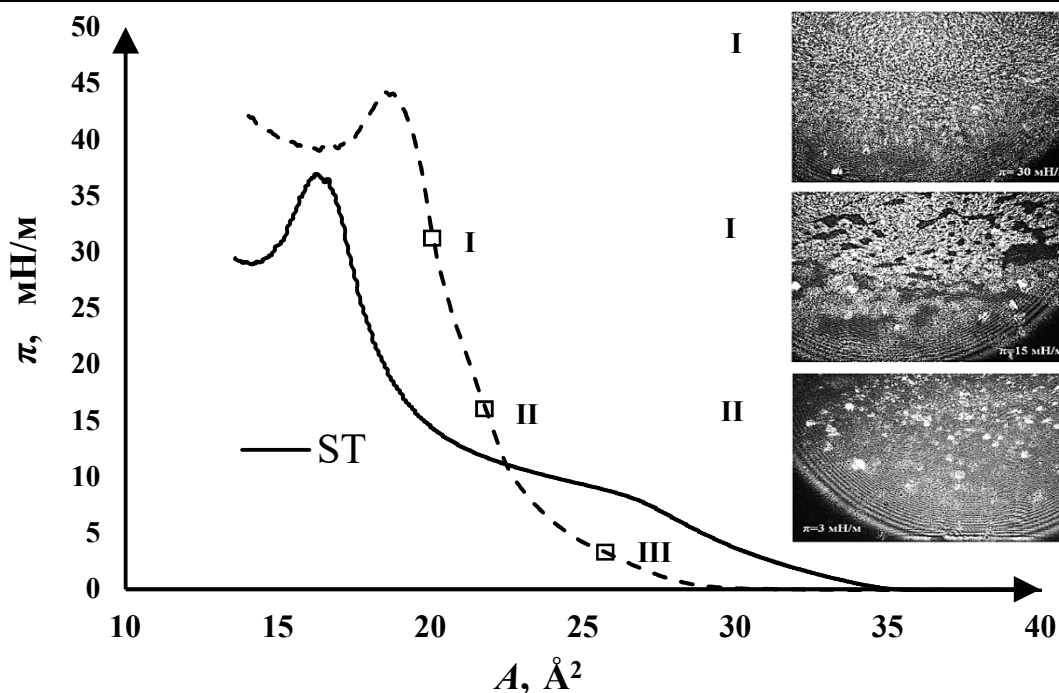


Рис. 4. π - A изотермы стеариновой кислоты и стабилизированного стеариновой кислотой нитрида бора, совмещенные с брьюстерской микроскопией

Fig. 4. π - A isotherms of stearic acid and stearic acid-stabilized boron nitride combined with Brewster microscopy

Изотермы сжатия-растяжения имеют гистерезис (рис. 5), что вызвано десорбцией стабилизированных наночастиц ГНБ в объём субфазы на прямом ходе и сопро-

вождаемым уменьшением площади, приходящейся на одну частицу, оставшихся частиц на границе раздела на обратном ходе барьеров.

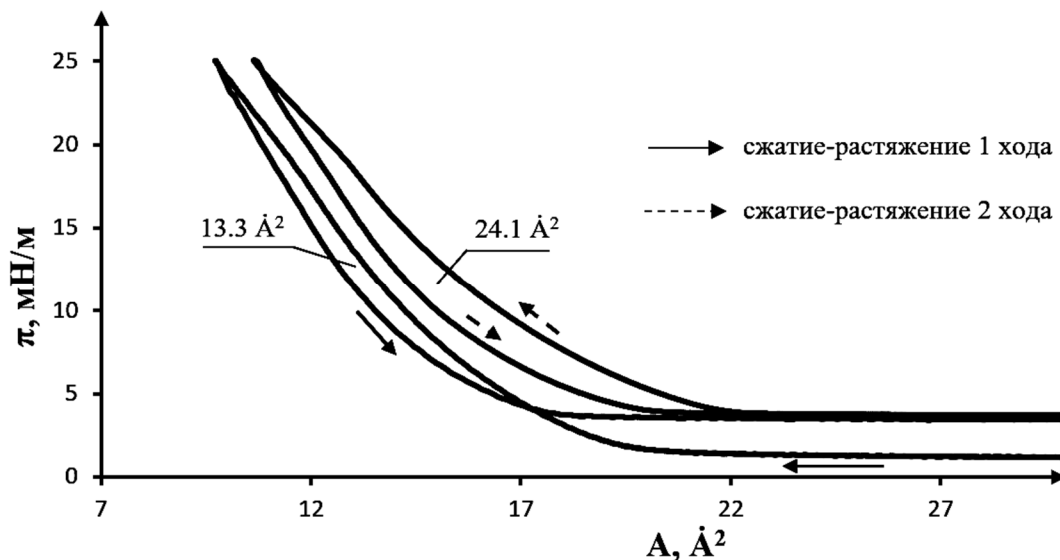


Рис. 5. π - A изотермы сжатия-растяжения стабилизированного стеариновой кислотой нитрида бора

Fig. 5. π - A compression-stretching isotherms of boron nitride stabilized with stearic acid

Монослой на водной поверхности сохраняет свою конфигурацию в первом цикле сжатия-растяжения, на это указывает незначительный гистерезис с площадью $13,3 \text{ \AA}^2$. На втором ходе при сжатии проявляются межмолекулярные взаимодействия между доменами, что приводит к их агрегации, однако эти связи непрочные и надмолекулярные структуры распадаются при растяжении пленки. Площадь гистерезиса второго цикла $24,1 \text{ \AA}^2$.

Выводы

Методом химической конденсации синтезирован коллоидный раствор стабилизированного стеариновой кислотой гексагонального нитрида бора, с кристаллической структурой, принадлежащей пространственной группе $R\bar{6}_3/m$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = 2,62 \text{ \AA}$, $c = 6,99 \text{ \AA}$, в котором, как показано с использованием модуля Blends Calculation Materials Studio, не происходят химические реакции и не возникают нарушения молекулярной структуры стеариновой кислоты в дисперсионной среде.

Структурное моделирование процессов синтеза показало, что молекула стеариновой кислоты своей полярной группой присоединяется к нитриду бора. При этом

происходит деформация как самой молекулы стеариновой кислоты, так и верхних слоев наночастиц гексагонального нитрида бора. Расстояние между первым и вторым слоем увеличивается на 2,5% от исходного межплоскостного расстояния в кристаллической решетке.

ИК-спектры подтвердили испарение хлороформа из капли, что согласуется с данными моделирования об отсутствии химических реакций между хлороформом и стеариновой кислотой. Анализ полученных спектров указывал на успешное пассивирование нитрида бора, о чем свидетельствовал аддитивный характер спектра и возникновение незначительного смещения линии, соответствующей колебаниям атомов кислорода в молекуле стеариновой кислоты из-за установившейся связи с поверхностью наночастиц ГНБ.

Совмещение изотерм π - A с изображениями поверхности пленки в брюстеровском микроскопе позволило определить давление, при котором формировался сплошной монослой на водной поверхности – 30 мН/м . Исследование плавающих слоев при сжатии и растяжении показали стабильность монослоя в первом цикла и агрегирование частиц на втором цикле.

Список литературы

1. Caldwell photonics with hexagonal boron nitride / J. D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassaboies [et al.] // Nature Reviews Materials. 2019. Vol. 4, no. 8. P. 552–67. <https://doi.org/10.3390/ma16052005>.
2. Naclerio A. E., Kidambi P. R. A review of scalable hexagonal boron nitride (h-BN) synthesis for present and future applications // Advanced Materials. 2023. Vol. 35, no. 6. P. 2207374. <https://doi.org/10.1002/adma.202207374>.
3. Hexagonal boron nitride for next-generation photonics and electronics / Seokho Moon, Jiye Kim, Jeonghyeon Park [et al.] // Advanced Materials. 2023. Vol. 35, no. 4. P. 2204161. <https://doi.org/10.1002/adma.202204161>.
4. Thermally conductive composites based on hexagonal boron nitride nanosheets for thermal management: fundamentals to applications / Wentong Wu, Mingsheng Zheng, Kejian Lu [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. Vol. 169. P. 107533. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107533>.
5. Ogawa S., Fukushima S., Shimatani M. Hexagonal boron nitride for photonic device applications: A review // Materials. 2023. Vol. 16, no. 5. P. 2005. <https://doi.org/10.3390/ma16052005>.

6. Avasarala S., Bose S. 2D nanochannels and huge specific surface area offer unique ways for water remediation and adsorption: assessing the strengths of hexagonal boron nitride in separation technology // *Functional Composite Materials*. 2023. Vol. 4, no. 1. P. 5. <https://doi.org/10.1186/s42252-023-00042-2>.
7. Hexagonal boron nitride-based composites: an overview of processing approaches and mechanical properties / Muhammad Ramzan Abdul Karim, Muhammad Awais Khan, Atteeq Uz Zaman, Azhar Hussain // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2023. Vol. 60, no. 1. P. 1–23. <https://doi.org/10.1007/s43207-022-00251-8>.
8. Atomically thin hexagonal boron nitride and its heterostructures / Jia Zhang, Biying Tan, Xin Zhang [et al.] // *Advanced Materials*. 2021. Vol. 33, no. 6. P. 2000769. <https://doi.org/10.1002/adma.202000769>.
9. Lin Y., Connell J. W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, no. 22. P. 690–6939. <https://doi.org/10.1039/C2NR32201C>.
10. Вдовин Е. Е., Новоселов К. С., Ханин Ю. Н. Резонансно-туннельная спектроскопия ван-дер-ваальсовых гетеросистем // *Успехи химии*. 2019. Vol. 88, no. 11. P. 1081–1093. <https://doi.org/10.1070/RCR4907>.
11. Structure, properties and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride / Soumyabrata Roy, Xiang Zhang, Anand B Puthirath [et al.] // *Advanced Materials*. 2021. Vol. 33, no. 44. P. 2101589. <https://doi.org/10.1002/adma.202101589>.
12. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications / Kailiang Zhang, Yulin Feng, F. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. 2017. Vol. 5, no. 46. P. 11992–12022. <https://doi.org/10.1039/C7TC04300G>.
13. Generation of spin defects in hexagonal boron nitride / M. Kianinia, S. White, J. E. Fröch [et al.] // *ACS photonics*. 2020. Vol. 7, no. 8. P. 2147–2152. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.0c00614>.
14. Lopes J. M. J. Synthesis of hexagonal boron nitride: From bulk crystals to atomically thin films // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2021. Vol. 67, no. 2. P. 100522. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100522>.
15. Epitaxial single-crystal hexagonal boron nitride multilayers on Ni (111) / Kyung Yeol Ma, Leining Zhang, Sunghwan Jin [et al.] // *Nature*. 2022. Vol. 606, no. 7912. P. 88–93. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04745-7>.
16. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper / Li Wang, Xiaozhi Xu, Leining Zhang [et al.] // *Nature*. 2019. Vol. 570, no. 7759. P. 91–95. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1226-z>.
17. Naclerio A. E., Kidambi P. R. A review of scalable hexagonal boron nitride (h-BN) synthesis for present and future applications // *Advanced Materials*. 2023. Vol. 35, no. 6. P. 2207374. <https://doi.org/10.1002/adma.202207374>.
18. Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties / Angshuman Nag, Kalyan Raidongia, Kailash P. S. S. Hembram [et al.] // *ACS nano*. 2010. Vol. 4, no. 3. P. 1539–1544. <https://doi.org/10.1021/nn9018762>.
19. Peng Q., Ji W., De S. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study // *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 56. P. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.com-matsci.2011.12.029>.
20. Progress on boron nitride nanostructure materials: properties, synthesis and applications in hydrogen storage and analytical chemistry / Patel Mayurkumar Revabhai, Rakesh Kumar Singhal, Hirakendu Basu [et al.] // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2023. Vol. 13, no. 1. P. 1–41. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00490-5>.
21. Лэй И. С., Янь Ю. П. Упрочнение поверхности алюминия нанолитами из нитрида бора // *Прикладная механика и техническая физика*. 2023, Т. 64, № 2. P. 174–181. <https://doi.org/10.15372/PMTF202215117>.
22. Перевислов С. Н. Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора // *Новые огнеупоры*. 2019. № 6. P. 35–40. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-6-35-40>.

23. Петров Ю. В., Гогина О. А., Вывенко О. Ф. Ионно-лучевая модификация локальных люминесцентных свойств гексагонального нитрида бора // Журнал технической физики. 2022. Т. 92, № 8. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52778.66-22>.

24. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials / Md Golam Rasul, Alper Kiziltas, Babak Arfaei [et al.] // npj 2D Materials and Applications. 2021. Vol. 5, no. 1. P. 56. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>.

References

1. Caldwell J. D., Aharonovich I., Cassabois G., eds. Caldwell Photonics with hexagonal boron nitride. *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, no. 8J. D, pp. 552–567. <https://doi.org/10.3390/ma16052005>
2. Naclerio A. E., Kidambi P. R. A Review of scalable hexagonal boron nitride (h-BN) synthesis for present and future applications. *Advanced Materials*, 2023, vol. 35, no. 6, pp. 2207374. <https://doi.org/10.1002/adma.202207374>
3. Seokho Moon, Jiye Kim, Jeonghyeon Park, eds. Hexagonal boron nitride for next-generation photonics and electronics. *Advanced Materials*, 2023, vol. 35, no. 4, pp. 2204161. <https://doi.org/10.1002/adma.202204161>
4. Wentong Wu, Mingsheng Zheng, Kejian Lu, eds. Thermally conductive composites based on hexagonal boron nitride nanosheets for thermal management: fundamentals to applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, vol. 169, pp. 107533. <https://doi.org/10.1016/j.composesa.2023.107533>
5. Ogawa S., Fukushima S., Shimatani M. Hexagonal boron nitride for photonic device applications: A review. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 5, pp. 2005. <https://doi.org/10.3390/ma16052005>
6. Avasarala S., Bose S. 2D nanochannels and huge specific surface area offer unique ways for water remediation and adsorption: assessing the strengths of hexagonal boron nitride in separation technology. *Functional Composite Materials*, 2023, vol. 4, no. 1, pp. 5. <https://doi.org/10.1186/s42252-023-00042-2>
7. Muhammad Ramzan Abdul Karim, Muhammad Awais Khan, Atteeq Uz Zaman, Azhar Hussain. Hexagonal boron nitride-based composites: an overview of processing approaches and mechanical properties. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2023, vol. 60, no. 1, pp. 1–23. <https://doi.org/10.1007/s43207-022-00251-8>
8. Jia Zhang, Biying Tan, Xin Zhang, eds. Atomically thin hexagonal boron nitride and its heterostructures. *Advanced Materials*, 2021, vol. 33, no. 6, pp. 2000769. <https://doi.org/10.1002/adma.202000769>
9. Lin Y., Connell J. W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 22, pp. 6908–6939. <https://doi.org/10.1039/C2NR32201C>
10. Vdovin E. E., Novoselov K. S., Khanin Yu. N. Resonance tunneling spectroscopy of van der Waals heterosystems. *Advances in chemistry*, 2019, vol. 88, no. 11, pp. 1081–1093. <https://doi.org/10.1070/RCR4907>
11. Soumyabrata Roy, Xiang Zhang, Anand B Puthirath, eds. Structure, properties and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride. *Advanced Materials*, 2021, vol. 33, no. 44, pp. 2101589. <https://doi.org/10.1002/adma.202101589>
12. Kailiang Zhang, Yulin Feng, F. Wang, eds. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, vol. 5, no. 46, pp. 11992–12022. <https://doi.org/10.1039/C7TC04300G>
13. Kianinia M., White S., Fröch J. E., eds. Generation of spin defects in hexagonal boron nitride. *ACS photonics*, 2020, vol. 7, no. 8, pp. 2147–2152. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsphotonics.0c00614>
14. Lopes J. M. J. Synthesis of hexagonal boron nitride: From bulk crystals to atomically thin films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2021, vol. 67, no. 2, pp. 100522. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100522>
15. Kyung Yeol Ma, Leining Zhang, Sunghwan Jin, eds. Epitaxial single-crystal hexagonal boron nitride multilayers on Ni (111). *Nature*, 2022, vol. 606, no. 7912, pp. 88–93. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04745-7>

16. Li Wang, Xiaozhi Xu, Leining Zhang, eds. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper. *Nature*, 2019, vol. 570, no. 7759, pp. 91–95. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1226-z>
17. Naclerio A. E., Kidambi P. R. A review of scalable hexagonal boron nitride (h-BN) synthesis for present and future applications. *Advanced Materials*, 2023, vol. 35, no. 6, pp. 2207374. <https://doi.org/10.1002/adma.202207374>
18. Angshuman Nag, Kalyan Raidongia, Kailash P. S. S. Hembram, eds. Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties. *ACS nano*, 2010, vol. 4, no. 3, pp. 1539–1544. <https://doi.org/10.1021/nn9018762>
19. Peng Q., Ji W., De S. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, 2012, vol. 56, pp. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.com-matsci.2011.12.029>
20. Patel Mayurkumar Revabhai, Rakesh Kumar Singhal, Hirakendu Basu, eds. Progress on boron nitride nanostructure materials: properties, synthesis and applications in hydrogen storage and analytical chemistry. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2023, vol. 13, no. 1, pp. 1–41. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00490-5>
21. Lei I. S., Yan Yu. P. Uprochnenie poverkhnosti alyuminiya nanolistami iz nitrida bora [Hardening of the aluminum surface with boron nitride nanolists]. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika = Applied mechanics and technical physics*, 2023, vol. 64, no. 2, pp. 174–181. <https://doi.org/10.15372/PMTF202215117>
22. Perevislov S. N. Struktura, svoistva i oblasti primeneniya grafitopodobnogo geksagonal'nogo nitrida bora [Structure, properties and applications of graphite-like hexagonal boron nitride]. *Novye ognepory = New refractories*, 2019, vol. 6, pp. 35–40. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-6-35-40>
23. Petrov Yu. V., Gogina O. A., Vyvenko O. F. Ionno-luchevaya modifikatsiya lokal'nykh lyuminestsentnykh svoistv geksagonal'nogo nitrida bora [Ion-beam modification of local luminescent properties of hexagonal boron nitride]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of Technical Physics*, 2022, vol. 92, no. 8. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52778.66-22>
24. Md Golam Rasul, Alper Kiziltas, Babak Arfaei, eds. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials. *npj 2D Materials and Applications*, 2021, vol. 5, no. 1, pp. 56. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>

Информация об авторах / Information about the Authors

Локтионова Инна Владимировна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru, ORCID: 0009-0005-7272-2939

Inna V. Loktionova, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru, ORCID: 0009-0005-7272-2939

Кузьменко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

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

Жакин Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: zhakin@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-5635-8149

Anatoly I. Zhakin, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: zhakin@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-5635-8149

Емельянов Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Victor M. Emelaynov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Абакумов Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики, информатики и математики, Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: abakumovpavel18@gmail.com

Pavel V. Abakumov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Teacher of the Physics, Informatics and mathematics Department, Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: abakumovpavel18@gmail.com

Неручев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и нанотехнологий, научный руководитель научно-исследовательского центра физики конденсированного состояния, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: yuan2003@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-8087-874X

Yury A. Neruchev, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Scientific Supervisor of the Research Center for Condensed Matter Physics, Kursk State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: yuan2003@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-8087-874X

Филиппов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры математики и физики института естественных, математических и технических наук, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация,
e-mail: wwfilippow@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-4323-351X

Vladimir V. Filippov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Mathematics and Physics of the Institute of Natural, Mathematical and Technical Sciences, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: wwfilippow@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-4323-351X

УДК 54.022

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-224-240>



Определение физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок и их различных модификаций на структурном уровне

А. В. Лысенко¹ ✉, К. А. Левина¹, К. Ф. Янкив¹

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

✉ e-mail: ginger313@mail.ru

Резюме

Целью настоящей работы являлось определение некоторых физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок и их модифицированных аналогов.

Методы. Для определения физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок и их различных модификаций были использованы гравиметрические, потенциометрические, титриметрические методы анализа.

Для исследования структуры древесных опилок применяли ИК-Фурье-спектрометр Nicolet iS50 и микроскоп OmegaScore™-СЗМ с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром.

Создание молекулярных структурных формул проводилось в интегрированном пакете программных средств ChemOffice в ChemDraw 3D.

Результаты. Полученные данные показали, что сорбционная способность древесных опилок зависит от вида модификации и от изменений, произошедших на молекулярном уровне. Наибольшие изменения произошли с типом модификации гидроксида натрия, отмечено наибольшее образование гидроксильных и карбоксильных групп. Результаты ИК-спектрометрии говорят о том, что изменения в структуре модифицированных сорбентов свидетельствуют о возможном улучшении древесных опилок к способности сорбировать, в том числе и прямые красители.

Для определения физико-химических параметров древесных опилок и их различных модификаций были исследованы такие характеристики, как: влажность, pH среды, скорости оседания, набухание, пористость, насыпная плотность.

Осуществлено определение осветляющей способности и адсорбционной активности древесных опилок различных модификаций по метиленовому голубому. Все образцы древесных опилок проявляют сорбционные свойства, могут сорбировать молекулы размером от 0,63 до 1,26 нм.

Определили адсорбционную активность по йоду, характеризующую йодным числом и адсорбционной активностью. Адсорбционная активность по йоду отличается в значительных пределах (5,874–13,494), что обусловлено различным механизмом сорбции на различных модификациях целлюлозного сорбента.

Заключение. В данной работе подтверждено, что модифицирование древесных опилок веществами, имеющими кислую и щелочную среду, положительно влияет на степень сорбции сорбента. Наивысшей сорбционной способностью обладают древесные опилки, модифицированные 1% и 5% NaOH.

С помощью ИК-спектроскопии доказано, что в процессе модификации в сорбентах происходят изменения на структурном уровне.

Ключевые слова: сорбент; модификация, влажность; pH среды; скорость оседания; набухание; пористость; насыпная плотность; осветляющая способность.

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

Для цитирования: Лысенко А. В., Левина К. А., Янкив К. Ф. Определение физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок и их различных модификаций на структурном уровне // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 224–240. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-224-240>

Поступила в редакцию 28.07.2023

Подписана в печать 30.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Determination of Physico-Chemical and Adsorption-Structural Parameters of Sawdust and Their Various Modifications at the Structural Level

Anna V. Lysenko¹ ✉, Kristina A. Levina¹, Karine F. Yankiv¹

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 determine some physicochemical and adsorption-structural parameters of sawdust and their modified analogues.

Methods. To determine the physicochemical and adsorption-structural parameters of sawdust and their various modifications, gravimetric, potentiometric, titrimetric methods of analysis were studied.

To study the structure of sawdust, a Nicolet iS50 IR Fourier spectrometer and an OmegaScope™-SPM microscope with a confocal Raman and fluorescence spectrometer were used.

The creation of molecular structural formulas was carried out in the integrated ChemOffice software package in ChemDraw 3D.

Results. The data obtained showed that the sorption capacity of sawdust depends on the type of modification and on changes that have occurred at the molecular level. The greatest changes occurred with the type of modification of sodium hydroxide, the greatest formation of hydroxyl and carboxyl groups was noted.

The results of IR spectrometry indicate that changes in the structure of the modified sorbents indicate a possible improvement in the ability of sawdust to sorb, including direct dyes.

To determine the physicochemical parameters of sawdust and their various modifications, such characteristics as humidity, pH of the medium, settling rates, swelling, porosity, and bulk density were studied.

The determination of the clarifying ability and adsorption activity of sawdust of various modifications was carried out using methylene blue. All samples of sawdust exhibit sorption properties, they can adsorb molecules ranging in size from 0.63 to 1.26 nm.

Determined adsorption activity for iodine, characterized by iodine number and adsorption activity. The adsorption activity for iodine differs significantly (5.874–13.494), which is due to the different mechanism of sorption on various modifications of the cellulose sorbent

Conclusion. In this work, it is confirmed that the modification of sawdust with substances having an acidic and alkaline environment will positively affect the degree of sorption of the sorbent. Sawdust modified with 1% and 5% NaOH has the highest sorption capacity.

With the help of IR spectroscopy, it has been proved that in the process of modification, changes occur in the sorbents at the structural level.

Keywords: sorbent; modification; humidity; pH of the medium; settling rate; swelling; porosity; bulk density; brightening ability

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

For citation: Lysenko A. V., Levina K. A., Yankiv K. F. Determination of Physico-Chemical and Adsorption-Structural Parameters of Sawdust and Their Various Modifications at the Structural Level. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 224–240. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-224-240>

Received 28.07.2023

Accepted 30.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Загрязнение Мирового океана и утилизация отходов производства являются насущной проблемой и требуют глобального решения. Большое количество ученых, передовых общественных деятелей, лидеров стран занимаются поиском решения данных экологических проблем. Создаются организации по защите окружающей среды, законодательно принимаются санкции за загрязнение Мирового океана и выброс отходов на непредназначенные для этого места. Однако это не решает основной проблемы – утилизации отходов производства и очищения уже загрязненных вод Мирового океана [1].

Главной причиной упадка и оскудения природных водных бассейнов Земли является антропогенное загрязнение. Его основными источниками являются сточные воды предприятий различных сфер промышленности, сбрасываемые в огромных количествах в Мировой океан. Поскольку в состав сточных вод входит значительное количество органических красителей, загрязненные воды оказывают высокотоксичное воздействие на окружающую среду, проявляя мутагенные, канцерогенные, аллергические свойства красителей, таким образом поражая животный и растительный мир, ухудшая

процесс нормализации кислородного баланса и обмена веществ [2].

Одним из основных методов, способных очищать до минимального остаточного содержания органических красителей, является сорбция. Этому способу очистки присущи высокоэффективность, перспективность и управляемость процессом.

Основная цель исследования – рассмотрение основного пути развития и модернизации процесса сорбции – удешевление сорбента. Это достигается использованием дешевого и доступного материала. И тут вспомним о проблеме утилизации отходов производства.

Древесные опилки являются отходами деревообрабатывающих производств, которые отвечают основным требованиям удешевления процесса очистки сточных вод, таким образом, рациональное использование отходов производства позволит не только сэкономить на очистке водных объектов окружающей среды, но и решить основную глобальную проблему по утилизации отходов, поскольку использование древесины с каждым годом становится все больше [3].

Однако древесные опилки в чистом виде не всегда показывают высокую эффективность извлечения органических красителей из состава водных объектов.

Для улучшения процесса сорбции в работе предлагается модифицирование целлюлозного сырья различными веществами.

Как было исследовано в ранее опубликованных статьях, рН среды значительно влияет на степень сорбции прямых красителей [4; 5]. В зависимости от типа красителя кислая и щелочная среда проявляет более высокую сорбционную способность. Следовательно, модифицирование веществами, имеющими щелочную и кислую среду, может повысить качество очистки сточных вод. Данный вывод также был отмечен в статьях [6; 7]: модификация древесных опилок улучшает их свойства как сорбентов, вследствие этого повышает эффективность процесса извлечения. Целесообразно будет изучить влияние типа модификации на изменение структуры и физико-химических параметров по сравнению с исходными сорбентами.

Именно поэтому *целью работы* является исследование структуры древесных опилок и модифицированных аналогов и определение их физико-химических параметров как сорбентов.

Материалы и методы

В работе предлагается применение в качестве сорбента производственных отходов деревообрабатывающей промышленности – древесные опилки лиственных деревьев размером частиц от 3,25 до 4,25 мм. Модификацию проводили 1%-ным и 5%-ным водными растворами щавелевой кислоты $C_2H_2O_4$ или гидроксида натрия NaOH при соотношении фаз $m_{\text{сорбента}} : m_{\text{модификатора}}$ равном 1:15 при постоянном перемешивании в течение 1 часа. Данные реагенты были использованы из-за их дешевизны, масштабного производства, широкого спектра применения и отсутствия в литературных источниках данных об их применении в качестве модификатора по отношению к древесным опилкам.

Для определения физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок и их различных модификаций были исследованы такие характеристики, как: влажность, рН среды, скорости оседания, набухание, пористость, насыпная плотность, осветляющая способность по метиленовому голубому (МГ) и адсорбционная активность по йоду (ЙЧ, коэффициентом неопределенности).

Для анализа древесных опилок и их модификаций на структурном уровне применяли прибор ИК-Фурье-спектрометр Nicolet iS50. Измерение ИК-спектров проводили в диапазоне $50\text{--}15000\text{ см}^{-1}$.

Для оценки влияния структуры на сорбционные параметры по брутто-формулам были построены компьютерные модели молекул органических прямых красителей в программе Chem 3D.

Для исследования структуры древесных опилок применяли микроскоп OmegaScore™-СЗМ с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром. Исследование древесных опилок проводили при увеличении в 615 раз.

Определение содержания влаги исследуемых сорбентов проводили по стандартной методике [8]:

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

где m_1 – масса бюкса с навеской сорбента до сушки, г; m_2 – масса бюкса с навеской после сушки сорбента до постоянной массы, г; m – масса навески сорбента, г; W – влажность сорбента, %.

Набухание сорбентов представляет собой разницу удельных объемов набухшего и сухого веществ. Её определение проводили по стандартной методике и рассчитывали по формуле

$$A = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где A – степень набухания сорбента, %; W_1 – масса сорбента после испытания, г; W_2 – масса сорбента до испытания, г.

Определение насыпной плотности древесного сорбента и его модифицированных аналогов проводили по стандартной методике и рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}, \quad (3)$$

где m_1 – масса пустого сосуда, г; m_2 – масса сосуда с пробой сорбента; V – объем сосуда, см³.

Определение осветляющей способности и адсорбционной активности древесных опилок различных модификаций осуществляли по метиленовому голубому (МГ). Взвешивали высушенную пробу 0,1 г, помещали в колбу на 50 см³, приливали из бюретки 10 см³ раствора метиленового голубого (из ТУ 6-09-29-76, 0,15%-водный раствор) и взбалтывали в течение 5 мин [9]. После обесцвечивания первых 10 см³ прибавляли метиленовый голубой по 1 см³ до не исчезающего в течение 5 мин синего окрашивания раствора [10].

Показатель адсорбции рассчитывали по формуле [11]

$$A = \frac{C \cdot V}{m}, \quad (4)$$

где C – концентрация раствора метиленового голубого, %; V – объем метиленового голубого до появления устойчивого синего окрашивания, см³; m – масса навески древесных опилок, г.

Определение адсорбционной активности по йоду характеризуется йодным числом (ЙЧ) и адсорбционной активностью (X).

Взвешивали 2 г древесных опилок, помещали в колбу на 250 см³, добавляли 50 см³ раствора йода в йодистом калии концентрацией 0,05 н., проводили сорбцию в течение 30 мин. Отбирали 10 см³ раствора, помещали в коническую колбу и титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия Na₂S₂O₃. В конце титрования добавляли раствор крахмала и титровали до исчезновения синей окраски. Для расчета адсорбирующей активности по йоду про-

вели определение начального содержания йода [10], отобрав из начального раствора йода в йодистом калии 10 см³ и оттитровывали раствором тиосульфата натрия, добавив раствор крахмала.

Йодное число вычисляется по следующей формуле:

$$\text{ЙЧ} = (V_k - V_0) \cdot 0,001269 \cdot m \cdot 100, \quad (5)$$

где V_k , V_0 – количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, потраченного на титрование исходного и исследуемого образца, см³; 0,01269 – титр 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, мг/см³; M – масса исследуемого образца, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г исследуемого образца.

Адсорбирующую активность древесных опилок по йоду рассчитывали по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m}, \quad (6)$$

где V_1 – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование йода до обработки опилками, см³; V_2 – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование йода после обработки опилками, см³; m – масса навески опилок, г.

Результаты анализов обрабатывались с помощью вычисления среднего арифметического значения с допустимым интервалом погрешности из трех выполненных экспериментов, используя программы MathCad, Excel.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты исследования физико-химических параметров древесных опилок и их модифицированных аналогов представлены в таблице 1.

Влажность всех видов модификаций опилок соответствует нормам ГОСТ 18320-78. Наименьшее значение влажности отмечено у пробы исходных опилок, наивысший процент – модификация 5%-ным раствором NaOH.

Таблица 1. Физико-химические параметры древесных опилок и их модифицированных аналогов**Table 1.** Physical and chemical parameters of sawdust and their modified analogues

Наименование параметра	Исходные	1%-ный р-р NaOH	5%-ный р-р NaOH	1%-ный р-р C ₂ H ₂ O ₄	5%-ный р-р C ₂ H ₂ O ₄	Норма по ГОСТ
Влажность, %	8,5	14,4	15,3	11,7	12,3	5–16
рН среда	4,7	9,3	10,4	3,3	1,5	4,0–6,0
Скорость оседания, м/с	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$7,63 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-7} - 3,3 \cdot 10^{-3}$
Набухание, %	64	63	69	65	72	54–64
Насыпная плотность, кг/м ³	727	754	678	779	632	150
Фракционный состав, мм	3,25–4,25	3,25–4,25	3,25–4,25	3,25–4,25	3,25–4,25	1,00–5,00
Пористость, %	67	71	78	75	83	60–86
Плотность, кг/дм ³	1,21	1,57	1,69	1,46	1,51	1,53
Зольность, %	0,6	0,7	0,6	0,4	0,5	0,5

Значения рН среды опилок зависят от рН среды модификатора: исходные входят в нормы; обработанные щавелевой кислотой обладают кислой средой ($\text{pH} = 1,5\text{--}3,3$); обработанные гидроксидом натрия – основной средой ($\text{pH} = 8,3\text{--}9,4$).

Скорость оседания сорбента зависит от процентной концентрации модификаторов: чем больше концентрация, тем выше скорость оседания. Наибольшая скорость ($2,88 \cdot 10^{-5}$) отмечена у модификации 5%-ным раствором C₂H₂O₄. Все значения скорости оседания опилок отвечают нормам ГОСТ 18320-78.

В процессе исследования способности сорбента к набуханию отмечено, что по сравнению с исходными (64%) опилками модификации 1%-ным и 5%-ным растворами C₂H₂O₄ и 5%-ным раствором NaOH (65%, 72%, 69% соответственно) увеличили значения, но в то же время вышли за нормы верхней планки ГОСТ 18320-78. Это обусловлено увеличением их способности к поглощению растворенных веществ. Модификация 1%-ным рас-

твором NaOH показала понижение степени набухания (63%), но при этом данное значение входит в нормы ГОСТ 18320-78.

Значения параметра пористости также претерпели изменения в зависимости от модификации: наибольший процент отмечен у модификации 5%-ной щавелевой кислотой (83%), наименьший – у исходного сорбента (67%). Все значения пористости соответствуют нормам ГОСТ 18320-78.

Такие физико-химические параметры, как: насыпная плотность, фракционный состав, плотность, зольность, практически не зависят от вида модификации и не претерпевают значительных изменений. Все значения данных параметров отвечают нормам стандартов [12; 13].

При исследовании таких физико-химических параметров, как влажность, скорость оседания, значение рН-среды, способность к набуханию, пористость, зафиксированы изменения показателей в зависимости от вида модификации.

Таким образом, исследование физико-химических параметров древесных

опилок показало общую зависимость от вида модификации сорбента.

Следующим этапом изучения модификаций сорбента становится определение сорбционной активности и осветляющей способности.

Далее были изучены осветляющая способность древесных опилок по МГ и получены экспериментальные данные, результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты осветляющей способности по МГ для древесных опилок и их модифицированных аналогов

Table 2. The results of the clarifying ability by MB for sawdust and their modified analogues

Сорбент	$C_{исх}$ МГ, мг/дм ³	$m_{сорбента}$, г	$V_{МГ}$, см ³	Показатель адсорбции A	Емкость катионного обмена E , мг-экв/100 г
Исходный	0,0141	2,080	27,5	0,194	60,61
1%-ный NaOH	0,0141	2,000	25,0	0,176	55,10
5%-ный NaOH	0,0141	2,065	22,0	0,155	48,48
1%-ный C ₂ H ₂ O ₄	0,0141	2,070	33,0	0,233	72,73
5%-ный C ₂ H ₂ O ₄	0,0141	2,045	38,0	0,268	83,75

Как свидетельствуют результаты исследований, все образцы древесных опилок проявляют сорбционные свойства по отношению к метиленовому голубому.

Наименьшую емкость катионного обмена E показали образцы, модифицированные 1%-ным и 5%-ным растворами NaOH. По классификации поглотительной способности все виды модификаций сорбента относят к очень высоким (больше 40 мг-экв/100 г).

Показатели адсорбции всех модификаций больше нуля ($A > 0$), что говорит о том, что краситель накапливается на поверхностном слое сорбента, а сорбенты содержат мезопоры, размеры которых колеблются в пределах от 1,5 до 50 нм. Таким образом, можно предположить, что в процессе модификации сорбентов могли произойти изменения опилок на структурном уровне.

Не менее важной сорбционной характеристикой является адсорбционная активность по йоду, которая указывает на способность сорбента поглощать вещества [14]. В таблице 3 представлены экспериментальные данные определения адсорбционной активности по йоду для древесных опилок и их модифицированных аналогов.

Адсорбционная активность древесных опилок X отличается в значительных пределах, что обусловлено различным механизмом сорбции на различных модификациях целлюлозного сорбента. Наивысшей сорбционной способностью по отношению к остальным образцам обладают древесные опилки, модифицированные 1%-ным и 5%-ным растворами NaOH. Данный вывод подтверждают и полученные данные по йодному числу. Наибольшее количество грамм йода потребуется для полного насыщения для опилок, модифицированных водными растворами NaOH. Вероятно, это связано с тем, что в структуре данных модификаций находится большое содержание ненасыщенных кислот, которые способствуют улучшению процесса сорбции.

Дальнейшим этапом изучения модификации сорбентов, исходя из полученных данных, является рассмотрение структуры древесных опилок и их аналогов. Поскольку в процессе модификации сорбент древесные опилки претерпели внешние изменения и отмечены различия в адсорбционной активности, то стоит предположить, что изменения произошли и на структурном уровне.

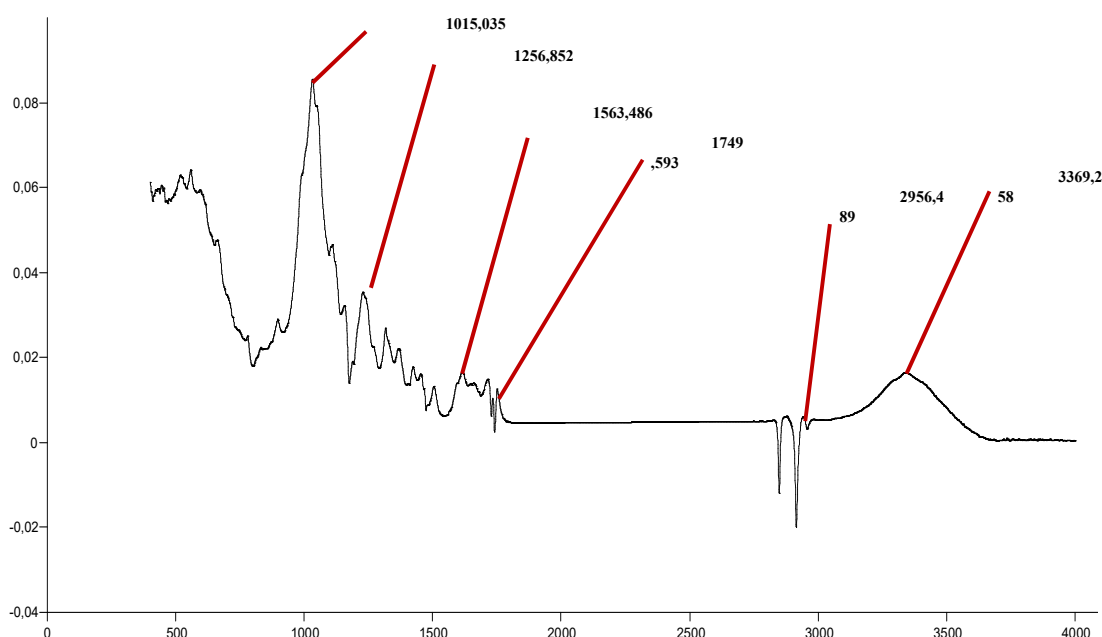
Таблица 3. Адсорбционная активность по йоду древесных опилок и их модифицированных аналогов**Table 3.** Iodine adsorption activity of sawdust and their modified analogues

Сорбент	$C_{\text{исх}} (I_2 \text{ в } KI),$ моль/дм ³	$m_{\text{сорбента}}, \text{ г}$	$V(Na_2 S_2 O_3), \text{ см}^3$	X	ЙЧ, $I_2/100 \text{ г}$
Исходный	0,1	2,020	2,5	8,573	6,92
1%-ный NaOH	0,1	2,010	2,1	9,843	7,91
5%-ный NaOH	0,1	2,040	0,95	13,494	11,00
1%-ный $C_2H_2O_4$	0,1	2,060	2,65	8,096	6,67
5%-ный $C_2H_2O_4$	0,1	2,015	3,35	5,874	4,73

Теоретически химического процесса взаимодействия целлюлозы и щавелевой кислоты не происходит, это обусловлено кристаллическим строением целлюлозы, сильными межмолекулярным взаимодействием, главным образом водородными связями. При действии на целлюлозу растворов щелочей происходят как структурные и химические ее изменения, так и физико-химические процессы. Последние приводят к интенсивному набуханию цел-

люлозы и к частичному растворению. Это обусловлено тем, что в процессах термической обработки у целлюлозы значительно понижается степень полимеризации и появляются новые карбонильные и карбоксильные группы.

Для изучения данного вопроса древесные опилки исследовались методом инфракрасной спектроскопии. На рисунке 1 изображен ИК-спектр исходных древесных опилок.

**Рис. 1.** ИК-спектр исходных древесных опилок**Fig. 1.** IR spectrum of the original sawdust

Поскольку инфракрасный спектр древесины представляет собой комплекс полос, характеризующий связи, существующие между макромолекулами целлюлозы,

лигнина и гемицеллюлоз, анализировать ИК-спектр нужно в общем виде.

При 2945 и 2850 см^{-1} полосы поглощения относятся к С-Н-валентному коле-

банию в метильных и метиленовых группах, при 1738 см^{-1} положение полосы указывает на $\text{C}=\text{O}$ -валентные колебания в неконъюгированных кетонах, карбонила и в сложноэфирных группах (углеводородных остатков) [15].

Колебания в $1210\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ являются признаком скелетных колебаний гвая-

цильного кольца $+\text{CAr}-\text{O}-\text{C}$ и сирингильного кольца $+\text{C}-\text{O}$. При $834\text{--}858\text{ см}^{-1}$ $-\text{C}-\text{H}$ -внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2, 5, 6 гваяцильного кольца и 2, 6 сирингильного кольца.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры древесных опилок, модифицированных водными растворами $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

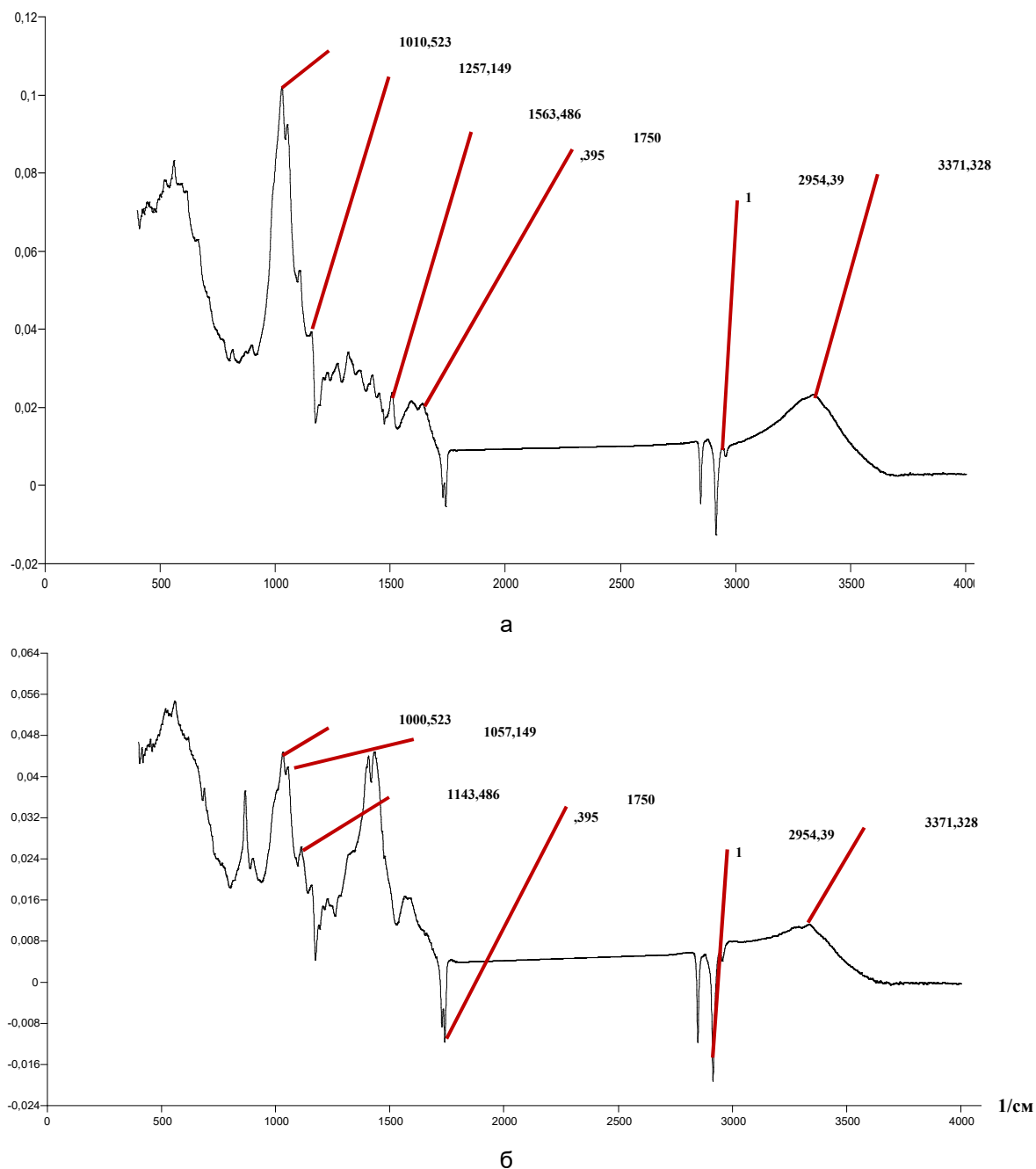


Рис. 2. ИК-спектры древесных опилок, модифицированных водными растворами $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$: а – 1%-ный раствор; б – 5%-ный раствор

Fig. 2. IR spectra of sawdust modified with aqueous solutions of $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$: а – 1% solution; б – 5% solution

ИК-спектр сорбента, модифицированного 1%-ным раствором $C_2H_2O_4$, практически не отличается от ИК-спектра исходного образца, следовательно, структурных изменений в результате модификации не происходит.

ИК-спектр древесных опилок, обработанных 5%-ным раствором щавелевой кислоты, претерпел изменения: появление пика в области $3150\text{--}3390\text{ см}^{-1}$ и его снижение к 3460 см^{-1} , что указывает на снижение содержания фенольных гидроксильных групп, вовлеченных в межмолекулярную водородную связь, на снижение

содержания спиртовых гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. В связи с этим возможно увеличение степени замещения и перераспределения гидроксильных групп. Таким образом, можно предположить, что уменьшение гидроксильных групп в структуре древесных опилок позволяет увеличить возможность замещения О–Н-групп на молекулу прямых красителей во время сорбции.

На рисунке 3 изображены ИК-спектры древесных опилок, модифицированных водными растворами NaOH.

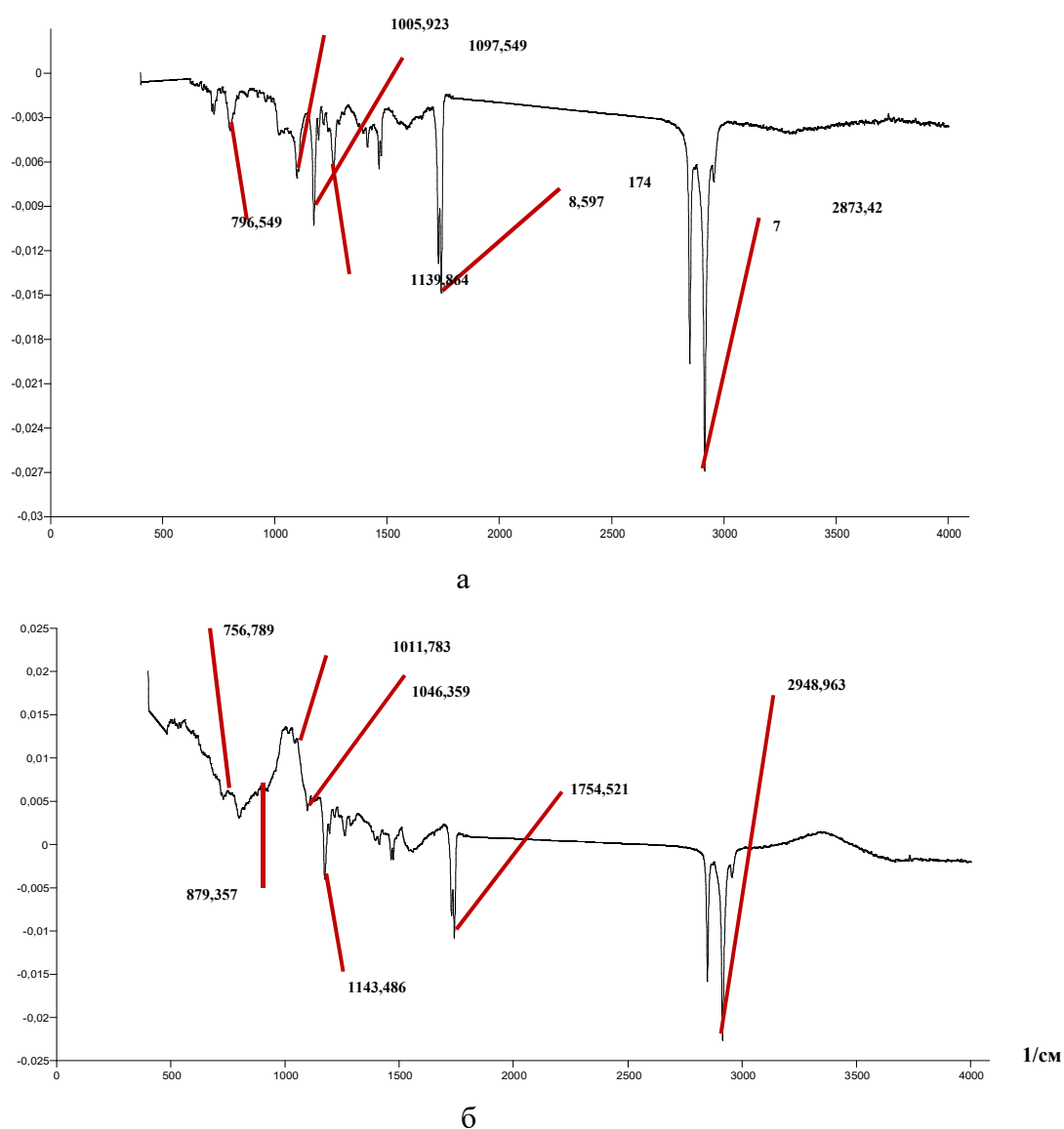


Рис. 3. ИК-спектры древесных опилок, модифицированные NaOH: а – 1%-ный раствор; б – 5% раствор

Fig. 3. IR spectra of sawdust modified with of NaOH: а – 1% solution; б – 5% solution

ИК-спектры сорбентов, обработанных гидроксидом натрия, как и ИК-спектр древесных опилок, модифицированных 5%-ной щавелевой кислотой, имеют вытянутый пик при $3150\text{--}3390\text{ см}^{-1}$, указывающий на уменьшение количества гидроксильных групп в структуре древесины. Но также отмечается изменение пиков спектров в диапазоне $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$. Это изменение может быть вызвано сопряжением первичных и третичных гидроксильных групп в лигнине, что обуславливает плоскостную деформацию С-Н-связей ароматического кольца. Уменьшение интенсивности в области $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что в структуре лигнина очень мало двойных этиленовых связей.

В ИК-спектре сорбента, модифицированного 5%-ным раствором NaOH, эти изменения выражены более явно. Данные изменения в структуре модифицированных сорбентов свидетельствуют о возможном улучшении древесных опилок к способности сорбировать прямые красители. Наличие в составе на карбонатной части поверхности карбонатных, бикарбо-

натных и гидроксильных групп, способных образовывать водородные связи с молекулами прямых красителей, обуславливают сорбционные свойства древесных опилок [16–18].

Исходя из данных, описанных ранее, сорбционная емкость зависит не только от строения сорбента, но и от строения молекул сорбата. Будет рациональным решением рассмотреть и сравнить молекулы прямых красителей: красный 2С, синий КУ, бирюзовый СВ, метиленовый голубой.

Молекула метиленового голубого имеет относительно большие линейные размеры, тем не менее с помощью адсорбционных опытов на силикатах со слоистой структурой решетки было установлено, что вследствие резонанса трех колец молекула этого красителя адсорбируется как плоская пластина [19]. Брутто-формула красителя МГ (система Хилла): $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, или в виде кристаллогидрата $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$, представлена на рисунке 4.

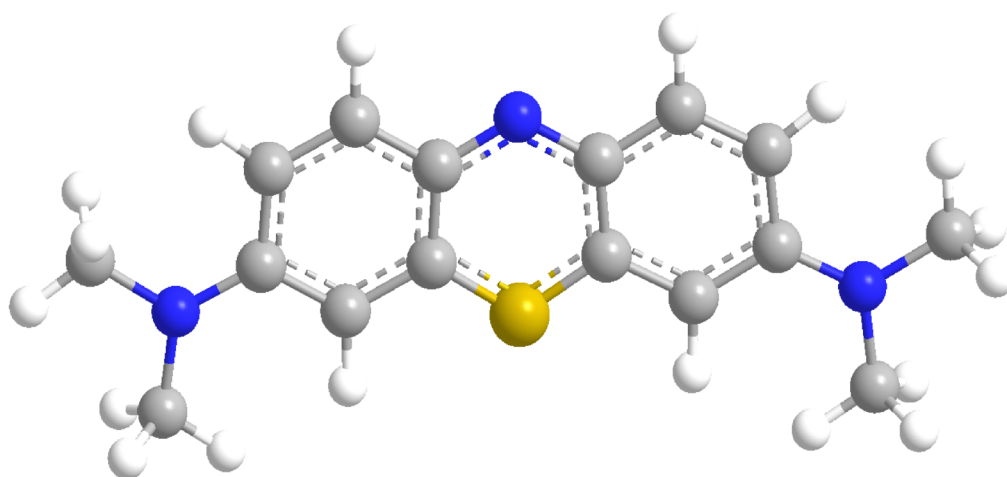


Рис. 4. Изображение компьютерной модели катиона красителя метиленового голубого, оптимизированной методом молекулярной механики в валентно-силовом поле MMFF94

Fig. 4. Image of a computer model of the methylene blue dye cation optimized by the molecular mechanics method in the valence force field MMFF94

Краситель метиленовый голубой используют в качестве модельного сорбата при изучении адсорбционной активности, который рассматривают как «молекулярные щупы» для определения размеров пор сорбента. Метиленовый голубой имеет структуру из трёх конденсированных ароматических циклов. Положительный за-

ряд – на атоме серы. По сорбции метиленового голубого можно судить о содержании мезопор, имеющих большие размеры (1,5–50) нм [20].

Ниже представлены изображения компьютерных моделей прямых красителей: красный 2С (рис. 5), синий КУ (рис. 6), бирюзовый СВ (рис. 7).

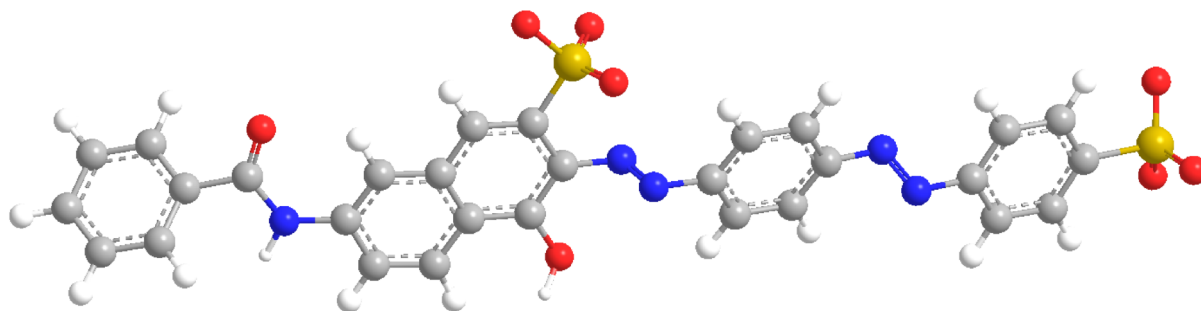


Рис. 5. Изображение компьютерной модели аниона красителя прямой красный 2С, оптимизированной методом молекулярной механики в валентно-силовом поле MMFF94

Fig. 5. Image of a computer model of the Direct Red 2C dye anion, optimized by the molecular mechanics method in the valence force field MMFF94

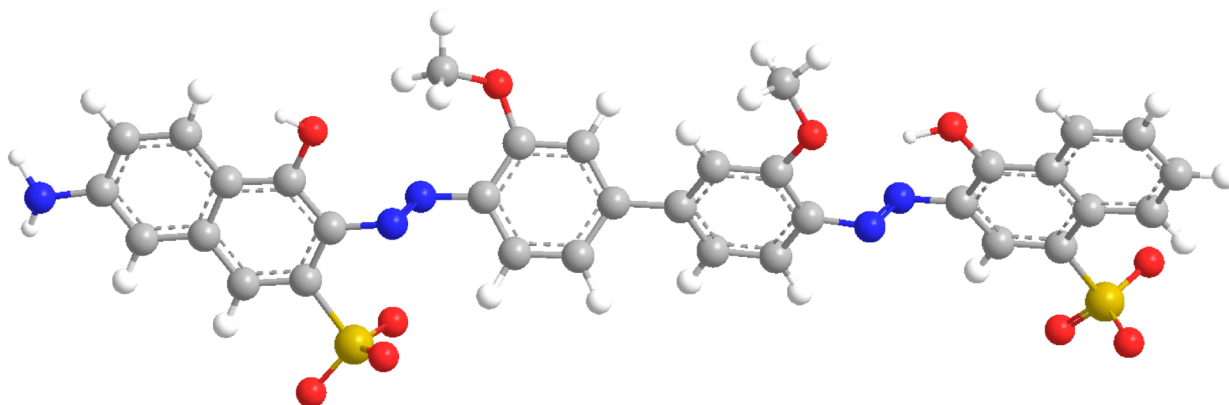


Рис. 6. Изображение компьютерной модели аниона красителя прямой синий КУ, оптимизированной методом молекулярной механики в валентно-силовом поле MMFF94

Fig. 6. Image of a computer model of the Direct Blue 151 dye anion, optimized by the molecular mechanics method in the valence force field MMFF94

Красный 2С и синий КУ имеют разветвлённую структуру молекулы. Имея большие размеры и объёмные функциональные группы, молекулы данных красителей «цепляются» за сорбент, проявляя высокие показатели степени сорбции.

Присутствие крупных функциональных групп, выходящих за ароматические кольца молекулы и способные к обмену с гидроксильными группами сорбента, повышает вероятность сорбции молекулы на поверхности древесных опилок.

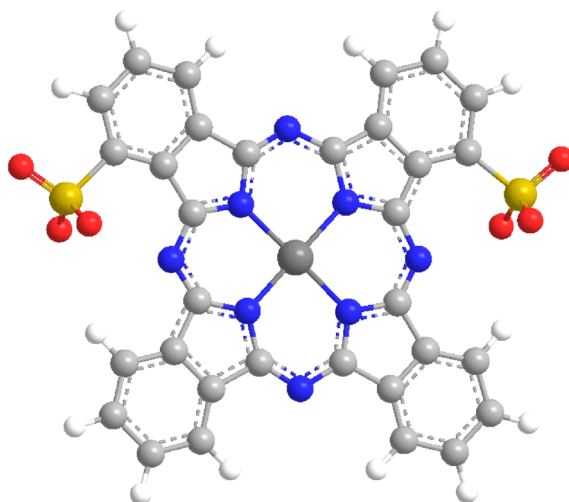


Рис. 7. Изображение компьютерной модели аниона красителя прямой бирюзовый СВ, оптимизированной методом молекулярной механики в валентно-силовом поле MMFF94

Fig. 7. Image of a computer model of the Direct Blue 86 dye anion, optimized by the molecular mechanics method in the valence force field MMFF94

Наивысшей степенью сорбции среди всех модификаций древесных опилок в процессе сорбции прямого красного 2С и прямого синего КУ обладает сорбент, модифицированный 5%-ным водным раствором $C_2H_2O_4$, прямого бирюзового СВ – сорбент, модифицированный 5%-ным водным раствором NaOH.

Заключение

В данной работе подтверждено, что модифицирование древесных опилок веществами, имеющими кислую и щелочную среду, положительно влияет на степень сорбции сорбента. В качестве модификаторов были использованы гидроксид натрия и щавелевая кислота.

Исследование физико-химических и адсорбционно-структурных параметров древесных опилок показало общую зависимость от вида модификации сорбента.

Экспериментально изучены сорбционные свойства древесных опилок различных модификаций по отношению к метиленовому голубому. Как свидетельствуют результаты исследований, все образцы древесных опилок проявляют сорбционные свойства, могут сорбировать молекулы размером от 0,63 до 1,26 нм.

Адсорбционная активность по йоду (Х) отличается в значительных пределах (5,874–13,494), что обусловлено различным механизмом сорбции на различных модификациях целлюлозного сорбента. Наивысшей сорбционной способностью по отношению к остальным образцам обладают древесные опилки, модифицированные 1%-ным и 5%-ным NaOH.

Доказано исследованиями ИК-спектроскопии, что в процессе модификации сорбентов происходят изменения опилок на структурном уровне. Уменьшение интенсивности в области $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$ в сорбентах, обработанных 1%-ным и 5%-ным растворами NaOH, свидетельствует о том, что в структуре лигнина очень мало $C=C$ -связей, а изменение пиков спектров в диапазоне $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ вызвано сопряжением первичных и третичных $-OH$ -групп в лигнине, что обуславливает плоскостную деформацию $C-H$ -связей ароматического кольца. В ИК-спектре сорбента, модифицированного 5%-ным $C_2H_2O_4$, отмечается появление пика в области $3150\text{--}3390\text{ см}^{-1}$ и его снижение к 3460 см^{-1} , что указывает на уменьшение $-OH$ -групп в структуре древесных опи-

лок, что позволяет увеличить возможность замещения –ОН-групп на молекулу прямых красителей во время сорбции. ИК-спектры исходных и сорбентов и модифи-

цированных 1%-ным раствором $C_2H_2O_4$ не имеют внешних отличий, что говорит об отсутствии изменения химической структуры целлюлозы.

Список литературы

1. 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 / Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2016. С. 286–290.
2. 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. Курск: ИП Пучков И. И., 2015. С. 388–391.
3. Лысенко А. В., Лямцев С. Е., Молокоедова И. В. Влияние породы древесных опилок на адсорбционную очистку от катионного красителя синего 2К // Физическая и коллоидная химия – основа новых технологий и современных методов анализа в химической и пищевой отраслях промышленности: [сборник статей]. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т инженерных технологий, 2016. С. 350–354.
4. 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. Курск, 2015. С. 232–234.
5. 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.
6. 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. Курск: Университетская книга, 2020. Т. 2. С. 367–370.
7. Лысенко А. В., Янкив К. Ф., Левина К. А. Кинетика и константы скорости диффузии при сорбции прямых красителей древесными опилками // За нами будущее: взгляд молодых ученых на инновационное развитие общества: сборник научных статей Всероссийской молодежной научной конференции. Курск: Университетская книга, 2020. С. 154–158.
8. Плохих В. В. Определение химического состава древесных опилок // Наука молодых – будущее России: сборник научных статей 7-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых. Курск: Университетская книга, 2022. Т. 5. С. 104–107.
9. Ефремова А. Н., Бурыкина О. В. Исследование адсорбционной активности меловой породы Курской области // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Курск: Университетская книга, 2015. С. 195–196.
10. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний: справочник. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1972. 56 с.
11. Евсина Е. М., Алыков Н. М., Евсина А. М. Использование нового высокоэффективного сорбирующего материала для кондиционирования атмосферного воздуха в закрытых пространствах // Экологические системы и приборы. 2013. № 2. С. 45–51.
12. Влияние pH среды на сорбцию прямых светопрочных красителей древесными опилками из водных растворов / А. В. Лысенко, К. А. Левина, Е. А. Фатьянова, Д. А. Дурнев, А. Ефремова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 201–225.

13. Лавров Р. В., Кликин Е. Г., Новиков Л. Б. Использование гидроксида натрия для получения стекловидных щелочных силикатов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2019. № 7. С. 95–101.
14. Олонцев В. Ф., Генералова К. Н., Минькова А. А. Исследование сорбционной способности и структуры нанопористых углеродных материалов // Современные инновации в науке и технике: сборник научных трудов 4 Международной научно-практической конференции. Курск: Университетская книга, 2014. С. 265–268.
15. Карпова Е. В. Изучение модифицированной древесины методом ИК-Фурье-спектроскопии: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2002. 140 с.
16. Сазонова А. В. Термодинамика и кинетика сорбции поллютантов сточных вод нетрадиционными материалами: дис. ... канд. хим. наук. Курск, 2013. 148 с.
17. Гатилова О. В., Бурькина О. В. Кинетика сорбции красителя катионного розового 2С древесными опилками // EUROPEJSKA NAUKA XXI POWIEKA – 2015: materiały XI międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji. Przemysł: Nauka i studia, 2015. Р. 68–70.
18. Исследование кинетических кривых сорбции древесными опилками прямого синего КУ из водных растворов в зависимости от pH среды / К. А. Левина, А. А. Рухлина, А. В. Лысенко, Н. В. Кувардин // 21 век: фундаментальная наука и технологии: материалы XXV Международной научно-практической конференции. North Charleston, Lulu Press Inc., 2021. С. 167–171.
19. Андриянцева С. А. Снижение эмиссии углеводородов из строительных материалов путем применения сорбентов, полученных из отходов коксохимического производства: дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2012. 156 с.
20. Сазонова А. В., Афанасьева М. М. Использование отходов кожевенного производства для очистки сточных вод текстильных предприятий // Актуальные проблемы экологии и охраны труда: сборник статей VII Международной научно-практической конференции / редкол.: Л. В. Шульга (отв. ред.) [и др.]; Юго-Западный гос. ун-т. Курск, 2015. С. 181–185.

References

1. Lysenko A. V., Lyamtsev S. E., Molokoedova I. V. Vliyanie porody drevesnykh opilok na adsorbtsionnyuyu ochistku ot kationnykh krasitelei [Influence of sawdust species on adsorption purification from cationic dyes]. *Aktual'nye problemy ekologii i ohrany truda. Sbornik statei VIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems of ecology and labor protection. Collection of articles of VIII International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2016, pp. 286–290.
2. Shabalina K. I., Myasnyankina V. S., Lysenko A. V., Maltseva V. S. Ochistka stochnykh vod ot pryamykh krasitelei otkhodami derevoobrabatyvayushchei promyshlennosti [Wastewater treatment from direct dyes with waste from the woodworking industry]. *Strana zhivet, poka rabotayut zavody. Sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [The country lives while the factories work. Collection of articles of International Scientific and Technical Conference]. Kursk, IP Puchkov I. I. Publ., 2015, pp. 388–391.
3. Lysenko A. V., Lyamtsev S. E., Molokoedova I. V. Vliyanie porody drevesnykh opilok na adsorbtsionnyuyu ochistku ot kationnogo krasitelya sinego 2K [Influence of sawdust species on adsorption purification from cationic dye blue 2K]. *Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya – osnova novykh tekhnologii i sovremennykh metodov analiza v khimicheskoi i pishchevoi otraslyakh promyshlennosti. Sbornik statei* [Physical and colloidal chemistry - the basis of new technologies and modern methods of analysis in the chemical and food industries. Collection of articles]. Voronezh, Voronezh St. Univ. of Engineering Technologies Publ., 2016, pp. 350–354.
4. Shabalina K. I., Myasnyankina V. S., Sazonova A. V. Vliyanie massy drevesnykh opilok na stepen' sorbtsii pryamykh krasitelei iz vodnykh rastvorov v zavisimosti ot rN sredy [Influence of the mass of sawdust 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. Materily Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Fundamental and applied research

in the field of chemistry and ecology. Materials International scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2015, pp. 232–234.

5. Lysenko A. V., Levina K. A., Kuvardin N. V. Adsorbtsiya pryamykh svetoprochnykh krasitelei tsellyuloznym syr'em iz vodnykh rastvorov [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: Technics and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 114–129.

6. Levina K. A., Lysenko A. V. Kinetika protsessa adsorbtsii pryamykh krasitelei tsellyuloznym syr'em iz promyshlennykh vod [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 for the development of society: the view of young scientists. Collection of articles of All-Russian scientific conference of advanced developments]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 367–370.

7. Lysenko A. V., Yankiv K. F., Levina K. A. Kinetika i konstanty skorosti diffuzii pri sorbtsii pryamykh krasitelei drevesnymi opilkami [Kinetics and rate constants of diffusion during the sorption of direct dyes by sawdust]. *Za nami budushchee: vzglyad molodykh uchenykh na innovatsionnoe razvitie obshchestva. Sbornik nauchnykh statei Vserossiiskoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [The future behind us: a view of young scientists on the innovative development of society. Collection of scientific articles of All-Russian youth scientific conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 154–158.

8. Bad V. V. Opredelenie khimicheskogo sostava drevesnykh opilok [Determination of the chemical composition of sawdust]. *Nauka molodykh – budushchee Rossii. Sbornik nauchnykh statei 7-i Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh* [Science of the young - the future of Russia. Collection of scientific articles of the 7th International scientific conference of promising developments of young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 104–107.

9. Efremova A. N., Burykina O. V. Issledovanie adsorbtsionnoi aktivnosti melovoi porody Kurskoi oblasti [Study of the adsorption activity of the chalk rock of the Kursk region]. *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-practical conference of students, graduate students and young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2015, pp. 195–196.

10. Kolyshkin D. A., Mikhailova K. K. Aktivnye ugli. Svoistva i metody ispytaniy [Active coals. Properties and test methods]. Leningrad, Khimiya Publ., Leningr. otd-nie, 1972. 56 p.

11. Evsina E. M., Alykov N. M., Evsina A. M. Ispol'zovanie novogo vysokoefektivnogo sorbiruyushchego materiala dlya konditsionirovaniya atmosfernogo vozdukh v zakrytykh prostranstvakh [The use of a new highly efficient sorbent material for atmospheric air conditioning in closed spaces]. *Ekologicheskie sistemy i pribory* = *Ecological systems and devices*, 2013, no. 2, pp. 45–51.

12. Lysenko A. V., Levina K. A., Fatyanova E. A., Durnev D. A., Efremova A. Vliyanie pH sredy na sorbtsiyu pryamykh svetoprochnykh krasitelei drevesnymi opilkami iz vodnykh rastvorov [Influence of medium pH on the sorption of direct lightfast dyes by sawdust from aqueous solutions]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Technics and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 3, pp. 201–225.

13. Lavrov R. V., Klikin E. G., Novikov L. B. Ispol'zovanie gidroksida natriya dlya polucheniya steklovidnykh shchelochnykh silikatov [The use of sodium hydroxide to obtain vitreous alkaline silicates]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova* = *Bulletin of the Belgorod State Technological University V. G. Shukhov*, 2019, no. 7, pp. 95–101.

14. Olontsev V. F., Generalova K. N., Minkova A. A. Issledovanie sorbtsionnoi sposobnosti i struktury nanoporistykh ugleirodnykh materialov [Study of the sorption capacity and structure of nanoporous carbon materials]. *Sovremennye innovatsii v nauke i tekhnike. Sbornik nauchnykh trudov 4 Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Modern innovations in science and technology. Collection of scientific articles of the 4th International scientific and practical conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2014, pp. 265–268.

15. Karpova E. V. Izuchenie modifitsirovannoi drevesiny metodom IK-Fur'e-spektroskopii. Diss. kand. tekhn. nauk [Study of modified wood by IR-Fourier spectroscopy. Cand. chem. sci. diss.]. Krasnoyarsk, 2002. 140 p.

16. Sazonova A. V. Termodinamika i kinetika sorbtzii pollyutantov stochnykh vod netraditsionnymi materialami. Diss. kand. khim. nauk [Thermodynamics and kinetics of sorption of waste water pollutants by non-traditional materials. Cand. chem. sci. diss.]. Kursk, 2013. 148 p.

17. Gatilova O. V., Burykina O. V. Kinetika sorbtzii krasitelya kationnogo rozovogo 2S drevesnymi opilkami [Sorption kinetics of cationic pink dye 2C on sawdust]. [European science of the XXI century – 2015. Proceedings of the XI International scientific and practical conference]. Przemysl, Nauka i studia Publ., 2015, pp. 68–70.

18. Levina K. A., Rukhlina A. A., Lysenko A. V., Kuvardin N. V. Issledovanie kineticheskikh krivyykh sorbtzii drevesnymi opilkami pryamogo sinego KU iz vodnykh rastvorov v zavisimosti ot pH sredy [Study of the kinetic curves of sorption of direct blue HC from aqueous solutions by sawdust depending on the pH of the medium]. *21 vek: fundamental'naya nauka i tekhnologii. Materialy XXV Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [21st century: fundamental science and technology. Materials of the XXV international scientific and practical conference]. North Charleston, Lulu PressInc., 2021, pp. 167–171.

19. Andriyantseva S. A. Snizhenie emissii uglevodorodov iz stroitel'nykh materialov putem primeniya sorbentov, poluchennykh iz otkhodov koksohimicheskogo proizvodstva. Diss. kand. tekhn. nauk [Reducing the emission of hydrocarbons from building materials by using sorbents obtained from by-products of coke production. Cand. eng. sci. diss.]. Voronezh, 2012. 156 p.

20. Sazonova A. V., Afanas'eva M. M. Ispol'zovanie otkhodov kozhevennogo proizvodstva dlya ochistki stochnykh vod tekstil'nykh predpriyatii [The use of leather production waste for wastewater treatment of textile enterprises]. *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. 181–185.

Информация об авторах / Information about the Authors

Лысенко Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ginger313@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0776-8648

Anna V. Lysenko, Candidate of Sciences (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, магистрант кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kris.levina2015@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-6397-0544

Kristina A. Levina, Undergraduate 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

Янкив Карине Феликсовна, кандидат педагогических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kari1508@mail.ru

Karine F. Yankiv, Candidate of Sciences (Pedagogical), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kari1508@mail.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. Иванов¹ ✉

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/>.