

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Научный журнал

Том 13 № 2 2023

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

Scientific Journal

Vol. 13 № 2 / 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 Рашид 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. Соловьева (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
под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License

Подписано в печать 30.05.2023.

Дата выхода в свет 09.06.2023. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 29,1.

Тираж 1000 экз. Заказ 19.

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 30.05.2023.
Release date 09.06.2023. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 29,1.
Circulation 1000 copies. Order 19.



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

16+

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ 8

Оригинальные статьи

- Состав, структура и свойства антифрикционных сплавов на основе шихты, полученной электродиспергированием отходов бронзы БрО5С25 в керосине 8
Агеев Е. В., Переверзев А. С., Емельянов В. М., Серебровский В. В.
- Влияние состава порошковой шихты на структуру и свойства твердого сплава Т15К6 20
Алимжанова А. М., Еремеева Ж. В., Ножкина А. В., Левина В. В., Ниткин Н. М., Орлов В. Л.
- Шихта, полученная электродиспергированием отходов сплава ЛС58-3 в воде дистиллированной 43
Агеева Е. В., Аболмасова Л. С., Игнатенко Н. М., Серебровский В. В.
- Формирование упрочненного поверхностного слоя при комплексном лазерном воздействии на кромку реза деталей из конструкционных углеродистых сталей 55
Минаев И. В., Кутепов С. Н., Клементьев Д. С., Агеев Е. В., Журба Д. В.
- Об использовании повторной низкотемпературной нитроцементации для эффективного упрочнения коленчатых валов автомобилей КАМАЗ, шлифованных под ремонтные размеры 70
Колмыков В. И., Костин Р. Ю., Воробьев Ю. С., Колмыков Д. В.
- Оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССv3 электроэрозионным методом в воде дистиллированной 86
Агеева Е. В., Королев М. С., Переверзев А. С., Агеева А. Е.
- Закономерности изменения физико-механических и коррозионных свойств арматурной стали марки 23Х2Г2Т 98
Кутепов С. Н.

ФИЗИКА 120

Оригинальные статьи

- Формирование нанокompозитных структур при лазерном облучении $\lambda = 1.064$ мкм DVD-R, покрытого алюминиевой фольгой 120
Копытов Г. Ф., Ставцев А. Ю., Кузьменко А. П., Жакин А. И., Филиппов В. В., Неручев Ю. А.
- К разработке инжекционных катодных электродов для ЭГД-преобразователей 136
Кузько А. Е., Жакин А. И., Кузько А. В., Игнатенко Н. М., Барсук Е. С., Зубарева М. О., Бондарев М. А.
- Форма и устойчивость локального теплопередающего магнитожидкостного покрытия на пластине 150
Залетило А. А., Рекс А. Г.
- Формирование кластерных систем в хаотичных конденсированных средах 164
Мельников Г. А., Игнатенко Н. М., Сучилкин В. В., Громков А. С.
- Инфракрасные сенсорные свойства многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs, полученных электрофоретическим синтезом 177
Ней Вин Аунг, Пугачевский М. А., Филиппов В. В., Емельянов В. М.
- Механическое равновесие немагнитного тела, погруженного в цилиндрический контейнер с магнитной жидкостью, намагниченной внешним однородным магнитным полем 189
Иванов А. С.
- Структура и свойства тонких магнетронных пленок арсенида кадмия на различных подложках 201
Кочура А. В., Зо Хтет Аунг, Захвалинский В. С., Пилук Е. А., Кочура Е. П., Риль А. Ю., Емельянов В. М.

ХИМИЯ 222

Оригинальные статьи

- Изучение сорбции фенола непищевыми отходами переработки пшеницы 222
Бурыкина О. В., Коновальцева З. С., Волвенкина К. В.
- Изотермы сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами промышленных предприятий из водных растворов 235
Лысенко А. В., Молокеедова Т. А., Соколова Ю. В.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ 250

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE	8
Original article	
Composition, Structure and Properties of Antifriction Alloys Based on the Charge Obtained by Electrodipersion of Bronze Waste BrO5C25 in Kerosene.....	8
<i>Ageev E. V., Pereverzev A. S., Yemelyanov V. M., Serebrovsky V. V.</i>	
Influence of Powder Charge Composition on the Structure and Properties of T15K6 Hard Alloy	20
<i>Alimzhanova A. M., Ereemeeva Z. V., Nozhkina A. V., Levina V. V., Nitkin N. M., Orlov V. L.</i>	
Charge Obtained by Electrodipersion Waste of the LS58-3 Alloy in Distilled Water.....	43
<i>Ageeva E. V., Abolmasova L. S., Ignatenko N. M., Serebrovsky V. V.</i>	
Formation of A Hardened Surface Layer Under Complex Laser Action on the Cutting Edge of Parts Made of Structural Carbon Steels	55
<i>Minaev I. V., Kutepov S. N., Klementyev D. S., Ageev E. V., Zhurba D. V.</i>	
On the Use of Repeated Low-Temperature Nitrocementation for Effective Hardening of the Crankshafts of KAMAZ Vehicles, Ground to Repair Dimensions	70
<i>Kolmykov V. I., Kostin R. Y., Vorobyev Y. S., Kolmykov D. V.</i>	
Optimization of the Process of Obtaining a Charge of Lead-Antimony Alloy SSu3 by the Electroerosion Method in Distilled Water	86
<i>Ageeva E. V., Korolev M. S., Pereverzev A. S., Ageeva A. E.</i>	
Regularities of Changes in the Physico-Mechanical and Corrosion Properties of Reinforcement Steel Grade 23Kh2G2T.....	98
<i>Kutepov S. N.</i>	
PHYSICS	120
Original article	
Formation of Nanocomposite Structures under Laser Irradiation $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ DVD-R Coated with Aluminum Foil	120
<i>Kopytov G. E., Stavtsev A. Yu., Kuzmenko A. P., Filippov V. V., Zhakin A. I., Neruchev Y. A.</i>	
On the Development of Injection Cathode Electrodes for EHD Transducers.....	136
<i>Kuzko A. E., Zhakin A. I., Kuzko A. V., Ignatenko N. M., Barsuk E. S., Zubareva M. O., Bondarev M. A.</i>	
Shape and Stability of a Local Heat-Transfer Magnetofluid Coating on a Plate.....	150
<i>Zaliatsila A. A., Reks A. G.</i>	
Formation of Cluster Systems in Chaotic Condensed Media	164
<i>Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Suchilkin V. V., Gromkov A. S.</i>	
Ir Sensory Properties of Multilayer Nanocomposite CuO/CNPs Films Produced by Electroporetic Synthesis.....	177
<i>Nay Win Aung, Pugachevskii M. A., Filippov V. V., Emelyanov V. M.</i>	
Mechanical Equilibrium of a Nonmagnetic Body Immersed in a Cylindrical Container with a Magnetic Fluid Magnetized by an External Homogeneous Magnetic Field	189
<i>Ivanov A. S.</i>	
Structure and Properties of Thin Magnetron Films of Cadmium Arsenide on Various Substrates	201
<i>Kochura A. V., Zaw Htet Aung, Zakhvalinsky V. S., Pilyuk E. A., Kochura E. P., Ril A. Yu., Emelyanov V. M.</i>	
CHEMISTRY	222
Original article	
Study of the Sorption of Phenol with Non-Food Waste of Wheat Processing Production	222
<i>Burykina O. V., Konovaltseva Z. S., Volvenkina K. V.</i>	
Isotherms of the Sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} Ions by Industrial Waste from Aqueous Solutions.....	235
<i>Lysenko A. V., Molokoedova T. A., Sokolova Y. V.</i>	
INFORMATION FOR AUTHORS	250

Состав, структура и свойства антифрикционных сплавов на основе шихты, полученной электродиспергированием отходов бронзы БрО5С25 в керосине

Е. В. Агеев¹ ✉, А. С. Переверзев¹, В. М. Емельянов¹, В. В. Серебровский¹

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Цель. Изучение состава, структуры и свойств антифрикционных сплавов на основе электроэрозионной шихты бронзы БрО5С25, полученной в углеродсодержащей среде – керосине осветительном.

Методы. Диспергирование отходов сплава БрО5С25 проводили на установке для электродиспергирования электропроводных материалов. В качестве металлоотходов применялись отходы сплава БрО5С25. В качестве рабочей жидкости использовался керосин осветительный.

В результате воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами и отходами происходило их разрушение с образованием мелкодисперсных частиц. Для получения компактированных материалов был использован ручной настольный пресс Herzog TP 20. Для исследования состава, структуры и свойств полученных спеченных изделий применялось современное оборудование и взаимодополняющие методы физического материаловедения.

Результаты. Анализ поверхности показал, что сплавы имеют мелкозернистое строение, равномерное распределение фаз и небольшое количество пор. Анализ элементного состава установил, что на поверхности новых сплавов содержится углерод, а все остальные элементы Sn, Cu и Pb распределены относительно равномерно. Анализ исследуемых сплавов показал наличие в них фаз: Cu, CuSn, SnO, CuO, PbO, Pb. Карбидообразующих элементов в составе сплава нет.

Экспериментально установлено, что состав, структура и свойства шихты диспергированной электроэрозией бронзы БрО5С25 оказывают влияние на трибологические свойства заготовок сплава. В частности, наличие в сплаве из электроэрозионной шихты, полученной в керосине, свободного углерода, выполняющего роль твердой смазки, приводит к снижению коэффициента трения.

Заключение. Показано, что сплавы, полученные из электроэрозионной шихты, обладают более высокими значениями микротвердости в сравнении со сплавом, полученным из промышленно применяемой шихты. Значительное увеличение микротвердости сплавов объясняется наличием высокотвердых частиц, образующихся при закалке паров металла в рабочей жидкости при диспергировании. Наличие мелких фракций в электроэрозионных материалах способствует увеличению плотности прессовок и снижению пористости заготовок.

Ключевые слова: оловянная бронза; электроэрозионное диспергирование; сплав; спеченный образец.

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

Для цитирования: Состав, структура и свойства антифрикционных сплавов на основе шихты, полученной электродиспергированием отходов бронзы BrO5C25 в керосине / Е. В. Агеев, А. С. Переверзев, В. М. Емельянов, Н. М. Игнатенко, В. В. Серебровский // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 8–19. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-2-8-19>.

Поступила в редакцию 18.03.2023

Подписана в печать 14.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Composition, Structure and Properties of Antifriction Alloys Based on the Charge Obtained by Electrodipersion of Bronze Waste BrO5C25 in Kerosene

Evgeny V. Ageev¹ ✉, Anton S. Pereverzev¹, Viktor M. Yemelyanov¹,
Vadim V. Serebrovsky¹

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

✉ e-mail: natali030119891@yandex.ru

Abstract

Purpose. Study of the composition, structure and properties of antifriction alloys based on the electroerosion charge of bronze BrO5C25 obtained in a carbon-containing medium - lighting kerosene.

Methods. Dispersion of the waste of the BrO5C25 alloy was carried out at an installation for electrodipensing electrically conductive materials. The waste of the BrO5C25 alloy was used as metal waste. Lighting kerosene was used as the working fluid.

As a result of exposure to short-term electrical discharges between the electrodes and the waste, their destruction occurred with the formation of fine particles. To obtain compacted materials, a Herzog TP 20 manual table press was used. Modern equipment and complementary methods of physical materials science were used to study the composition, structure and properties of the sintered products obtained.

Results. Surface analysis showed that the alloys have a fine-grained structure, uniform phase distribution and a small number of pores. The analysis of the elemental composition found that carbon is contained on the surface of the new alloys, and all other elements Sn, Cu and Pb are distributed relatively evenly. The analysis of the studied alloys showed the presence of phases in them: Cu, CuSn, SnO, CuO, PbO, Pb. There are no carbide-forming elements in the alloy. It has been experimentally established that the composition, structure and properties of the charge dispersed by electroerosion of bronze BrO5C25 affect the tribological properties of the alloy blanks. In particular, the presence of free carbon in the alloy from the electroerosion charge obtained in kerosene, which acts as a solid lubricant, leads to a decrease in the coefficient of friction.

Conclusion. It is shown that alloys obtained from an electroerosive charge have higher microhardness values in comparison with an alloy obtained from an industrially used charge. A significant increase in the microhardness of alloys is explained by the presence of highly hard particles formed during the quenching of metal vapors in the working fluid during dispersion. The presence of small fractions in electroerosive materials contributes to an increase in the density of compressions and a decrease in the porosity of workpieces.

Keywords: tin bronze; electroerosion dispersion; alloy; sintered sample.

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

For citation: Ageev E. V., Pereverzev A. S., Yemelyanov V. M., Serebrovsky V. V. Composition, Structure and Properties of Antifriction Alloys Based on the Charge Obtained by Electrodispersion of Bronze Waste BrO5C25 in Kerosene. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 8–19. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-8-19>

Received 18.03.2023

Accepted 14.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Порошковая металлургия занимает особое место среди разнообразия способов обработки металлов, поскольку с её помощью можно изготовить изделия не только различной формы и назначения, но и создать принципиально новый материал, обладающий заданным комплексом свойств, получить которые существующими способами обработки невозможно или трудозатратно [1–4].

В настоящее время промышленность сталкивается с проблемой повышения износостойкости антифрикционных сплавов на основе меди. Проблема осложняется дефицитностью легирующих элементов. В частности, бронза с содержанием 10% олова имеет высокую износостойкость и является одним из лучших антифрикционных сплавов. Однако из-за дефицитности олова содержание его должно быть уменьшено, а если возможно, оно должно быть заменено более дешевыми элементами [5–8]. Данная проблема может быть решена измельчением их отходов и повторным использованием.

Возможным решением проблемы экономики дорогостоящих и дефицитных элементов является переработка металлоотходов в повторно применимое сырье – порошки, содержащие эти дефицитные компоненты [9–13].

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 бронзы BrO5C25, имеющей в своём составе дефицитное олово (4–6%) и обладающей хорошими антифрикционными свойствами. Данный сплав применяется в деталях, работающих на трение в условиях смазки при средних и высоких скоростях скольжения: втулки, золотники, подпятники, а также детали водяных и топливных насосов. Для этих целей требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований. Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему переработки отходов оловянно-свинцовой бронзы и повторное её использование при изготовлении антифрикционных деталей машин.

Целью настоящей работы являлось исследование состава, структуры и свойств антифрикционных сплавов из электроэрозионных порошков, полученных из отходов оловянно-свинцовой бронзы в углеродсодержащей среде.

Материалы и методы

Диспергирование отходов сплава BrO5C25 проводили на запатентованной установке [6]. Схема процесса электродиспергирования представлена на рисунке 1.

В качестве рабочей жидкости (среды диспергирования) был выбран керосин осветительный, являющийся углеродсодержащей средой.

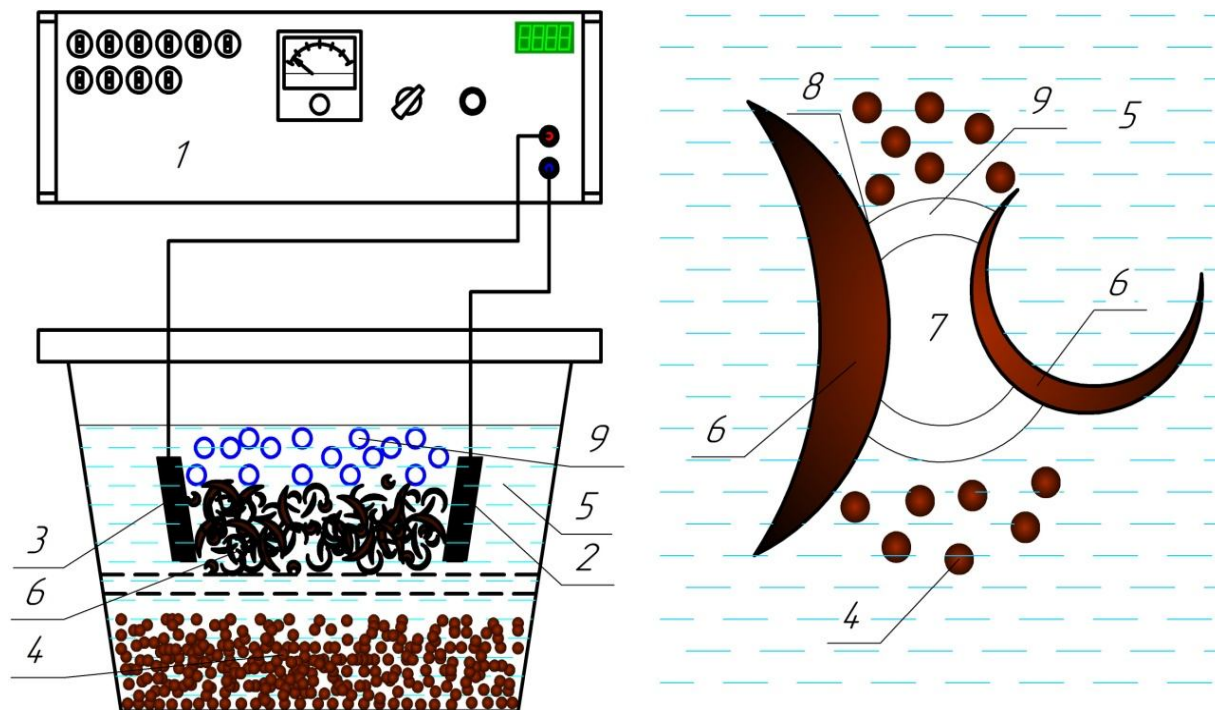


Рис. 1. Принципиальная схема электроэрозионного диспергирования отходов сплава BrO5S25 :

1 – генератор импульсов; 2, 3 – электроды; 4 – капли расплавленного материала; 5 – рабочая жидкость; 6 – диспергируемый материал; 7 – канал разряда; 8 – точка разряда; 9 – газовый пузырь

Fig. 1. Principal diagram of electroerosive dispersion of BrO5S25 alloy waste: 1 – pulse generator;

2, 3 – electrodes; 4 – drops of molten material; 5 – working fluid; 6 – dispersible material; 7 – discharge channel; 8 – discharge point, 9 – gas bubble

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 NanoTec соответственно.

Для получения компактированных материалов был использован ручной настольный пресс Herzog TP 20. На первом этапе прессования порошок помещали в стальную пресс-форму диаметром 20 мм. Далее образцы помещали в рабо-

чую зону пресса при комнатной температуре, давление нагнетали до 1500 бар, при этом давлении образец выдерживался в течение 2 минут, после чего давление сбрасывали до атмосферного и скомпактированные образцы извлекали из пресс-формы. Скомпактированные образцы в печи Nabertherm GmbH RS 80/300/13 спекали в течение 2 часов при температуре 800°C в среде аргона.

Для исследования состава, структуры и свойств полученных спеченных изделий применялось современное оборудование и взаимодополняющие методы физического материаловедения. В частности, микроструктуру сплавов исследовали на электронно-ионном сканирующем (растро-

вом) микроскопе QUANTA 600 FEG (Нидерланды); рентгеноспектральный микроанализ сплавов проводили на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп QUANTA 200 3D (Нидерланды); фазовый анализ сплавов выполняли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония); пористость исследовали на оптическом инвертированном микроскопе OLYMPUS GX51 (Япония); микротвёрдость сплавов определяли с помощью прибора Instron 402 MVD (Великобритания); износостойкость образцов сплавов исследовали по стандартной схеме испытания «шарик – диск» на автоматизированной машине трения Tribometer, CSM Instruments (Швейцария).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования микроструктуры полученных заготовок новых сплавов представлены на рисунке 2. Анализ поверхности показал, что сплавы имеют мелкозернистое строение, равномерное распределение фаз и небольшое количество пор.

Анализ элементного состава установил, что на поверхности новых сплавов содержится углерод, а все остальные элементы (Sn, Cu и Pb) распределены относительно равномерно (рис. 3).

Результаты исследования фазового состава представлены дифрактограммами. Анализ исследуемых сплавов показал наличие в них фаз: Cu, CuSn, SnO, CuO, PbO, Pb. Карбидообразующих элементов в составе сплава нет (рис. 4).

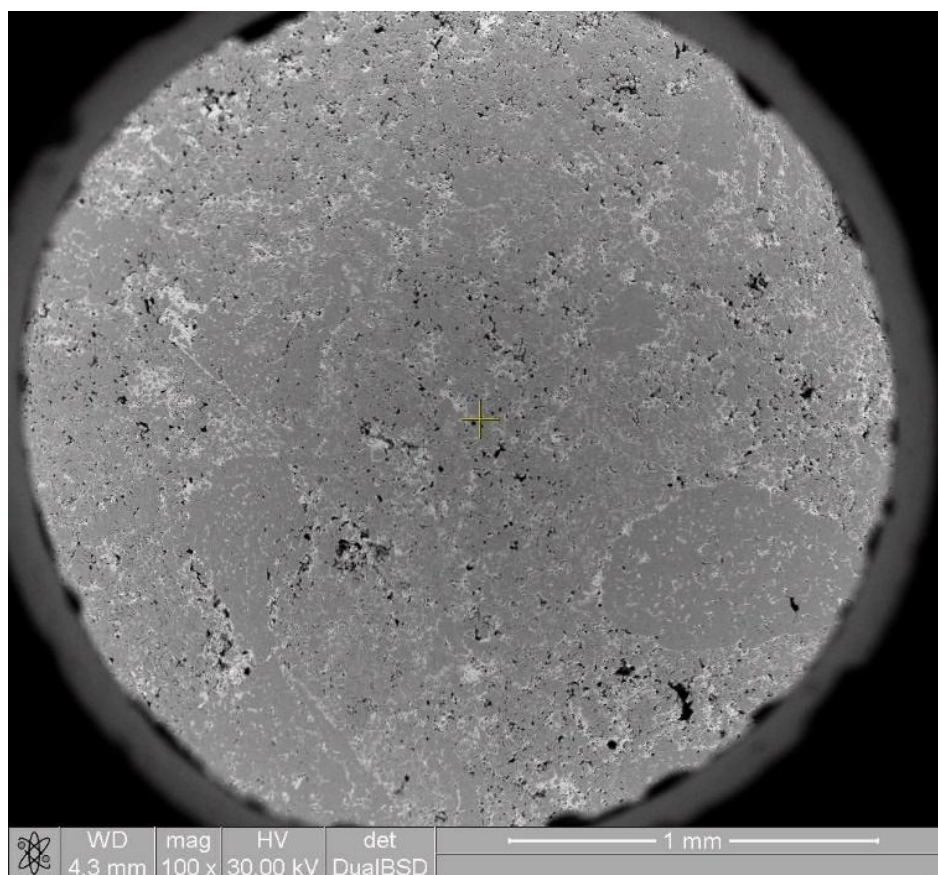
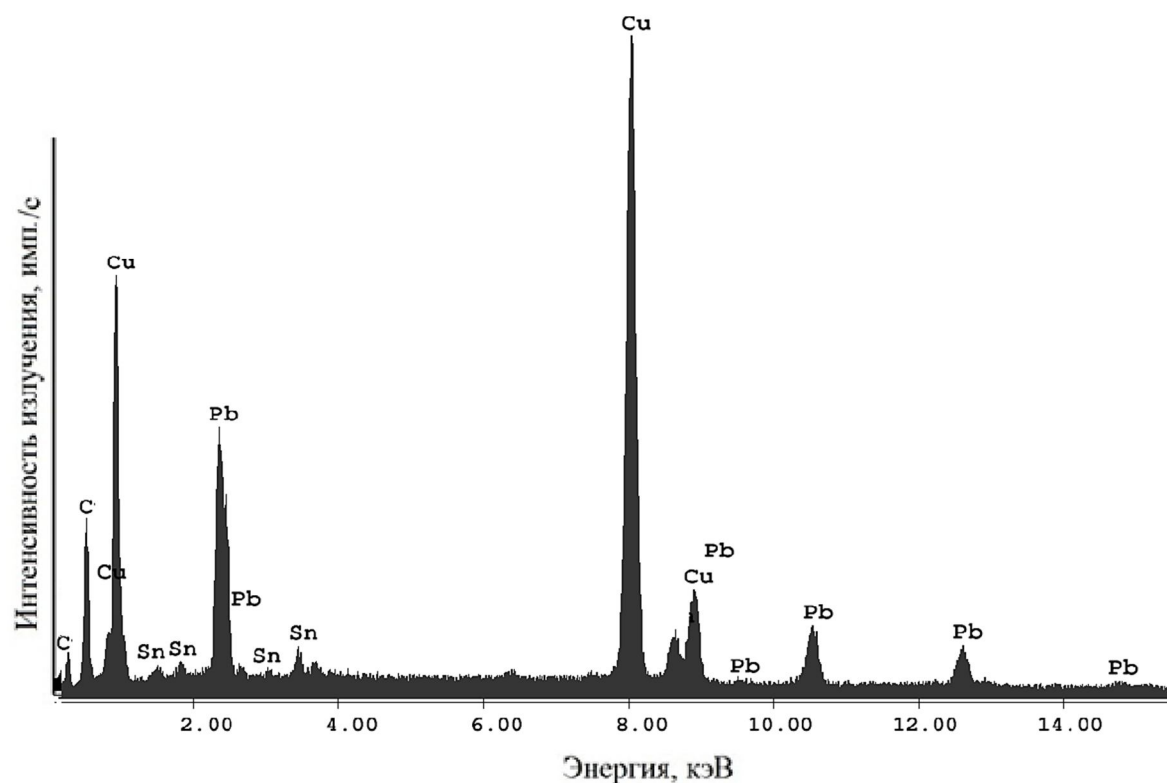
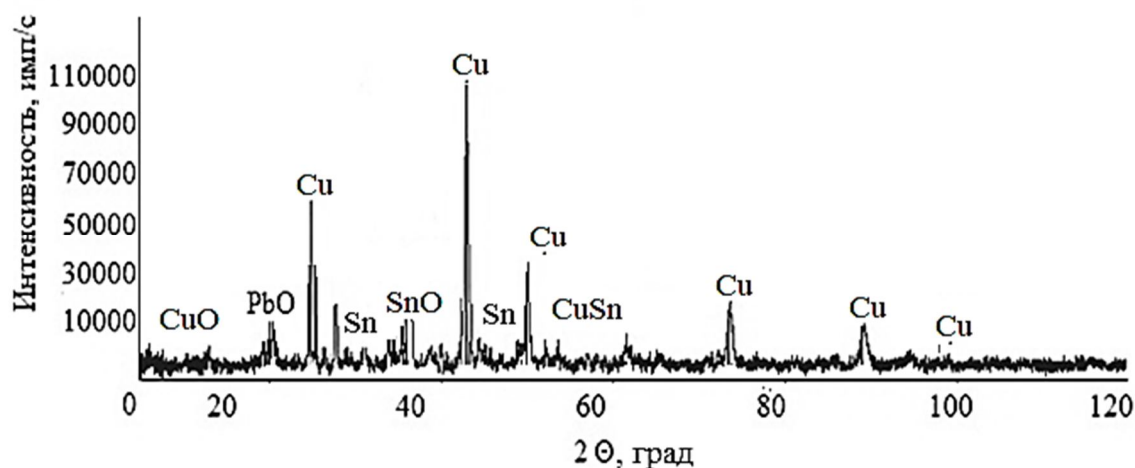


Рис. 2. Микроструктура сплава

Fig. 2. Alloy microstructure

**Рис. 3.** Спектрограмма элементного состава**Fig. 3.** Elemental composition spectrogram**Рис. 4.** Дифрактограмма фазового состава**Fig. 4.** Diffractogram of the phase composition

По результатам проведенных трибологических испытаний проводили оценку коэффициента трения и интенсивности изнашивания пары трения. После испытаний были получены снимки поверхности

разрушения обоих тел пары трения «образец – контртело» (рис. 5).

Обобщенные результаты исследования износостойкости и физико-механических свойств экспериментальных образцов представлены в таблице.

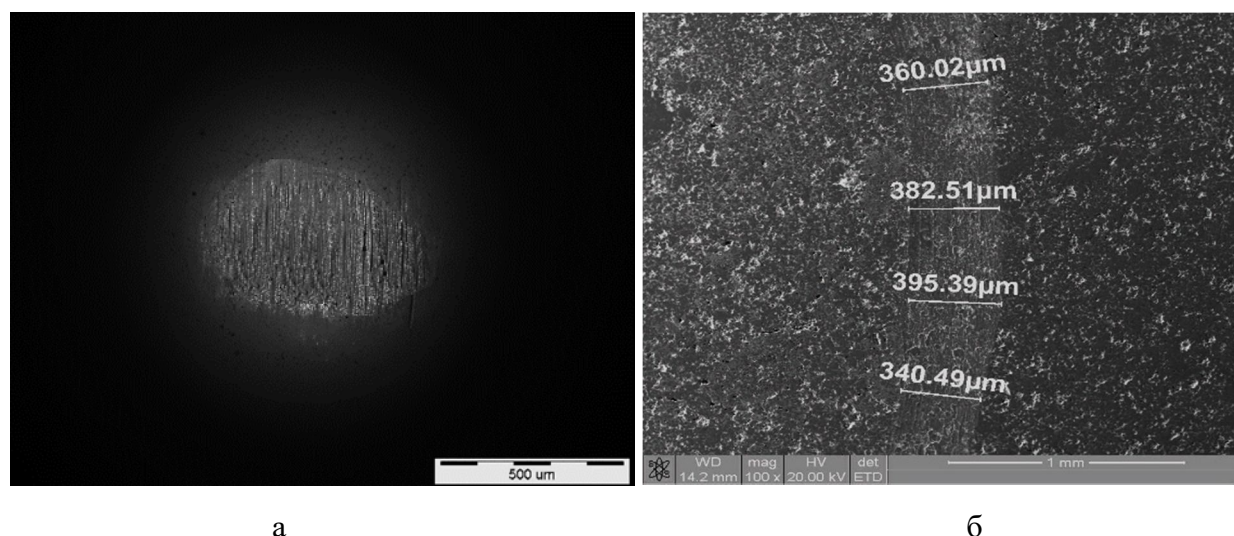


Рис. 5. Снимки поверхности разрушения пары трения: а – контртела; б – образца

Fig. 5. Pictures of the fracture surface of the friction pair: а – of the counterbody; б – and the sample

Таблица. Основные характеристики износостойкости

Table 1. The main characteristics of wear resistance

Исследуемый параметр	Марка сплава БрО5С25
Коэффициент трения μ	<u>0,259</u>
	0,315
Интенсивность изнашивания статистического партнера (шарик Al_2O_3 Ø6 мм), $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	<u>2,105</u>
	2,137
Интенсивность изнашивания образца, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	<u>247</u>
	264
Микротвердость по Виккерсу, МПа	<u>544</u>
	<u>483</u>
Пористость, %	<u>1,35</u>
	1,42

Примечание. В знаменателе представлены значения параметров промышленных сплавов.

Экспериментально установлено, что состав, структура и свойства шихты диспергированной электроэрозией бронзы БрО5С25 оказывают влияние на трибологические свойства заготовок сплава. В частности, наличие в сплаве из электроэрозивной шихты, полученной в керосине, свободного углерода, выполняющего роль твердой смазки, приводит к снижению коэффициента трения.

Показано, что сплавы, полученные из электроэрозивной шихты, обладают более высокими значениями микротвердости в сравнении со сплавом, полученным из промышленно применяемой шихты. Значительное увеличение микротвердости сплавов объясняется наличием высокотвердых частиц, образующихся при закалке паров металла в рабочей жидкости при диспергировании.

Наличие мелких фракций в электроэрозионных материалах способствует увеличению плотности прессовок и снижению пористости заготовок.

Полученные результаты исследований способствуют развитию дальнейших исследований в области совершенствования технологических процессов изготовления новых антифрикционных сплавов.

Выводы

1. На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что использование электроэрозионного порошка в качестве исходного сырья при изготовлении новых антифрикционных сплавов позволит увеличить ре-

сурс готовых изделий за счет улучшения параметров износостойкости.

2. Отмечено, что новые сплавы обладают более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с промышленными сплавами, из которых были получены исходные частицы порошка.

3. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать к использованию новые антифрикционные сплавы в качестве исходных материалов для изготовления втулок подшипников скольжения, работающих в условиях жидкостного трения. Экономическая эффективность от использования электроэрозионных порошков обусловлена применением отходов и малоэнергоемкой технологии для их производства.

Список литературы

1. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Инновационное машиностроение, 2016. 359 с.
2. Петриченко В. К. Антифрикционные материалы и подшипники скольжения: справочник. М.: Машгиз, 1954. 383 с.
3. Ageev E. V., Pereverzev A. S. X-ray diffraction analysis of products sintered from isostatically pressed leaded bronze powders // MATEC Web of Conferences 298. 2019. Vol. 298. P. 00037.
4. Ageev E. V., Pereverzev A. S., Khardikov S. V. A study of porosity of products sintered from BrS30 alloy electro-erosion powders // Materials Science Forum. 2020. Vol. 989. P. 187–191.
5. Numerical optimization of the charge production process by electrodispersion of T5K10 alloy waste / E. V. Ageev, E. V. Ageeva, A. E. Gvozdev, A. A. Kalinin // Chebyshevskii sbornik. 2022. Vol. 23, no. 1. P. 183–195.
6. Патент 2449859 Рос. Федерация, МПК В 22 F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.
7. Ageev E. V., Pereverzev A. S. Microstructure and phase composition of electroerosion materials based on bronze used for the application of metallization and galvanic coatings // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. Vol. 14, no. 6. P. 1286–1288.
8. 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.

9. 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.

10. 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.

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

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

13. Изучение строения и свойств твердосплавных электроэрозионных порошков, используемых для восстановления и упрочнения деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. А. Давыдов, С. А. Бондарев, Е. П. Новиков, А. Ю. Молодкин // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2013. № 2. С. 69–72.

14. Байрамов Р. К. Получение высокодисперсных порошков металлов и их соединений электроискровым диспергированием металлов: монография. М: Изд. дом МИСиС, 2012. 80 с.

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. Артамонов Б. А., Круглов А. И., Стебаев Л. И. Генераторы импульсов для электроэрозионной обработки. М.: Машиностроение, 1976. 124 с.

17. 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, ч. 2. С. 238–240.

18. Рентгеноспектральный микроанализ нихромового порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина / Е. В. Агеев, А. А. Горохов, А. Ю. Алтухов, А. В. Щербаков, С. В. Хардилов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 1 (64). С. 26–31.

19. Пикалов С. В., Агеев Е. В., Агеева А. Е. Разработка и исследование высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава Р6М5 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 4. С. 53–67.

20. Триботехнические свойства пластичных смазочных композиционных материалов с наполнителями из дисперсных частиц меди и цинка / В. В. Медведева, А. Д. Бреки, Н. А. Крылов, С. Е. Александров, А. Е. Гвоздев, Н. Е. Стариков, Н. Н. Сергеев, Е. В. Агеев, А. Н. Сергеев, Д. В. Малий, Д. А. Провоторов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 2 (65). С. 109–119.

References

1. Osintsev O. E., Fedorov V. N. *Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki* [Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands]. 2th ed., reprint. and additional. Moscow, Innovatsionnoe mashinostroenie Publ., 2016. 359 p.
2. Petrichenko V. K. *Antifriktsionnye materialy i podshipniki skol'zheniya* [Antifriction materials and sliding bearings]. Moscow, Mashgiz Publ., 1954. 383 p.
3. Ageev E. V., Pereverzev A. S. X-ray diffraction analysis of products sintered from isostatically pressed leaded bronze powders. *MATEC Web of Conferences* 298, 2019, vol. 298, pp. 00037.
4. Ageev E. V., Pereverzev A. S., Khardikov S. V. A study of porosity of products sintered from BrS30 alloy electro-erosion powders. *Materials Science Forum*, 2020, vol. 989, pp. 187–191.
5. Ageev E. V., Ageeva E. V., Gvozdev A. E., Kalinin A. A. Numerical optimization of the charge production process by electrodispersion of T5K10 alloy waste. *Chebyshevskii sbornik*, 2022, vol. 23, no. 1, pp. 183–195.
6. Ageev E. V. *Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodnykh materialov* [Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2012.
7. Ageev E. V., Pereverzev A. S. Microstructure and phase composition of electroerosion materials based on bronze used for the application of metallization and galvanic coatings. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2020, vol. 14, no. 6, pp. 1286–1288.
8. 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.
9. 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 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.
10. 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.
11. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. *Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdospлавnykh elektroerozionnykh poroshkov* [Conducting X-ray spectral microanalysis of carbide electroerosion powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.
12. Ageev E. V., Gadlov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. *Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki* [Powders obtained by electroerosive dispersion of

solid alloy waste - a promising material for the restoration of parts of automotive equipment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 1, pt. 1 (40), pp. 182–189.

13. Ageev E. V., Ageeva E. V., Davydov A. A., Bondarev S. A., Novikov E. P., Molodkin A. Yu. Izuchenie stroeniya i svoistv tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov, ispol'zuemykh dlya vosstanovleniya i uprochneniya detalei avtotraktornoi tekhniki [The study of the structure and properties of carbide electroerosion powders used for the restoration and hardening of parts of automotive equipment]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2013, no. 2, pp. 69–72.

14. Bayramov P. K. Poluchenie vysokodispersnykh poroshkov metallov i ikh soedinenii elektroiskrovym dispergirovaniiem metallov [Obtaining highly dispersed powders of metals and their compounds by electric spark dispersion of metals]. Moscow, MISIS Publ., 2012. 80 p.

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. Artamonov B. A., Kruglov A. I., Stebaev L. I. Generatory impul'sov dlya elektroerozionnoi obrabotki [Pulse generators for electroerosion treatment]. Moscow, Ma-shinostroenie Publ., 1976. 124 p.

17. 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 the electroerosion dispersion of solid alloy waste]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk = Izvestiya Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2009, vol. 11, no. 5–2, pp. 238–240.

18. Ageev E. V., Gorokhov A. A., Altukhov A. Yu., Shcherbakov A. V., Hardikov S. V. Rentgenospektral'nyi mikroanaliz nikhromovogo poroshka, poluchennogo metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya v srede kerosina [X-ray spectral microanalysis of nichrome powder obtained by the method of electroerosive dispersion in kerosene medium]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 1 (64), pp. 26–31.

19. Pikalov S. V., Ageev E. V., Ageeva A. E. Razrabotka i issledovanie vysokoprochnykh bystrorezhushchikh staley na osnove dispergirovannykh elektroeroziei chastits splava R6M5 [Development and research of high-strength high-speed steels based on particles of alloy P6M5 dispersed by electroerosion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2020, vol. 11, no. 4, pp. 53–67.

20. Medvedeva V. V., Breki A. D., Krylov N. A., Alexandrov S. E., Gvozdev A. E., Stariakov N. E., Sergeev N. N., Ageev E. V., Sergeev A. N., Maliy D. V., Provotorov D. A. Tribotekhnicheskie svoistva plastichnykh smazochnykh kompozitsionnykh materialov s napolnitelyami iz dispersnykh chastits medi i tsinka [Tribotechnical properties of plastic lubricating composite materials with fillers from dispersed particles of copper and zinc]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 2 (65), pp. 109–119.

Информация об авторах / Information about the Authors

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, Dr. of Sci. (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

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

Anton S. Pereverzev, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Technology of Materials and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: chaser-93@yandex.ru

Емельянов Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры дизайна и индустрии моды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Viktor M. Yemelyanov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Scientific Officer at the Department of Design and Fashion Industry, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Серебровский Вадим Васильевич, 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, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Software Engineering, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-20-42>

Влияние состава порошковой шихты на структуру и свойства твердого сплава T15K6

А. М. Алимжанова¹, Ж. В. Еремеева² ✉, А. В. Ножкина², В. В. Левина²,
Н. М. Ниткин³, В. Л. Орлов³

¹ Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
ул. Жандосова, д. 67, г. Алматы 050036, Республика Казахстан

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский пр-т, д. 4, г. Москва 119049, Российская Федерация

³ Московский политехнический университет
ул. Большая Семёновская, д. 38, г. Москва 107023, Российская Федерация

✉ e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Резюме

Цель исследования – определить влияние наноразмерных добавок на структуру и свойства твердого сплава T15K6.

Методы. Данные исследования проводились на электронном микроскопе марки S-3400N. Изучены механические и физические свойства и структура твердого сплава системы WC-TiC-Co на примере T15K6 при введении в исходную шихту наноразмерного порошка вольфрама и наноразмерного порошка карбида вольфрама с осажденным на нем кобальтом на оптическом и электронном микроскопе. Проведен рентгеноспектральный анализ полученных образцов твердого сплава марки T15K6 на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.

Результаты. Исследован твердый сплав системы WC-TiC-Co при введении в исходную шихту наноразмерного порошка вольфрама, а также при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажденным на его поверхности кобальтом. В работе было проведено изучение используемых порошков вольфрама, нановольфрама, кобальта, карбида титана, карбида вольфрама, нанопорошка карбида вольфрама, а также проводилось изучение микроструктуры полученных твердых сплавов. Показано, что коэрцитивная сила сплава T15K6 зависит от размера участков кобальтовой фазы в сплаве, измерение ее величины позволяет судить о размере карбидных зерен. Для повышения прочностных свойств твердых сплавов системы WC-TiC-Co рекомендуется введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом.

Заключение. Для повышения прочностных свойств твердых сплавов системы WC-TiC-Co рекомендуется введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом. Введение в состав порошковой шихты твердого сплава T15K6 данных добавок ведет к увеличению предела прочности на изгиб на 15%. Введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом позволяет получать мелкозернистую структуру с размером зерен не более 4–6 мкм.

Ключевые слова: твердый сплав; наноразмерный порошок; вольфрам; карбид вольфрама; прессование; спекание; твердость; коэрцитивная сила.

Финансирование: Работа проведена в рамках программно-целевого финансирования НТП «Создание новых композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами на основе редких и редкоземельных элементов» Комитета индустриального развития Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан.

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

Для цитирования: Влияние состава порошковой шихты на структуру и свойства твердого сплава Т15К6 / А. М. Алимжанова, Ж. В. Еремеева, А. В. Ножкина, В. В. Левина, Н. М. Ниткин, В. Л. Орлов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 20–42. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-20-42>.

Поступила в редакцию 29.03.2023

Подписана в печать 24.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Influence of Powder Charge Composition on the Structure and Properties of T15K6 Hard Alloy

Aliya M. Alimzhanova¹, Zhanna V. Eremeeva² ✉, Alla V. Nozhkina²,
Vera V. Levina², Nikolay M. Nitkin³, Vadim L. Orlov³

¹ National Center for Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan
67 Zhandosov Str., Almaty 050036, Republic of Kazakhstan

² National Research Technological University MISiS
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

³ Moscow Polytechnic University
38 Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow 107023, Russian Federation

✉ e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Abstract

The purpose of the study is to determine the effect of nanosized additives on the structure and properties of the T15K6 hard alloy.

Methods. These studies were carried out using an S-3400N electron microscope. The mechanical and physical properties of the structure of a hard alloy of the WC-TiC-Co system were studied using the example of T15K6 when nanosized tungsten powder and nanosized tungsten carbide powder with cobalt deposited on it were introduced into the initial charge using an optical and electron microscope; An X-ray spectrum analysis of the obtained samples of the T15K6 hard alloy was carried out on a DRON-4 X-ray diffractometer.

Results. A hard alloy of the WC-TiC-Co system was studied with the introduction of nanosized tungsten powder into the initial charge, as well as with the introduction of nanosized tungsten carbide with cobalt deposited on its surface. In the work, the used powders of tungsten, nano-tungsten, cobalt, titanium carbide, tungsten carbide, nano-powder of tungsten carbide were studied, and the microstructure of the obtained hard alloys was also studied. It is shown that the coercive force of the T15K6 alloy depends on the size of the cobalt phase regions in the alloy; measuring its value makes it possible to judge the size of carbide grains. To improve the strength properties of hard alloys of the WC-TiC-Co system, it is recommended to introduce nanosized WC additives or WC nanopowder with deposited cobalt.

Conclusion. To improve the strength properties of hard alloys of the WC-TiC-Co system, it is recommended to introduce nanosized WC additives or WC nanopowder with deposited cobalt. The introduction of these additives into the composition of the powder charge of the T15K6 hard alloy leads to an increase in the ultimate bending strength by 15%. The introduction of nanosized WC additives or WC nanopowder with deposited cobalt makes it possible to obtain a fine-grained structure with a grain size of no more than 4–6 μm .

Keywords: hard alloy; nanopowder; tungsten; tungsten carbide; pressing; sintering; hardness; coercive force.

Funding: The work was carried out within the framework of program-targeted financing of the Scientific and Technical Proceedings Program "Creation of new composite materials with high performance properties based on rare and rare earth elements" of the Industrial Development Committee of the Ministry of Industry and Infrastructure Development of the Republic of Kazakhstan.

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

For citation: Alimzhanova A. M., Ereemeeva Zh. V., Nozhkina A. V., Levina V. V., Nitkin N. M., Orlov V. L. Influence of Powder Charge Composition on the Structure and Properties of T15K6 Hard Alloy. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 20–42. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-20-42>

Received 29.03.2023

Accepted 24.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Развитие инструментального производства при внедрении прогрессивных технологий и инструментов, а также результатов научных разработок по данной тематике ведет к применению новых исходных порошков и материалов [1–6].

Улучшение эксплуатационных свойств твердых сплавов приобретает особое значение для современной машиностроительной, горнодобывающей и ядерной промышленности [4–8]. Они применяются как режущий инструмент, буровой и штамповый инструмент, для бесстружковой обработки, для службы при достаточно высокой температуре, агрессивных средах, атомной и космической технике, при работе с применением высоких давлений измерительного инструмента, в вакууме, электротехнике и др.

В настоящее время твердосплавный инструмент требует повышенного качества, что позволит в большинстве случаев улучшить эффективность и качество обработки резанием, практически не меняя стоимости оборудования, а также значительно повысить производительность труда [8–14].

Твердые сплавы системы WC–TiC–Co являются своеобразной заменой твердых сплавов системы WC–Co, но в то же время они обладают повышенной твердостью и наиболее часто применяются для чистового и получистового точения различных марок сталей. Перспективным направлением работы для этой группы твердых сплавов является повышение их прочности на трехточечный изгиб, а также уменьшение интенсивности их износа при обработке резанием [12–18].

Многочисленными исследователями как в России [16–24], так и за рубежом [23–28] даны описания различных технологических приемов с целью получения гомогенных твердых сплавов, в основном ведутся работы по установлению наиболее благоприятного фазового состава твердых сплавов [17] и наиболее рациональных технологических режимов их получения [15; 17; 22]. Многие исследователи подчеркивают, что наиболее отрицательное влияние на структуру и свойства оказывает наличие свободного углерода и наличие хрупкой η фазы, что приводит к заметному снижению механических и эксплуатационных свойств [27–30]. Многие исследователи стремятся создать твердые сплавы с заданной структурой [7; 10; 14; 20]. Также в последние годы имеют место работы по получению твердых сплавов с наноразмерными составляющими или же наноструктурированные твердые сплавы, также имеются исследования по получению иерархических структур в объеме твердых сплавов [5; 9; 12; 25].

Цель работы – определить влияние наноразмерных добавок на структуру и свойства твердого сплава T15K6.

Материалы и методы

В работе использовались:

1. Порошок карбида вольфрама ТУ 48-19-540-92, морфология которого представлена на рисунке 1; Порошок карбида вольфрама имел частицы 1–3 мкм.
2. Ультрадисперсный порошок карбида вольфрама; его морфология представлена на рисунке 2.

На поверхность карбида вольфрама микронного размера осаждены частички кобальта в количестве 2% от массы карбида вольфрама.

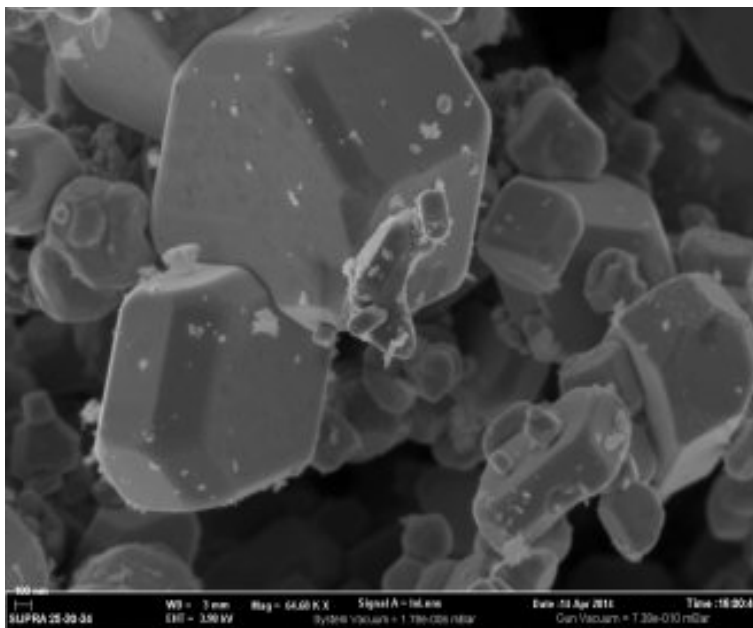


Рис. 1. Фотография частиц карбида вольфрама

Pict. 1. Photograph of tungsten carbide particles

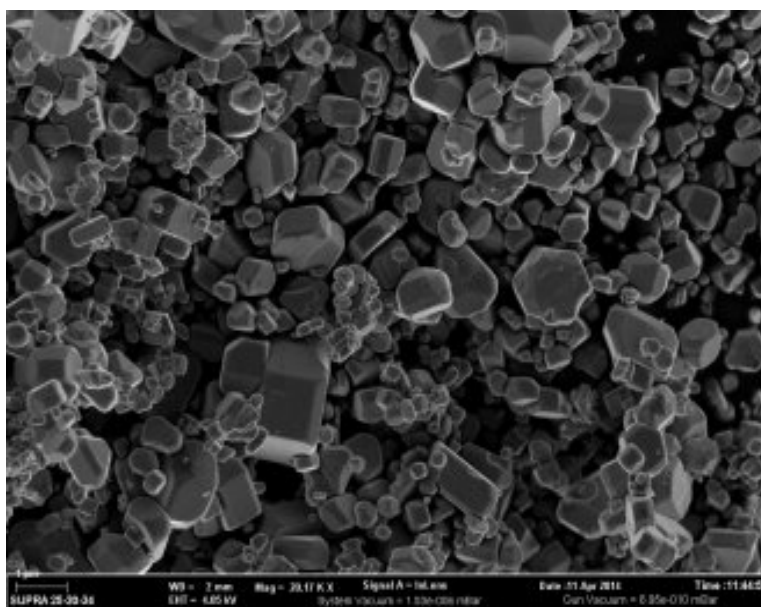


Рис. 2. Микрофотография частиц наноразмерного порошка карбида вольфрама с осажденным кобальтом

Fig. 2. Micrograph of particles of nanosized tungsten carbide powder with deposited cobalt

Свойства данного порошка представлены в таблице 1.

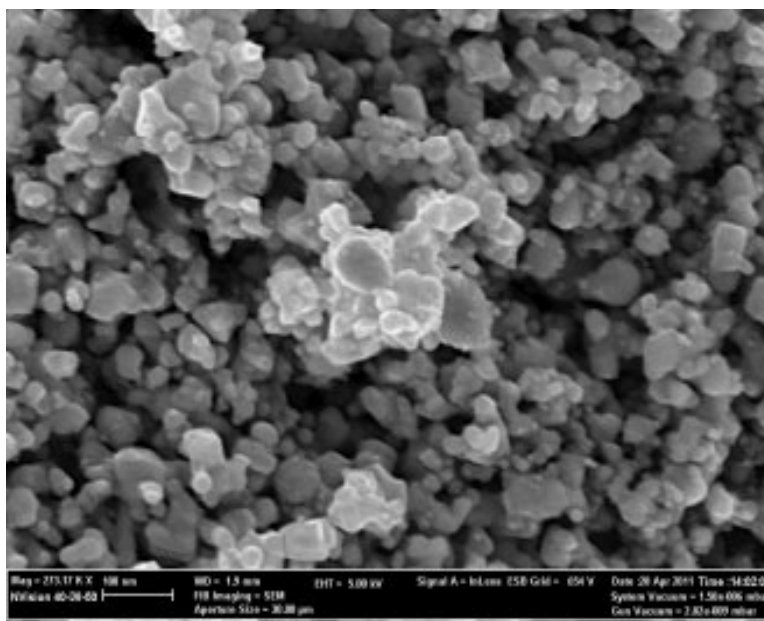
В работе также использовался карбид вольфрама высокой чистоты. Порошок полидисперсный. Функция распределения частиц по размерам близка к логарифми-

чески нормальной. $C(\text{общ}) = 6,21\%$, $C(\text{своб}) = 0,055\%$, $O(\text{кислород}) = 0,025\%$. Морфология частиц представлена на рисунке 3.

Свойства нанопорошка карбида вольфрама представлены в таблице 2.

Таблица 1. Свойства ультрадисперсного карбида вольфрама с осажденным порошком кобальта**Table 1.** Properties of ultrafine tungsten carbide with deposited cobalt powder

Показатель	Значение
Технология получения порошка	плазмохимический синтез
Средний размер частиц	300–500 нм
Удельная поверхность	1–1,5 м ² /г
Цвет	черный
Морфология частиц	гексагональная

**Рис. 3.** Микрофотография частиц наноразмерного порошка карбида вольфрама с осажденным кобальтом**Fig. 3.** Micrograph of particles of nanosized tungsten carbide powder with deposited cobalt**Таблица 2.** Свойства нанопорошка карбида вольфрама**Table 2.** Properties of tungsten carbide nanopowder

Показатель	Значение
Технология получения порошка	плазмохимический синтез
Средний размер частиц	350–80 нм
Удельная поверхность	4–8 м ² /г
Цвет	черный
Морфология частиц	гексагональная

3. Ультрадисперсный порошок карбида титана, полученный микроволновым способом, изображение его частиц представлено на рисунке 4.

4. Порошок кобальта электролитический ПК-1 по ТУ 1793-009-07622839-2008. Морфология порошка кобальта представлена на рисунке 5.

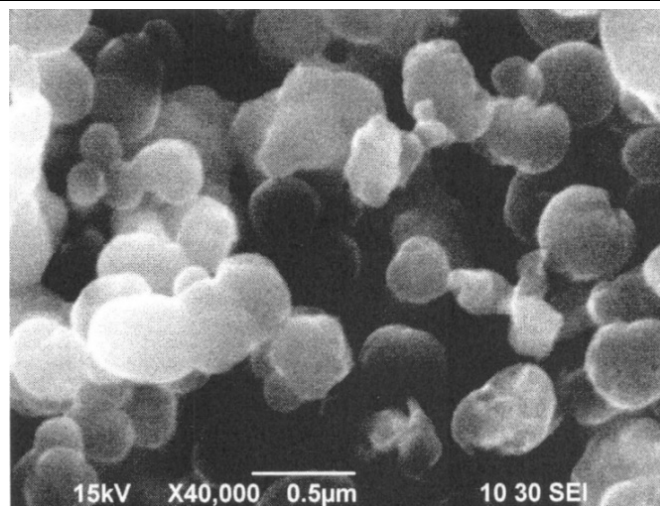


Рис. 4. Морфология частиц карбида титана

Fig. 4. Morphology of titanium carbide particles

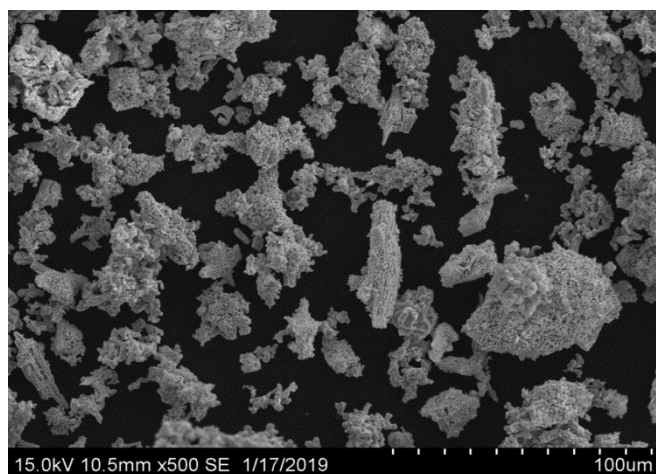


Рис. 5. Фотография частиц порошка кобальта

Fig. 5. Photograph of cobalt powder particles

Для смешивания порошковой шихты использовалась планетарно-центробежная мельница Активатор4М (г. Екатеринбург, Россия).

Прессование порошков проводили в стальной призматической пресс-форме размером 20×20 мм. Прессование осуществлялось по двухсторонней схеме приложения нагрузки. Давление формования составляло от 50–600 МПа с шагом 100 МПа. Прессование проводилось на гидравлическом прессе модели ТРА-80HS фирмы DORST (Германия). Высота прессовки составляла 5 мм.

Спекание проводилось при температуре 1500°C также в течение 120–180 минут в вакуумной печи модели ВСл-16-22-У производства фирмы «ВакЭТО» (Россия) в алундовых формах без засыпки, охлаждение заготовок производилось вместе с печью.

Был проведен контроль гранулометрического состава полученной твердосплавной смеси на приборе FRITTSCH ANALYSETTE 22 MicroTecplus (Германия).

Текучесть порошковой смеси измерялась по ГОСТ 20899–98. Насыпная плот-

ность измерялась по ГОСТ 19440–94. Общая пористость определялась по ГОСТ 18898–89. Определение уплотняемости проводили согласно ГОСТ 25280–90.

Испытания для определения предела прочности при трехточечном изгибе твердосплавных образцов проводили согласно ГОСТ 14019–80. Твердость образцов определялась по методу Виккерса согласно ГОСТ 2999–75.

В работе было проведено изучение используемых порошков вольфрама, нановольфрама, кобальта, карбида титана, карбида вольфрама, нанопорошка карбида вольфрама, а также проводилось изучение микроструктуры полученных твердых сплавов. Данные исследования проводились на электронном микроскопе марки S-3400N фирмы Hitachi High – Technologies Corporation (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Коэрцитивная сила образцов измерялась на приборе Koerzimat Förster 1.097 HCJ (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326. Чтобы определить коэрцитивную силу НС, образец намагничивают

в течение приблизительно 10 с в магнитной катушке до полного насыщения. Затем создается обратное магнитное поле, уменьшающее намагниченность образца до нуля. Коэрцитивная сила НС определяется как сила размагничивания, необходимая для размагничивания образца. Магнитное насыщение измерялось на приборе Setaram D6025 (Франция) в соответствии со стандартом DIN EN 60404-14. Удельная намагниченность насыщения σ_s представляет собой максимум магнитного момента образца, деленного на массу образца.

Результаты и их обсуждение

В работе для приготовления порошковых двухкарбидных твердосплавных смесей была использована планетарная центробежная мельница Активатор 4М.

В работе был осуществлен контроль гранулометрического состава полученных твердосплавных смесей: стандартной твердосплавной смеси и смесей с использованием ультрадисперсных порошков.

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 6–8.

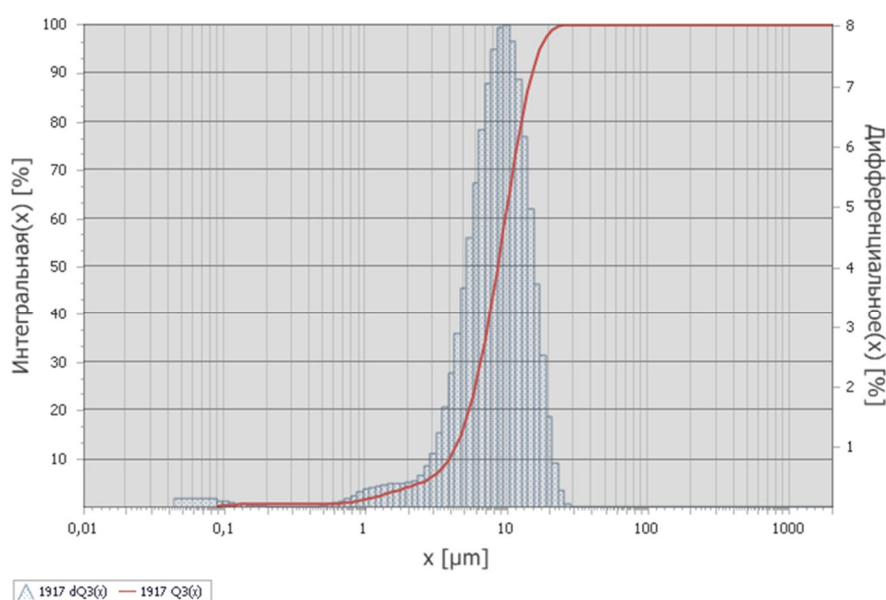


Рис. 6. Гранулометрический состав твердосплавной смеси T15K6

Fig. 6. Granulometric composition of the T15K6 carbide mixture

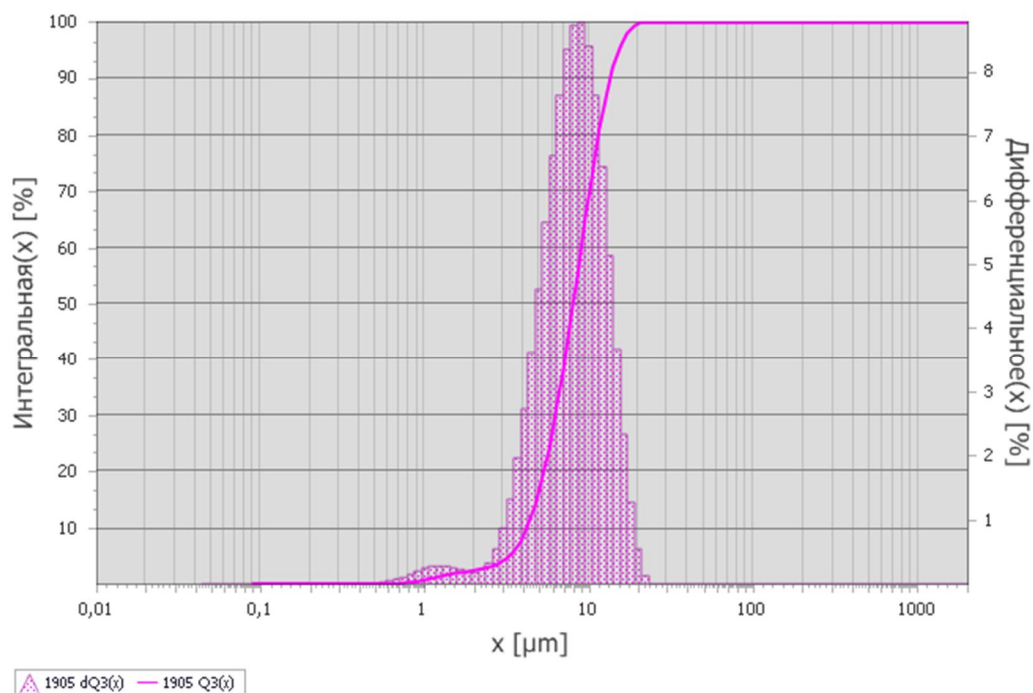


Рис. 7. Гранулометрический состав твердосплавной смеси группы T15K6 при использовании ультрадисперсного порошка карбида вольфрама

Fig. 7. Granulometric composition of the hard alloy mixture of the T15K6 group when using ultrafine powder of tungsten carbide

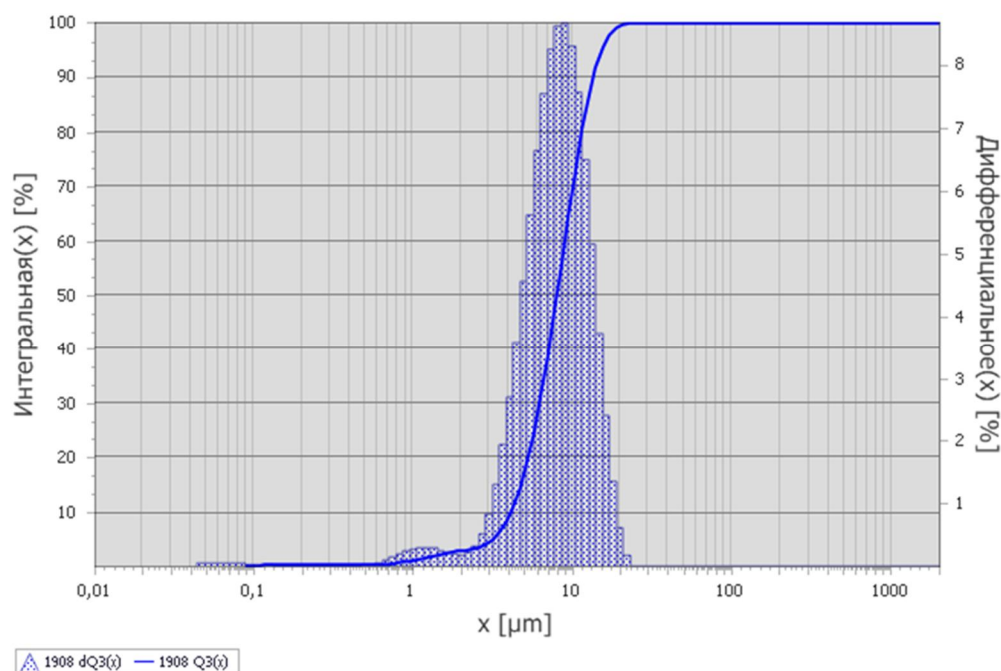


Рис. 8. Гранулометрический состав твердосплавной смеси группы T15K6 с использованием ультрадисперсного карбида вольфрама и осажденным на нем кобальтом

Fig. 8. Granulometric composition of the hard alloy mixture of the T15K6 group using ultrafine tungsten carbide and cobalt deposited on it

Технические требования на титано-вольфрамовый карбид представлены в таблице 3.

Морфология смеси и химический состав WC–TiC–Co представлена на рисунках 9–12 и в таблицах 4 и 5.

Таблица 3. Технические требования на титано-вольфрамовый карбид

Table 3. Technical requirements for titanium-tungsten carbide

Содержание	Значение
Углерод общий, %, не менее	9,3
Углерод свободный, %, не более	0,3
Титан, %, в пределах	22–24
Насыпная плотность, г/см ³	3,6–4
Текучесть	не течет

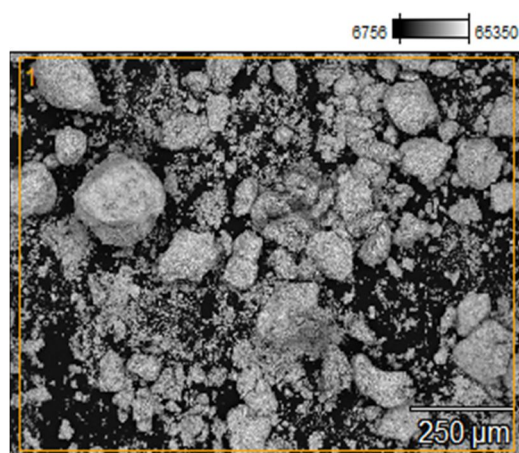


Рис. 9. Фотография с электронного микроскопа твердосплавной шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка карбида вольфрама в количестве 1 мас. %

Fig. 9. Electron microscope photograph of WC–TiC–Co carbide charge with the introduction of 1 wt% tungsten carbide nanosize powder

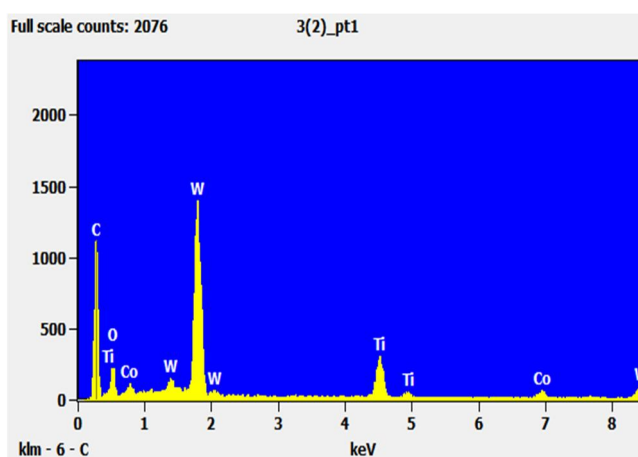


Рис. 10. Химический анализ шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка карбида вольфрама в количестве 1 мас. %

Fig. 10. Chemical analysis of WC–TiC–Co charge with the introduction of nanosized tungsten carbide powder in an amount of 1 wt. %

Таблица 4. Элементный состав шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка карбида вольфрама в количестве 1 мас. %**Table 4.** Elemental composition of WC–TiC–Co charge with the introduction of nanosized tungsten carbide powder in an amount of 1 wt. %

Элемент	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
Весовой %	43,4	34,7	14,7	6,9

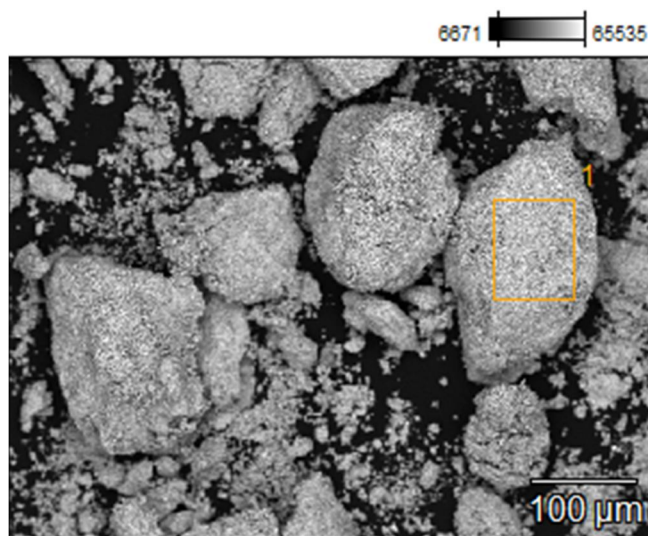
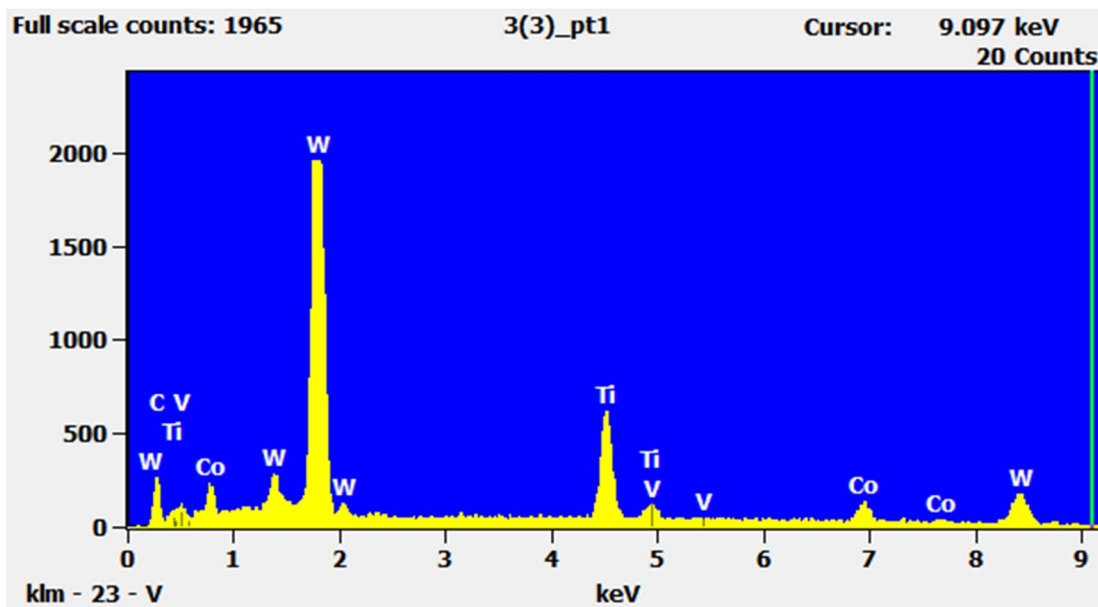
**Рис. 11.** Фотография с электронного микроскопа твердосплавной шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка вольфрама в количестве 3 мас. %**Fig. 11.** Electron microscope photograph of WC–TiC–Co carbide charge with the introduction of 3 wt. % tungsten nanosize powder**Рис. 12.** Химический анализ шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка вольфрама в количестве 3 мас. %**Fig. 12.** Chemical analysis of WC–TiC–Co charge with the introduction of 3 wt. % tungsten nanopowder

Таблица 5. Элементный состав шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка вольфрама в количестве 3 мас. %

Table 5. Elemental composition of WC–TiC–Co charge with the introduction of 3 wt. % tungsten nanopowder

Элемент	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
Весовой %	13,5	60,2	18,5	7,7

Формование твердого сплава системы (Ti,W)C – Co

Для прессования двухкарбидных твердых сплавов была использована двухсторонняя схема прессования, т. к. при использовании классической односторонней схемы практически невозможно получить формовку с одинаковой равномерной плотностью.

Для прессования двухкарбидных твердых сплавов были выбраны давления формования 10, 20, 30, 40, 50, 60 МПа. В работах В. С. Панова [25; 28; 29], Г. С. Креймера [31] указывалось, что при формовании твердого сплава T15K6 варьирование давлением прессования не ска-

зывалось на плотности и свойствах спеченного твердого сплава. Также отмечается, что относительная плотность стандартных твердых сплавов после операции формования при одностороннем прессовании не превышает 60%, при двухстороннем прессовании – 70%, поэтому плотность заготовки, полученной на этапе формования, не очень сильно влияет на механические и эксплуатационные свойства изделия.

Формование твердосплавных смесей проводилось на гидравлических прессах при давлении прессования от 50 до 600 МПа. На рисунке 13 представлено влияние давления формования на плотность прессовок системы WC–TiC–Co.

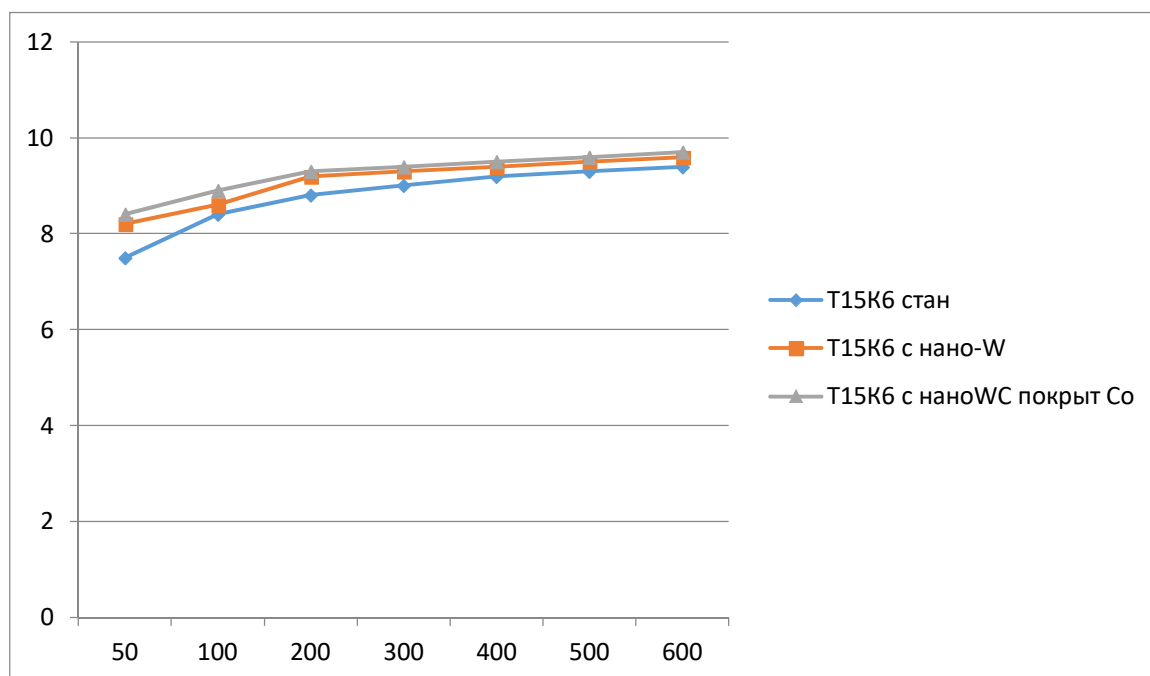


Рис. 13. Влияние давления прессования и вида шихты на плотность прессовок WC–TiC–Co

Fig. 13. Influence of pressing pressure and type of charge on the density of compacts WC–TiC–Co

Консолидация твердых сплавов является самой важной операцией в данной технологии. В процессе консолидации высокопористая заготовка, полученная на операции формования, превращается в практически беспористую, с остаточной пористостью 0,1–0,2%. Необходимо, чтобы после проведения спекания данная заготовка отвечала всем требуемым характеристикам.

При исследовании структуры твердого сплава Т15К6 с использованием ультрадисперсного карбида вольфрама и осажденным на нем кобальтом после проведения процесса консолидации наблюдаются округлые частицы WC. Такую округлую форму они приобретают из-за наличия жидкой фазы. Для этой системы характерна малая анизотропия и неполная смачиваемость.

При этом в процессе консолидации одновременно с перегруппировкой и изменением формы идет рост частиц карбида. Механизм роста карбида во многом зависит от степени кристаллографической анизотропии поверхностной энергии σ_k и величины отношения σ_k/σ_c , определяющейся смачиваемостью данного твердого сплава. При данной жидкофазной консолидации имеют место быть два механизма роста частиц карбида. Первый механизм – перекристаллизация через жидкую фазу, второй – коалесценция.

Коалесценция представляет собой срастание группы частиц карбида путем исчезновения внутренних границ между ними. Этот механизм не требует переноса вещества через жидкую фазу и осуществляется за счет диффузии твердых частиц принципиально так же, как и при твердофазном спекании.

Основной движущей силой жидкофазной консолидации будет минимизация

поверхностной энергии, причем структура твердого сплава, полученная в результате консолидации, будет обусловлена анизотропией энергии межфазных границ системы. Также в результате кристаллографической анизотропии границ WC–TiC–Co имеет место преобладание роста частиц твердой фазы и их скругление, если же имеет место высокая анизотропия, то эффективным способом минимизации поверхностной энергии системы является формирование их габитусной огранки, а это сказывается на изменении скорости роста частиц твердой фазы (ТФ), заполнения пор и перераспределения связи.

Спекание твердых сплавов системы WC–TiC–Co проводили в печах СТН 1,6 в атмосфере водорода. Температура спекания двухкарбидного твердого сплава составляла 1600°C, время спекания варьировали от 120 до 180 мин.

На рисунке 14 представлена структура Т15К6. Данный образец получен из шихты с введенным наноразмерным карбидом вольфрама с осажденным кобальтом. Полученный образец, как видно из рисунка 14, характеризуется мелким зерном. Из представленной фотографии видно, что размер зерен WC не превышает 4 мкм, размер зерен TiC – от 1 до 3 мкм. Структура мелкозернистого твердого сплава Т15К6 равномерная.

На рисунке 15 представлена структура стандартного твердого сплава Т15К6. Видно, что размер зерен WC составляет от 5 до 15 мкм, размер зерен TiC – от 3 до 8 мкм.

На рисунке 16 представлена структура сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама.

Химический состав отдельных фаз представлен на рисунках 17–20 и в таблицах 6 и 7.

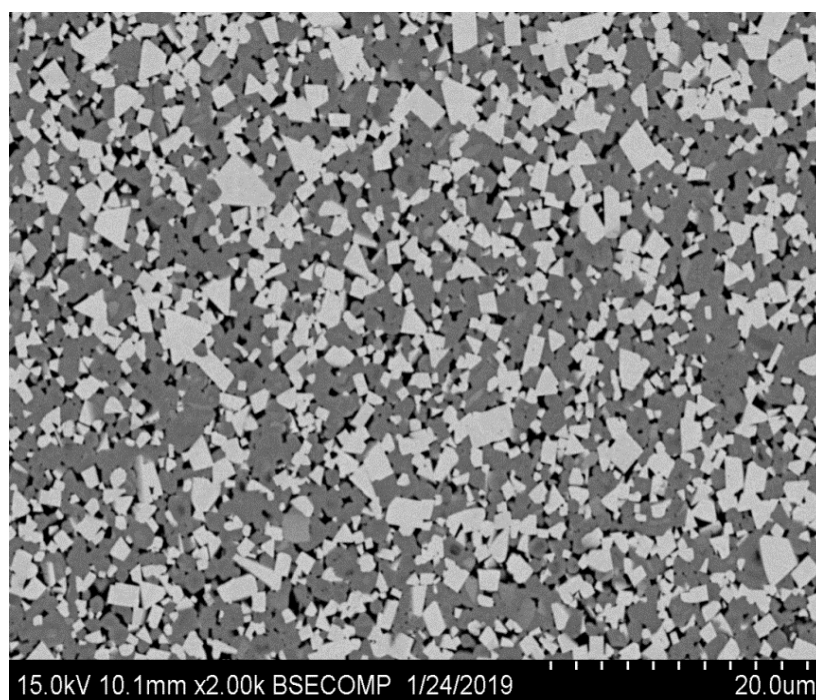


Рис. 14. Структура мелкозернистого сплава Т15К6 при введении в шихту наноразмерного карбида вольфрама с осажденным кобальтом

Fig.14. The structure of the fine-grained alloy T15K6, with the introduction of nanosized tungsten carbide with deposited cobalt into the charge

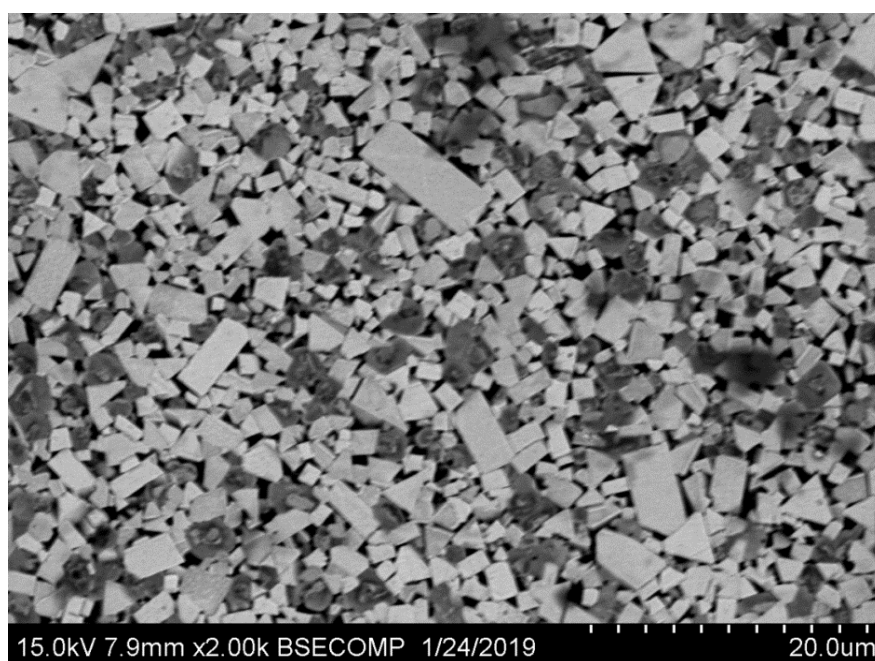


Рис. 15. Структура крупнозернистого сплава Т15К6

Fig. 15. The structure of the coarse-grained alloy T15K6

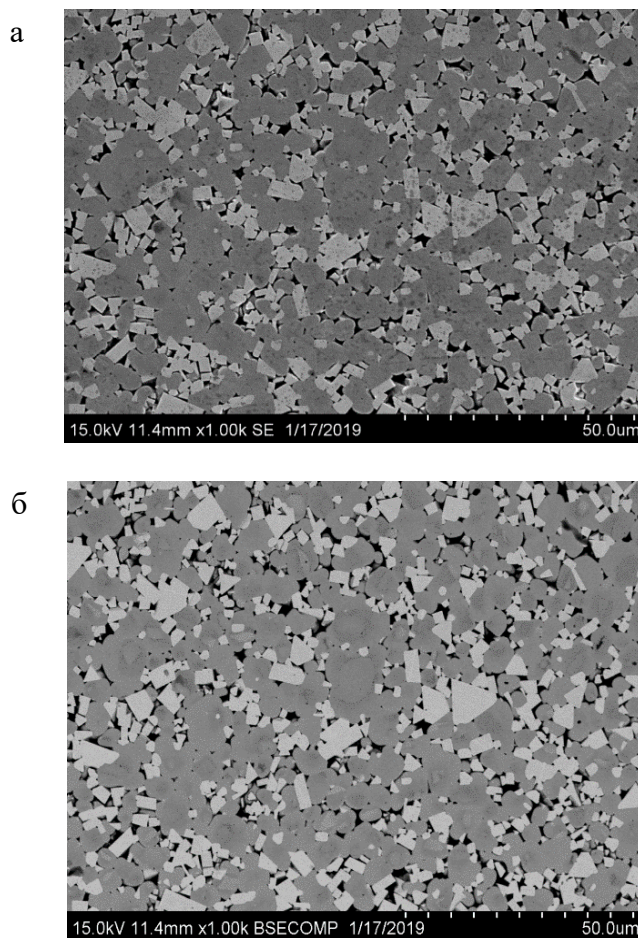


Рис. 16. Структура сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама

Fig. 16. The structure of the T15K6 alloy with nanosized tungsten carbide powder

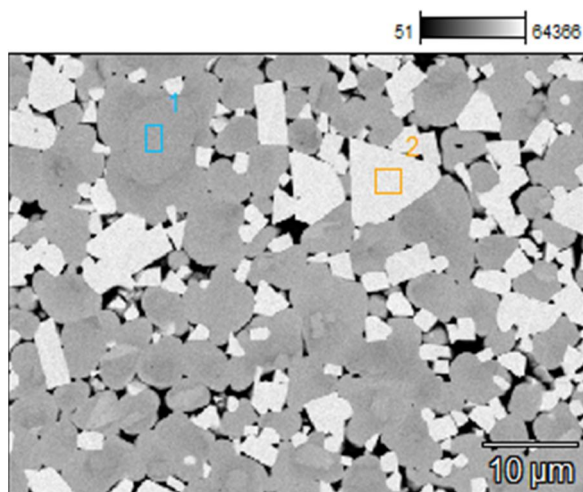
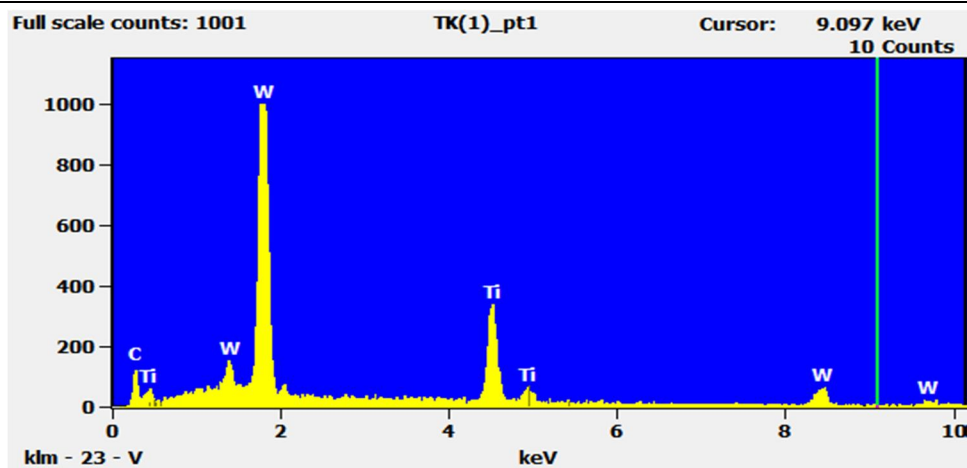
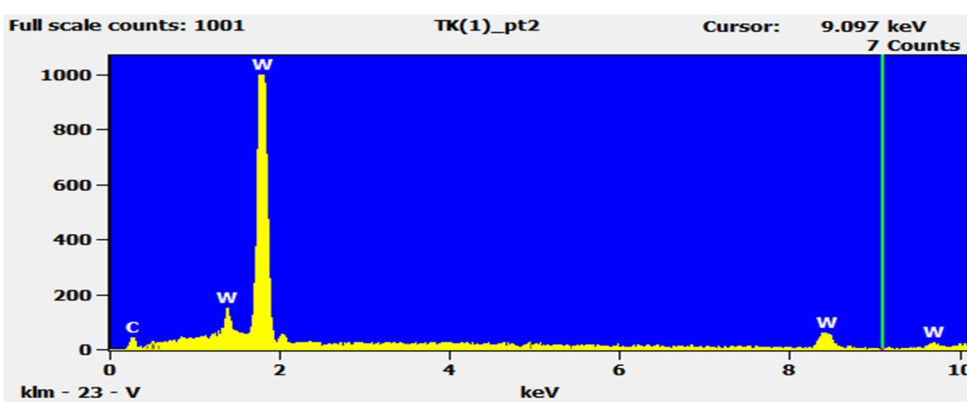


Рис. 17. Структура сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама с отдельными фазами, с которых проводился анализ химического состава

Fig. 17. The structure of the alloy T15K6 with separate phases, from which the analysis of the chemical composition was carried out



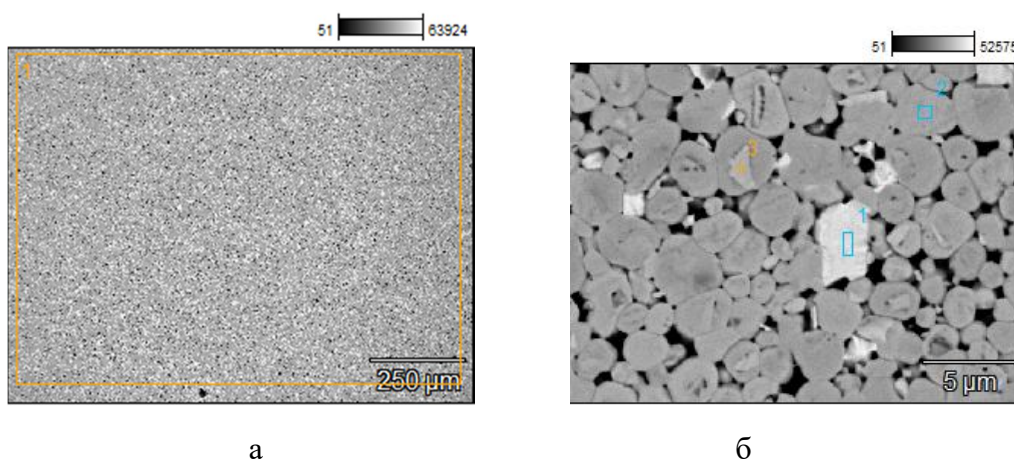
а



б

Рис. 18. Элементный состав сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама: а – в области 1; б – в области 2

Fig. 18. Elemental composition of the alloy Т15К6: а – in area 1; б – in area 2



а

б

Рис. 19. Структура сплава Т15К6 при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажденным кобальтом (а) и зоны, с которых проводился элементный анализ при разном увеличении (б)

Fig. 19. Structure of Т15К6 alloy when introducing nanosized tungsten carbide with deposited cobalt (а) and zones from which elemental analysis was performed at different magnifications (б)

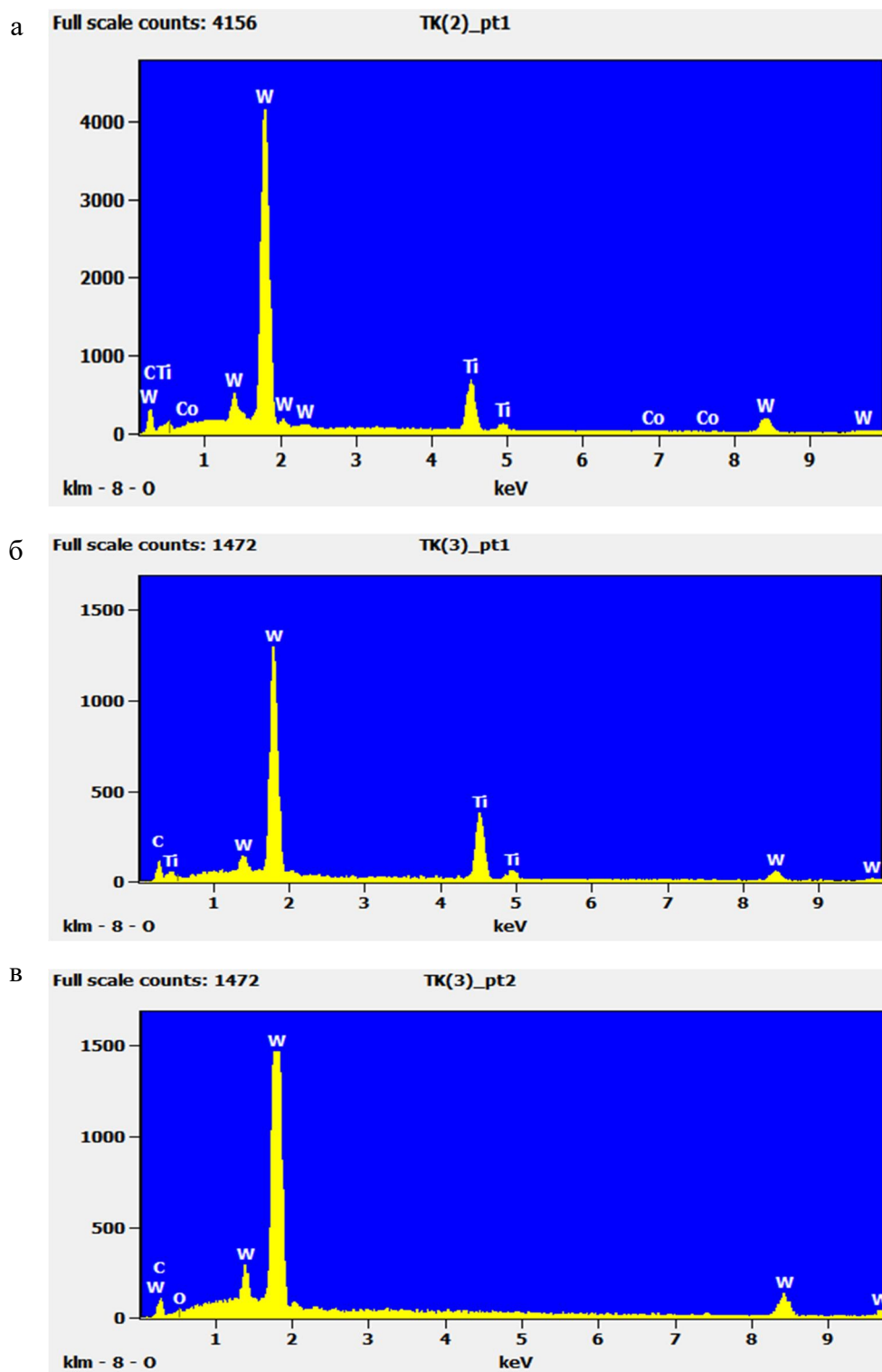


Рис. 20. Элементный анализ сплава Т15К6 при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажженным кобальтом и зоны, с которых проводился элементный анализ:
а – общий анализ; б – с зоны 1; в – с зоны 2

Fig. 20. Elemental analysis of T15K6 alloy when introducing nanosized tungsten carbide with deposited cobalt and zones from which elemental analysis was performed:
а – general analysis; б – from zone 1; в – from zone 2

Таблица 6. Элементный состав сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама в участках 1 и 2, вес. %**Table 6.** Elemental composition of T15K6 alloy with nanosized tungsten carbide powder in sections 1 and 2, wt. %

Участок	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
1	12,6	63,0	20,4	4,0
2	55,2	13,4	25,4	6

Таблица 7. Элементный состав сплава Т15К6 при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажденным кобальтом и зоны, с которых проводился элементный анализ с зоны 1 и с зоны 2, вес. %**Table 7.** Elemental composition of T15K6 alloy when introducing nanosized tungsten carbide with deposited cobalt and zones from which elemental analysis was performed from zone 1 and zone 2, wt. %

Участок	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
1	11,7	63,9	20,4	4,0
2	13,8	65,7	15,5	5

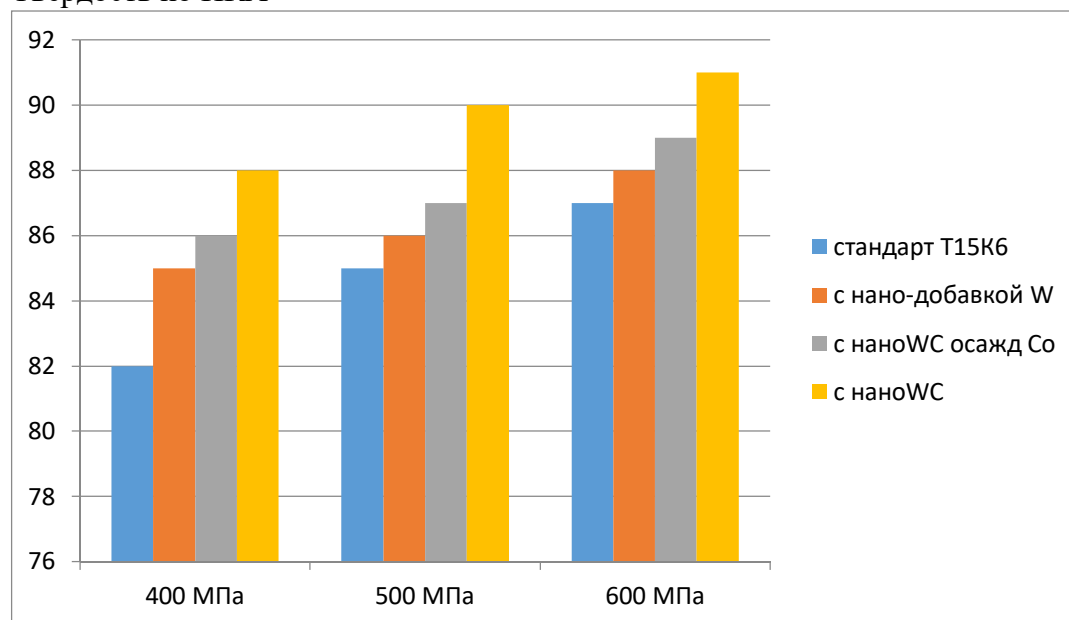
Механические свойства твердого сплава Т15К6 при введении в шихту наноразмерных порошков.

В работе были проведены исследования твердых сплавов Т15К6: крупнозернистого, с введением в исходную шихту нанопорошка W, с введением в исходную шихту нанопорошка WC, а также при вве-

дении в исходную шихту нанопорошковой смеси WC-Co.

Были исследованы свойства различных твердых сплавов системы WC-TiC-Co на основе Т15К6, такие как твердость по Бринеллю шкала А, предел прочности при изгибе. Результаты этих исследований представлены на рисунках 21–22.

Твердость по HRA

**Рис. 21.** Твердость (HRA) твердых сплавов системы WC-TiC-Co в зависимости от давления формования**Fig. 21.** Hardness (HRA) of hard alloys of the W -TiC-Co system depending on the molding pressure

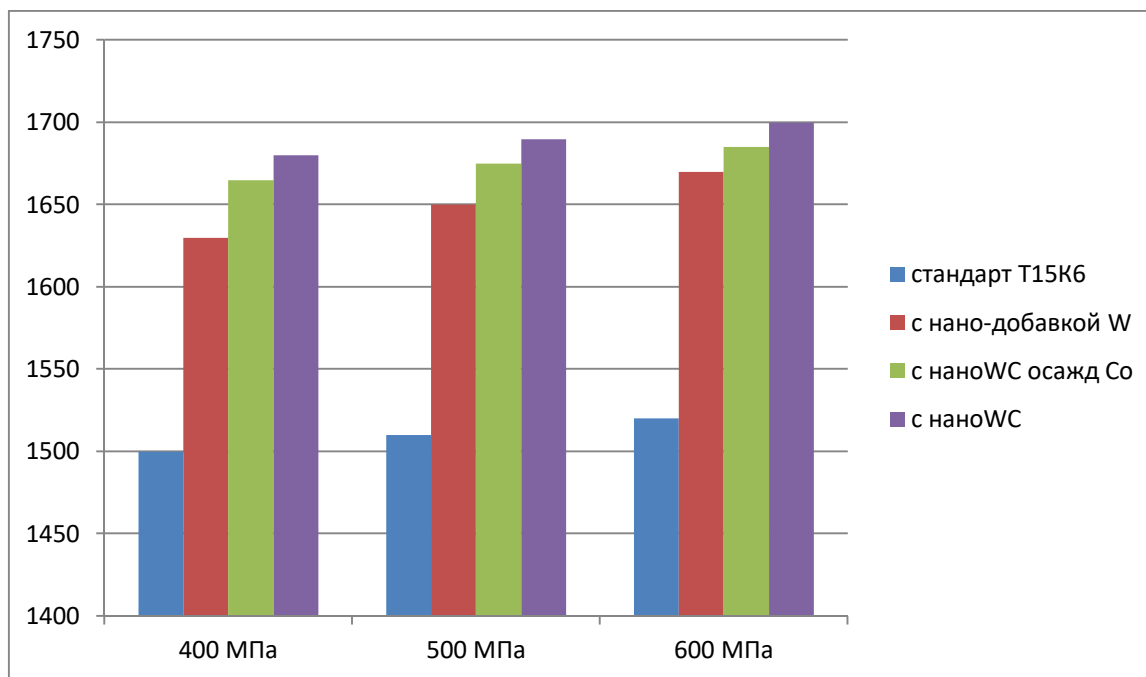


Рис. 22. Предел прочности на изгиб твердых сплавов системы WC–TiC–Co

Fig. 22. Bending strength of hard alloys of the WC–TiC–Co system

Из приведенных на рисунке 22 данных видно, что твердый сплав Т15К6 с нанодобавками имеет более высокие показания твердости по HRA, чем стандартный сплав Т15К6.

На универсальной испытательной машине была исследована прочность твердых сплавов Т15К6 на изгиб. Результаты испытаний представлены на рисунке 22.

Как видно из результатов исследований по определению предела прочности на изгиб, максимальная прочность также наблюдается у мелкозернистых твердых сплавов и соответствует 1670–1690 МПа.

В таблице 8 приведены основные характеристики полученных твердых сплавов.

Таблица 8. Основные характеристики полученных твердых сплавов

Table 8. The main characteristics of the obtained hard alloys

Твердый сплав	Предел прочности при изгибе, МПа	Коэрцитивная сила, Э	Плотность, г/см ³	Твердость HRA
Стандартный Т15К6	1520±30	190	14,7	87,0±0,8
Т15К6 с введенным в шихту нанопорошком вольфрама	1670±10	193	14,7	87,9±0,3
Т15К6 с введенным в шихту нанопорошком карбида вольфрама	1690±10	197	14,8	90,1±0,2
Т15К6 с введенным в шихту нанопорошком карбида вольфрама, покрытым кобальтом	1680±10	195	14,8	88,0±0,2

Выводы

1. Для повышения прочностных свойств твердых сплавов системы WC–TiC–Co рекомендуется введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом. Введение в состав порошковой шихты твердого сплава T15K6 данных добавок ведет

к увеличению предела прочности на изгиб на 15%.

2. Введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом позволяет получать мелкозернистую структуру с размером зерен не более 4–6 мкм.

Список литературы

1. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. М.: Руда и металлы, 2005. 413 с.
2. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: АКАДЕМА, 2005. 178 с.
3. Park Y. J., Hwang N. M., Yoon D. Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix // Metallurgical and Materials Transactions A. 1996. Vol. 27, is. 9. P. 2809–2819.
4. Patent Germany DE 198.52.459 A1 PCT WO 00/29325.25, CO1B 31/34. Sposob izgotovleniya karbida volframa posredstvom karbidizatsii v gazovoi fase / Janisch D., Reichel B. B. 25.05.2000.
5. Patent 5352269 A US, B22F 9/08. Mixing tungsten and cobalt compounds, drying to form homogeneous precursor powder, thermochemically converting in carburizing gas / McCandlish L. E., Kear B. H., Bhatia S. J. Appl. No.: 734,285; filed: Jul. 9, 1991; Oct. 4, 1994.
6. Кудря Н. А., Фальковский В. А., Чистякова В. А. Выяснение возможности применения плазменного порошка вольфрама: отчет № 19-8211-38. М.: ВНИИТС, 1983. 157 с.
7. Almond E. A., Lay L. A., Gee M. G. Comparison of sliding and abrasive wear mechanisms in ceramics and cemented carbides // Science of Hard Materials, Proceedings of the International Conference. Iss. 75, Rhodes, Greece, 1986. P. 919–948.
8. Wirmark C., Dunlop G. L. Phase transformation in the binder phase of Co–W–C cemented carbides // Proc. Int. Conf. Sci. Hard Mater., eds.: R. K. Viswandham, D. Rouclihle and J. Gurland. Plenum, New York, 1983. P. 311–327.
9. Петридис А. В., Толкушев А. А., Агеев Е. В. Состав и свойства порошков, полученных из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) // Технология металлов. 2005. № 6. С. 13–16.
10. Preparation of tungsten carbide nanopowders by self-propagating high temperature synthesis / Borovinskaya I. P., Ignat'eva T. I., Vershinnikov V. I., Sachkova N. V. // Inorganic Materials. Vol. 40, no. 10. 2004. P. 1043–1048.
11. Агеев Е. В. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6 (78). С. 8–14.
12. 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. С. 182–189.
13. Near-nano and coarse-grain WC powders obtained by the self-propagating high-temperature synthesis and cemented carbides on their basis. Part I: Structure, composition and properties of WC powders / A. A. Zaytsev, I. P. Borovinskaya, V. I. Vershinnikov, I. Konyashin, E. I. Patsera, E. A. Levashov, B. Ries // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 50. P. 146–151.

14. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC – Co hardmetals / Nie Hongbo, Zeng Qisen, Zheng Jianping, Wen Xiao, Yu Yang // *Metal Powder Report*. 2017. Vol. 72, is. 3. P. 188–194.
15. Patent 6511551 B2 US, B22F 9/16. Method of production WC/Co cemented carbide using grain growth inhibitor / Kim B.-K., Ha G. G, Woo Y., Appl. No.: 09/881,764; filed: Jun. 18, 2001; publ. Jun. 28, 2003.
16. High-throughput computational search for strengthening precipitates in alloys / S. Kirklin, J. E. Saal, V. I. Hegde, C. Wolverton // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 102. P. 125–135.
17. Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC–Co cemented carbides // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 52. P. 229–234.
18. Sun Lan, Xiong Ji, Guo Zhixing. Effects of nano-Al₂O₃ additions on microstructures and properties of WC-8Co hard metals // *Advanced Materials Research*. Zuerich, Switzerland, 2010. P. 97–101.
19. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. Изд. 2, перераб. и доп. М.: МИСиС, 2004. 461 с.
20. Jia K., Fischer T. E. Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides // *Wear*. 1996. Vol. 200. P. 206–214.
21. Фальковский В. С. Инновации в технологии твердых сплавов: нано- и ультрадисперсные структуры. М.: МИТХТ, 2008. 69 с.
22. Наноструктурные твердые сплавы WC–Co, произведенные из плазмохимических порошков / Г. В. Боровский, Ю. В. Благовещенский, А. В. Абрамов [и др.] // *Труды 17 Планзее семинара*. 2009. № 2. С. 224–229.
23. Панов В. С. Основные направления усовершенствования состава и свойств твердых сплавов (аналитический обзор) // *Материаловедение*. 2020. № 4. С. 37–41.
24. Development of recycling system of WC–Co cermet scraps / S. Sasai, A. Santo, T. Shimizu, T. Kojima, H. Itoh // *Waste Management and the Environment*. 2002. Ecology and the Enviroment. Vol. 56. P. 1322.
25. Панов В. С. Роль связующей фазы в твердых сплавах (аналитический обзор) // *Материаловедение*. 2020. № 3. С. 35–38.
26. Abnormal grain growth in cemented carbides – Experiments and simulations / K. Manesson, I. Borgh [et al.] // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2011. Vol. 29. P. 488–494.
27. Panov V. S. Nanostructured sintered WC–Co hard metals (review) // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2015. Vol. 53, no. 11. С. 643–654.
28. Панов В. С. Субдисперсные и наноразмерные твердые сплавы WC–CO // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2017. № 3. С. 3–18.
29. Панов В. С. Теоретические основы прочности спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2011. 82 с.
30. Влияние технологических параметров спекания на структуру и свойства твердого сплава BK5 из СВС-порошка карбида вольфрама / А. А. Зайцев, В. И. Вершинников, В. С. Панов [и др.] // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. № 3. С. 21–27.
31. Креймер Г. С. Прочность твердых сплавов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1971. 247 с.

Reference

1. Fal'kovskiy V. A., Klyachko L. I. *Tverdye splavy [Hard alloys]*. Moscow, Ruda i metally Publ., 2005. 413 p.

2. Andrievskiy R. A., Ragulya A. V. Nanostrukturnye materialy [Nanostructured materials]. Moscow, AKADEMA Publ., 2005. 178 p.
3. Park Y. J., Hwang N. M., Yoon D. Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, vol. 27, is. 9, pp. 2809–2819.
4. Janisch D., Reichel B. B. [The way of tungsten carbide formation by gas phase carbonization]. Patent Germany, no. 198.52.459, 2000.
5. Mccandlish L. E., Kear B. H., Bhatia S. J. Mixing tungsten and cobalt compounds, drying to form homogeneous precursor powder, thermochemically converting in carburizing gas. Patent US, no. 5352269 A. 1994.
6. Kudrya N. A., Fal'kovskiy V. A., Chistyakova V. A. Vyyasneniye vozmozhnosti primeneniya plazmennogo poroshka vol'frama. Otchet No. 19-8211-38 [Finding out the possibility of using plasma tungsten powder. Report No. 19-8211-38]. Moscow, VNIITS Publ., 1983. 157 p.
7. Almond E. A., Lay L. A., Gee M. G. Comparison of sliding and abrasive wear mechanisms in ceramics and cemented carbides. *Science of Hard Materials, Proceedings of the International Conference*. Rhodes, Greece, 1986, iss. 75, pp. 919–948.
8. Wirmark C., Dunlop G. L. Phase transformation in the binder phase of Co-W-C cemented carbides. *Proc. Int. Conf. Sci. Hard Mater.*, eds.: R. K. Viswandham, D. Rouclihle and J. Gurland. Plenum, New York, 1983, pp. 311–327.
9. Petridis A. V., Tolkushev A. A., Ageev E. V. Sostav i svoystva poroshkov, poluchennykh iz otkhodov tverdykh splavov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya (EED) [Composition and properties of powders obtained from solid alloy waste by the method of electroerosive dispersion (EED)]. *Tekhnologiya metallov = Technology of metals*, 2005, no. 6, pp. 13–16.
10. Borovinskaya I. P., Ignat'eva T. I., Vershinnikov V. I., Sachkova N. V. Preparation of tungsten carbide nanopowders by self-propagating high temperature synthesis. *Inorganic Materials*, 2004, vol. 40, no. 10, pp. 1043–1048.
11. Ageev E. V. Izucheniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv tverdosplavnykh poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniyem otkhodov [Study of physico-mechanical properties of carbide powders obtained by electroerosive dispersion of waste]. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2011, no. 6 (78), pp. 8–14.
12. Ageev E. B., Gadalov V. N., Ageeva E. B., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennyye elektroerozionnym dispergirovaniyem otkhodov tverdykh splavov, perspektivnyy material dlya vosstanovleniya detaley avtotraktorov tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste, a promising material for the restoration of parts of automotive equipment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2012, no. 1, pp. 182–189.
13. Zaytsev A. A., Borovinskaya I. P., Vershinnikov V. I., Konyashin I., Patsera E. I., Levashov E. A., Ries B. Near-nano and coarse-grain WC powders obtained by the self-propagating high-temperature synthesis and cemented carbides on their basis. Part I. Structure, composition and properties of WC powders. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, no. 50, pp. 146–151.
14. Nie Hongbo, Zeng Qisen, Zheng Jianping, Wen Xiao, Yu Yang. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC – Co hardmetals. *Metal Powder Report*, 2017, vol. 72, is. 3, pp. 188–194.
15. Kim B. K., Ha G. G., Woo Y. Method of production WC/Co cemented carbide using grain growth inhibitor. Patent US, no. 6511551, 2003.
16. Kirklin S., Saal J. E., Hegde V. I., Wolverton C. High-throughput computational search for strengthening precipitations in alloys. *Acta Materialia*, 2016, vol. 102, pp. 125–135.

17. Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC–Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 52, pp. 229–234.
18. Sun Lan, Xiong Ji, Guo Zhixing. Effects of nano- Al_2O_3 additions on microstructures and properties of WC-8Co hard metals. *Advanced Materials Research*. Zuerich, Switzerland, 2010, pp. 97–101.
19. Panov V. S., Chuvilin A. M., Fal'kovskiy V. A. Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov [Technology and properties of sintered hard alloys]. Ed. 2th, revised and expanded. Moscow, MISiS Publ., 2004. 461 p.
20. Jia K., Fischer T. E. Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides. *Wear*, 1996, vol. 200, pp. 206–214.
21. Fal'kovskiy V. S. Innovatsii v tekhnologii tverdykh splavov: nano- i ul'tradispersnye struktury [Innovations in Technology of hard alloys: nano- and ultra-dispersed structures]. Moscow, MITKHT Publ., 2008. 69 p.
22. Borovskiy G. V., Blagoveshchenskiy Yu. V., Abramov A. V., eds. Nanostrukturnyye tverdye splavy WC–Co, proizvedennyye iz plazmokhimicheskikh poroshkov [Nanostructured WC–Co hard alloys produced from plasma chemical powders]. *Trudy 17 Planzey seminar = Proceedings of the 17th Plansee seminar*, 2009, no. 2, pp. 224–229.
23. Panov V. S. Osnovnye napravleniya usovershenstvovaniya sostava i svoystv tverdykh splavov (analiticheskiy obzor) [The main directions of improving the composition and properties of solid alloys (analytical review)]. *Materialovedeniye = Materials Science*, 2020, no. 4, pp. 37–41.
24. Sasai S., Santo A., Shimizu T., Kojima T., Itoh H. Development of recycling system of WC-Co cermet scraps]. *Waste Management and the Environment*. Ecology and the Environment, 2002, vol. 56, pp. 1322.
25. Panov V. S. Rol' svyazuyushchey fazy v tverdykh splavakh (analiticheskiy obzor) [The role of the binding phase in hard alloys (analytical review)]. *Materialovedeniye = Material science*, 2020, no. 3, pp. 35–38.
26. Mannesson K., Borgh I., eds. Abnormal grain growth in cemented carbides – Experiments and simulations. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, vol. 29, pp. 488–494.
27. Panov V. S. Nanostructured sintered WC–Co hard metals (review) [Nanostructured sintered WC–Co hard metals (review)]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2015, vol. 53, no. 11, pp. 643–654.
28. Panov V. S. Subdispersnyye i nanorazmernyye tverdye splavy WC – Co [Subdisperse and nanoscale hard alloys WC – CO]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2017, no. 3, pp. 3–18.
29. Panov V. S. Teoreticheskiye osnovy prochnosti spechennykh tverdykh splavov [Theoretical foundations of strength of sintered hard alloys]. Moscow, MISiS Publ., 2011. 82 p.
30. Zaytsev A. A., Vershinnikov V. I., Panov V. S., eds. Vliyanie tekhnologicheskikh parametrov spekaniya na strukturu i svoystva tverdogo splava VK5 iz SVS-poroshka karbida vol'frama [The influence of technological parameters of sintering on the structure and properties of a solid VK5 alloy made of SHS powder of tungsten carbide]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of universities. Powder metallurgy and functional coatings*, 2013, no. 3, pp. 21.
31. Kreymer G. S. Prochnost' tverdykh splavov [Strength of hard alloys]. 2th ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971. 247 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Алимжанова Алия Маргулановна, кандидат технических наук, старший научный работник, РГП Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: aliyuchca@mail.ru

Aliya M. Alimzhanova, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Researcher, RSE National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: aliyuchca@mail.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. Eremeeva, Dr. of Sci. (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

Ножкина Алла Викторовна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов, Национальный исследовательский университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: nozhkina.av@misis.ru

Alla V. Nozhkina, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Foundry Technology and Artistic Processing of Materials, National Research University MISIS, Moscow, Russian Federation, e-mail: nozhkina.av@misis.ru

Левина Вера Васильевна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: vlevina@misis.ru

Vera V. Levina, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials Department, National Research University MISIS, Moscow, Russian Federation, e-mail: vlevina@misis.ru

Ниткин Николай Михайлович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: kolia-msk@yandex.ru

Nikolay M. Nitkin, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: kolia-msk@yandex.ru

Орлов Вадим Леонидович, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры иностранных языков, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: vadimorlov67@mail.ru

Vadim L. Orlov, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Lecturer of the Department of Foreign Languages, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: vadimorlov67@mail.ru

Шихта, полученная электродиспергированием отходов сплава ЛС58-3 в воде дистиллированной

Е. В. Агеева¹ ✉, Л. С. Аболмасова¹, Н. М. Игнатенко¹, В. В. Серебровский¹

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

✉ e-mail: ageeva_ev@mail.ru

Резюме

Целью настоящего исследования являлось проведение металлографических исследований состава шихты, полученной методом электродиспергирования отходов свинцовой латуни в воде дистиллированной.

Методы. Электродиспергирование отходов свинцовой латуни марки ЛС58-3 осуществляли на экспериментальной установке. На оборудовании ФГБОУ ВО ЮЗГУ и НИУ БелГУ выполнены металлографические исследования образцов шихты из отходов сплава ЛС58-3: форма, размер и структура частиц шихты, а также ее гранулометрический состав.

Результаты. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на исследование состава, структуры и свойств шихты, полученной из отходов сплава ЛС58-3 в воде дистиллированной, показана высокая эффективность применения технологии электродиспергирования, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение пригодных к промышленному применению новых медно-свинцовых порошковых материалов. Отмечено, что порошковые материалы, полученные электроэрозией отходов свинцовой латуни марки ЛС58-3 в воде дистиллированной, имеют следующие характеристики: геометрическая форма частиц шихты в основном сферическая; размеры частиц от 0,45 до 29,63 мкм; объемный средний диаметр частиц составляет 7,1 мкм.

Заключение. Проведенные исследования позволяют осуществить постепенный переход к передовым производственным технологиям и материалам посредством применения прогрессивной, экологически чистой, малотоннажной и безотходной технологии электроэрозионного диспергирования при получении новых медно-свинцовых порошковых материалов из отходов сплава ЛС58-3.

Ключевые слова: отходы; сплав; электроэрозионное диспергирование; вода; шихта; состав; свойства.

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

Для цитирования: Шихта, полученная электродиспергированием отходов сплава ЛС58-3 в воде дистиллированной / Е. В. Агеева, Л. С. Аболмасова, Н. М. Игнатенко, В. В. Серебровский // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 43–54. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-43-54>.

Поступила в редакцию 18.03.2023

Подписана в печать 19.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Charge Obtained by Electrodispersing Waste of the LS58-3 Alloy in Distilled Water

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Liliya S. Abolmasova¹, Nikolay M. Ignatenko¹,
Vadim V. Serebrovsky¹

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

The purpose of this study was to conduct metallographic studies of the composition of the charge obtained by the method of electrodispersion of lead brass waste in distilled water.

Methods. Waste electrodispersion of lead brass brand LS58-3 was carried out on an experimental setup. Metallographic studies of charge samples from LS58-3 alloy waste were performed using the equipment of FGBOU VO SWGU and NRU BelGU: the shape, size and structure of charge particles, as well as its granulometric composition.

Results. On the basis of the conducted experimental studies aimed at studying the composition, structure and properties of the charge obtained from the waste of the LS58-3 alloy in distilled water, the high efficiency of using the electrodispersion technology is shown, which provides, at low power costs, the production of new copper-lead powders suitable for industrial use. materials. It is noted that the powder materials obtained by electroerosion of lead brass waste of grade LS58-3 in distilled water have the following characteristics: the geometric shape of the charge particles is mainly spherical; particle sizes from 0.45 to 29.63 microns; the volume average particle diameter is 7.1 μm .

Conclusion. The research carried out will allow for a gradual transition to advanced production technologies and materials through the use of progressive, environmentally friendly, low-tonnage and waste-free technology of electroerosive dispersion in the production of new copper-lead powder materials from LS58-3 alloy waste.

Keywords: waste; alloy; electroerosive dispersion; water; powder; structure; properties.

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., Abolmasova L. S., Ignatenko N. M., Serebrovsky V. V. Charge Obtained by Electrodispersing Waste of the LS58-3 Alloy in Distilled Water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 43–54. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-2-43-54>

Received 18.03.2023

Accepted 19.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Одним из самых востребованных и широко распространенных сплавов в электротермии является сплав ЛС58-3. Данный сплав с добавлением свинца улучшает обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства латуни, поэтому он широко применяется для изготовления деталей, работающих на трение [1–3]. Свинцовые латуни прекрасно обрабатываются резанием с образованием сыпучей

стружки, детали из них можно изготавливать на станках-автоматах при высоких скоростях резания.

Сплавы свинцовой латуни нашли широкое распространение для изготовления деталей микротехники и промышленных втулок. Латуни обладают хорошей коррозионной стойкостью в атмосфере городской и сельской местности, а также в условиях морского климата [4; 5].

В последние годы широкое распространение получили новые способы получения качественных функциональных материалов на основе порошковых материалов. Одним из наиболее перспективных методов переработки токопроводящего материала, в том числе и отходов свинцовой латуни, отличающийся невысокими энергетическими затратами, является метод электроэрозионного диспергирования (ЭД), позволяющий получать не только среднedisперсные, но и нанопорошки [6–10].

Однако для разработки технологии получения качественных порошковых медно-свинцовых материалов электроэрозионным диспергированием и оценки эффективности их дальнейшего использования требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему получения медно-свинцовых порошков, в том числе нанопорошков, и дальнейшее их исполь-

зование. Так как сырьем для получения данных порошковых материалов являются отходы производства и вышедшие из строя детали, значит, мы можем говорить об экономии невозобновляемых природных ресурсов, и тем самым возникает возможность снижения себестоимости производства конечного продукта.

Целью работы являлось проведение металлографических исследований состава шихты, полученной методом электродиспергирования отходов свинцовой латуни в воде дистиллированной.

Материалы и методы

Изготовление медно-свинцовой шихты проводилось путем электродиспергирования отходов сплава ЛС58-3 в воде дистиллированной на установке, разработанной и запатентованной сотрудниками Юго-Западного государственного университета [11–16]. Внешний вид и параметры работы установки, при которых получали медно-свинцовую шихту, приведены на рисунке 1.



Рис. 1. Внешний вид установки и параметры диспергирования

Fig. 1. Appearance of the installation and dispersion parameters

Изучение морфологии (формы, поверхности и склонности к агломерации) медно-свинцовой шихты проводили методами РЭМ, т. к. они позволяют получить наиболее подробную информацию о морфологии частиц по объёмному изображению высоким разрешением при большой

глубине фокуса. Данные исследования проводили с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG (Нидерланды) (рис. 2).

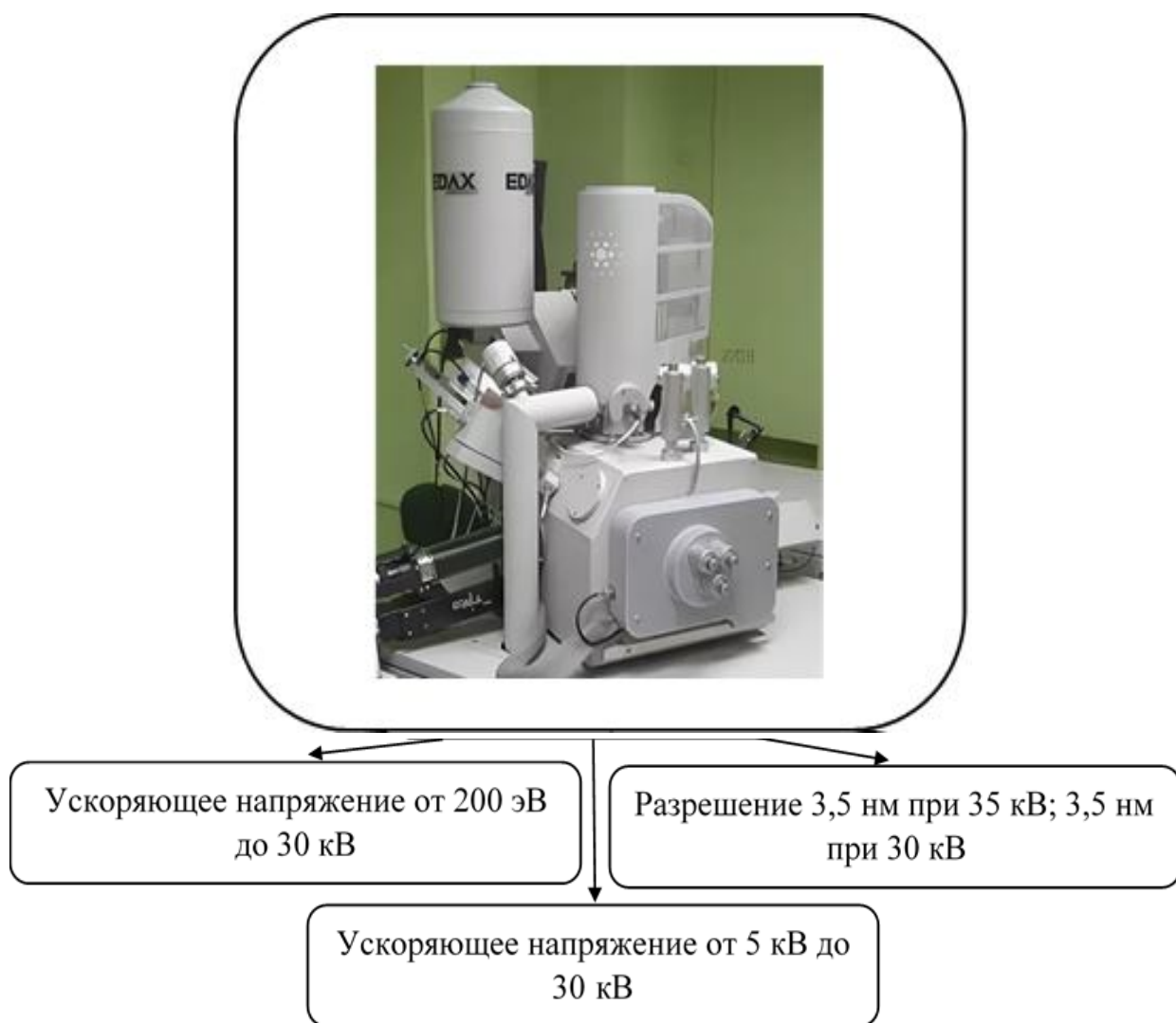


Рис. 2. Характеристики растрового электронного микроскопа QUANTA 600 FEG

Fig. 2. Characteristics of the scanning electron microscope QUANTA 600 FEG

Гранулометрический состав и средний размер электроэрозионной медно-свинцовой шихты исследовали на лазерном анализаторе размеров частиц

Analysette 22 NanoТес (Германия). При этом исследовании используется технология статистического рассеяния света в конвергентном лазерном луче (рис. 3).

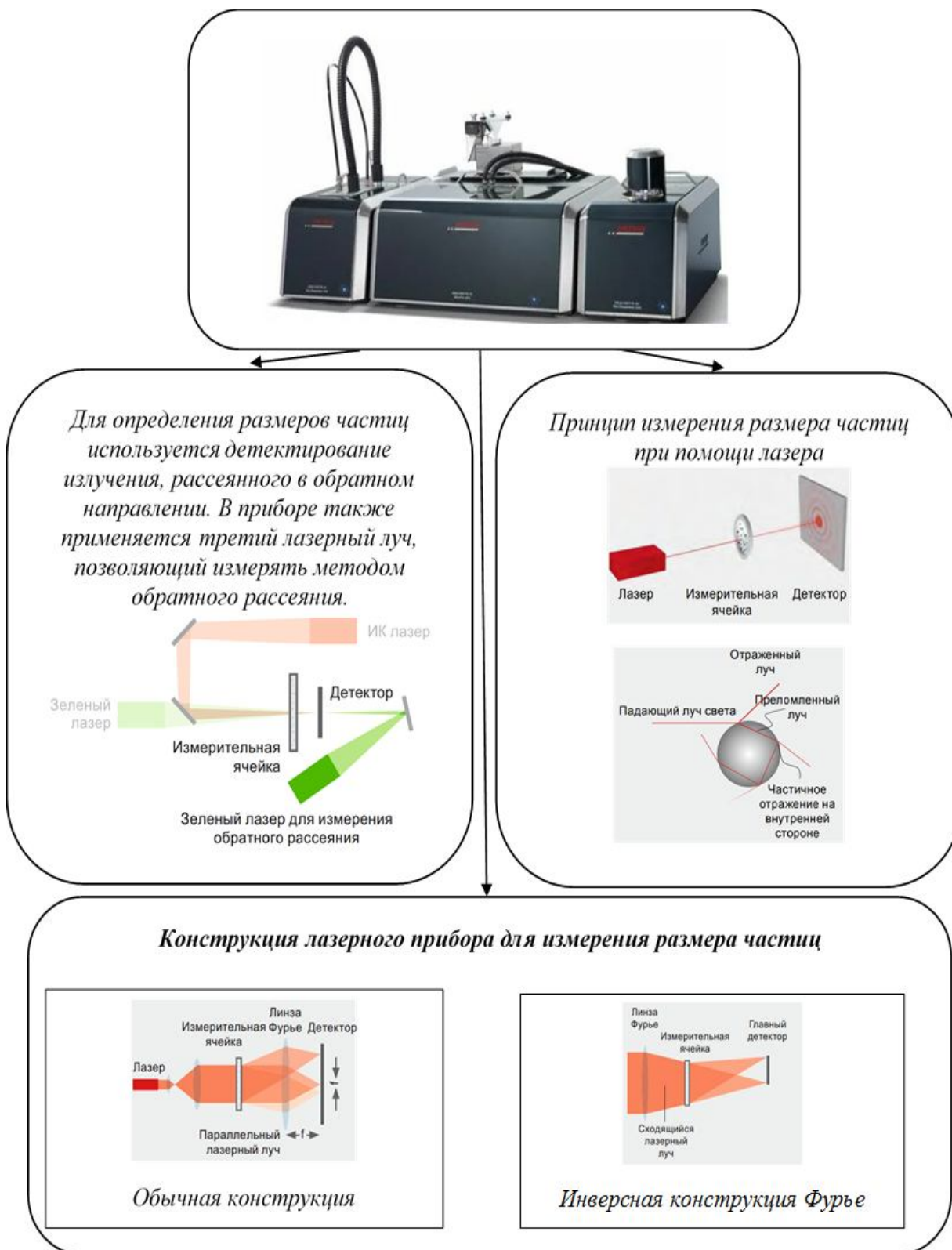


Рис. 3. Внешний вид и устройство лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoTec

Fig. 3. Appearance and device of a laser particle size analyzer Analysette 22 NanoTec

Результаты и их обсуждение

Анализ параметров формы частиц медно-свинцовой шихты со средним размером 0,45...29,63 мкм по изображениям с растрового микроскопа QUANTA 600 FEG говорит о том, что шихта состоит как из обособленных частиц сферической и

неправильной формы, так и из агломератов данных частиц (рис. 4). Форма частиц шихты оказывает огромное влияние на такие физические свойства, как насыпная плотность и прессуемость, и следовательно, на плотность, прочность и однородность заготовок.

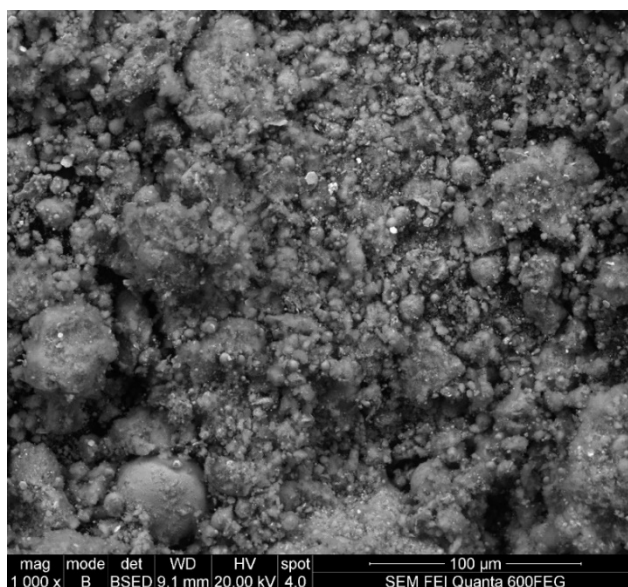


Рис. 4. Общий вид частиц медно-свинцовой шихты, полученной электродиспергированием в воде дистиллированной

Fig. 4. General view of the particles of the copper-lead charge obtained by electrodispersion in distilled water

Как следует из проведенных исследований, геометрическая форма частиц медно-свинцовой шихты может быть как сферической, так и неправильной, искаженной в процессе электроэрозии. Известно [6–8], что при электроэрозионном способе изготовления шихты частицы, образующиеся из металлического сырья, выходя из канала электроразряда в расплавленном виде в рабочую среду, мгновенно кристаллизуются, что и является перво-степенной причиной придания данным частицам сферической формы. Однако частицы, находясь еще в расплавленном виде, способны сталкиваться между собой, и если в данный момент кристаллизация частиц произошла полностью, то на микрофотографиях поверхности частиц

можно наблюдать следы от соударений и формирование сетчатой поверхности. В том случае, если в момент соприкосновения частиц разница их температур незначительна, возможно протекание их слипания с образованием агломератов неправильных форм.

На рисунке 5 показан результат исследования гранулометрического состава частиц, полученных электродиспергированием металлоотходов свинцовой бронзы ЛС58-3 в дистиллированной воде. Экспериментально установлено, что полученные при данных параметрах работы установки электроэрозионные медно-свинцовые частицы имеют размеры от 0,45 до 29,63 мкм, объемный средний диаметр частиц составляет 7,1 мкм.

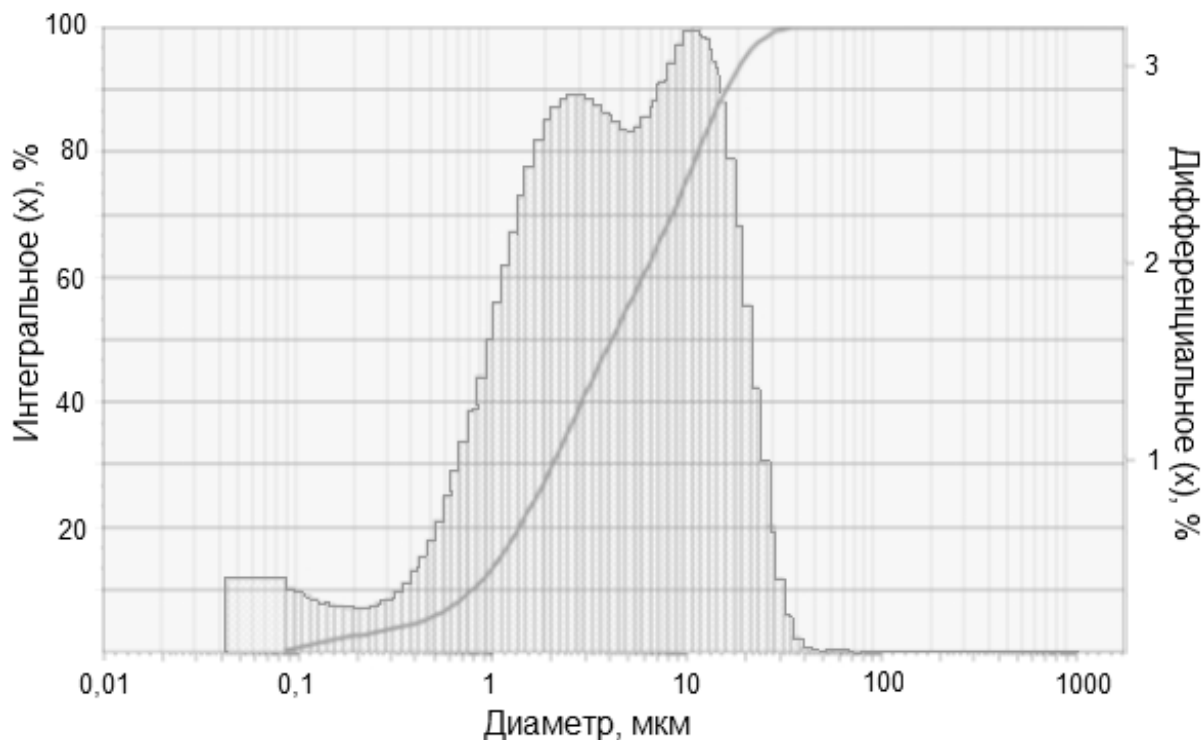


Рис. 5. Интегральная кривая (1) и гистограмма (2) распределения по размерам частиц электроэрозионной шихты

Fig. 5. Integral curve (1) and histogram (2) of particle size distribution of the electroerosion charge

Представленные в работе результаты исследования электроэрозионных медно-свинцовых частиц в дальнейшем способствуют более глубокому изучению возможности применения данных материалов для изготовления из них новых антифрикционных сплавов [17–21].

Выводы

В результате выполненного анализа определено, что полученная электродиспергированием в дистиллированной воде медно-свинцовая шихта состоит как из

обособленных частиц сферической и неправильной формы, так и из агломератов данных частиц; частицы имеют размеры от 0,45 до 29,63 мкм; объемный средний диаметр частиц составляет 7,1 мкм.

Полученные данные говорят о том, что существует значительный потенциал у технологии получения медно-свинцовой шихты методом электродиспергирования для последующего получения высокого уровня механических свойств изделий, изготовленных из данной шихты.

Список литературы

1. Производство литых заготовок из деформируемых алюминиевых и медных сплавов / Р. К. Мысик, Ю. Н. Логинов, А. В. Сулицин, С. В. Брусницын. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 414 с.
2. Особенности формирования структуры и свойств горячепрессованных прутков, получаемых из сыпучей стружки свинцовой латуни / Н. Н. Загиров, Е. В. Иванов, А. А. Ковалева, В. И. Аникина // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2013. № 2(42). С. 64–68.

3. Овчинников А. С., Логинов Ю. Н. Особенности формирования свойств проволоки из свинцовой латуни без передела горячей обработки // Заготовительные производства в машиностроении. 2019. Т. 17, № 10. С. 459–463.
4. Брусицын С. В., Ивкин М. О. Проблемы производства изделий из свинцовых латуней // Теория и технология металлургического производства. 2013. № 1(13). С. 38–39.
5. Производство машиностроительной продукции из свинцовых латуней / Е. В. Кузьмина, Л. Н. Марущак, Л. М. Железняк, К. В. Князев // Металлургия машиностроения. 2014. № 6. С. 45–48.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Электроэрозионные порошки микро- и нанометрических фракций для производства твердых сплавов / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеева, О. В. Кругляков, Г. Р. Латыпова // Электрометаллургия. 2016. № 1. С. 16–20.
14. 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.
15. 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.
16. Патент 2449859 Российская Федерация, МПК В22F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 20101104316/02; заявл. 02.08.2010; опубл. 05.10.2012, Бюл. № 13.

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. Изучение строения и свойств твердосплавных электроэрозионных порошков, используемых для восстановления и упрочнения деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. А. Давыдов, С. А. Бондарев, Е. П. Новиков, А. Ю. Молодкин // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2013. № 2. С. 69–72.
21. 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.

Reference

1. Mysik R. K., Loginov Yu. N., Sulitsin A. V., Brusnitsyn S. V. *Proizvodstvo litykh zagotovok iz deformiruemyykh alyuminiyevykh i mednykh splavov* [Production of cast blanks from deformable aluminum and copper alloys]. Yekaterinburg, Ural Feder. Univ. Publ., 2011. 414 p.
2. Zagirov N. N., Ivanov E. V., Kovaleva A. A., Anikina V. I. *Osobennosti formirovaniya struktury i svoystv goryachepressovannykh prutkov, poluchaemykh iz sypuchei struzhki svintsovoi latuni* [Features of the formation of the structure and properties of hot-pressed rods obtained from loose shavings of lead brass]. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G. I. Nosova = Bulletin of Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov*, 2013, no. 2(42), pp. 64–68.
3. Ovchinnikov A. S., Loginov Yu. N. *Osobennosti formirovaniya svoystv provoloki iz svintsovoi latuni bez peredela goryachei obrabotki* [Features of the formation of properties of lead brass wire without conversion of hot processing]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Procurement production in mechanical engineering*, 2019, vol. 17, no. 10, pp. 459–463.
4. Brusnitsyn S. V., Ivkin M. O. *Problemy proizvodstva izdelii iz svintsovykh latunei* [Problems of production of lead brass products]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva = Theory and technology of metallurgical production*, 2013, no. 1(13), pp. 38–39.
5. Kuzmina E. V., Marushchak L. N., Zheleznyak L. M., Knyazev K. V. *Proizvodstvo mashinostroitel'noi produktsii iz svintsovykh latunei* [Production of engineering products from lead brass]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of mechanical engineering*, 2014, no. 6, pp. 45–48.
6. Ageeva E. V., Ageev E. V., Karpenko V. Yu. *Izuchenie formy i elementnogo sostava poroshka, poluchennogo iz vol'framsoderzhashchikh otkhodov instrumental'nykh materialov elektroerozionnym dispergированием 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. 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 bystrozrezhushchei 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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, 2010.
17. Ageev E. V., Ageeva E. V., Chernov A. S., Maslov G. S., Parshina E. I. Opredelenie osnovnykh zakonomernostei 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. Ageev E. V., Ageeva E. V., Davydov A. A., Bondarev S. A., Novikov E. P., Molodkin A. Yu. Izuchenie stroeniya i svoystv tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov, ispol'zuemykh dlya vosstanovleniya i uprochneniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Study of the structure and properties of carbide electroerosion powders used for the restoration and hardening of parts of automotive equipment]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2013, no. 2, pp. 69–72.
21. 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

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, Dr. of Sci. (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

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

Игнатенко Николай Михайлович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-02807-9897

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

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

Nikolay M. Ignatenko, Dr. of Sci. (Engineering), 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

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-55-69>



Формирование упрочненного поверхностного слоя при комплексном лазерном воздействии на кромку реза деталей из конструкционных углеродистых сталей

И. В. Минаев¹, С. Н. Кутепов², Д. С. Клементьев², Е. В. Агеев³ ✉, Д. В. Журба⁴

¹ ООО Научно-производственное предприятие «Телар»
Городской переулок, д. 39, г. Тула 300026, Российская Федерация

² Тульский государственный педагогический университет имени Л. Н. Толстого
пр. Ленина, д. 125, г. Тула 30026, Российская Федерация

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

⁴ Национальный исследовательский университет ИТМО
пр. Кронверкский, д. 49, литер А, г. Санкт-Петербург 197101, Российская Федерация

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Целью работы являлось изучение влияния режимов лазерного модифицирования кромки реза на изменение структуры и механических свойств поверхностного слоя деталей, изготовленных из горячекатаных конструкционных углеродистых сталей марок 20, 35, 45.

Методы. В качестве объектов исследования были выбраны конструкционные углеродистые стали марок 20, 35, 45. Для исследования влияния лазерного модифицирования на изменение структуры и механических свойств деталей машин с использованием лазерной резки были изготовлены специальные образцы в виде пластин толщиной 2 мм (ст20 и ст45) и 4 мм (ст35). После газолазерной резки проводили лазерное модифицирование кромки реза Q-switch волоконным импульсным лазером.

Результаты. Выявлены закономерности изменения структуры зоны газолазерного термического воздействия после лазерной обработки (резка, модифицирование). Установлено, что повторная обработка лазером (лазерное модифицирование) кромки реза не приводит к изменению структурных составляющих и микротвердости в зоне газолазерного термического воздействия, полученных после лазерной резки. Установлено, что характер изменения микротвердости у всех исследованных марок сталей одинаков: наибольшие значения достигаются около поверхности газолазерной обработки и составляют, например, для стали марки 35 470–560 HV, что в 3,2–3,9 раза больше исходной микротвердости (145 HV). Таким образом, на поверхности детали после лазерной обработки формируется упрочненный слой, обладающий повышенной износостойкостью. Показано, что применение лазерного модифицирования поверхности в качестве дополнительной операции при изготовлении деталей методом лазерной резки позволяет улучшить качество (шероховатость) поверхностного слоя. При этом наибольший эффект снижения шероховатости дает лазерное модифицирование в три прохода по плоскости X-Y.

Заключение. Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки материалов.

Ключевые слова: лазерная резка; лазерное модифицирование; термическое воздействие; микротвердость; шероховатость.

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

Для цитирования: Формирование упрочненного поверхностного слоя при комплексном лазерном воздействии на кромку реза деталей из конструкционных углеродистых сталей / И. В. Минаев, С. Н. Кутепов, Д. С. Клементьев, Е. В. Агеев, Д. В. Журба // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 55–69. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-55-69>.

Поступила в редакцию 10.03.2023

Подписана в печать 12.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Formation of A Hardened Surface Layer Under Complex Laser Action on the Cutting Edge of Parts Made of Structural Carbon Steels

Igor V. Minaev¹, Sergey N. Kutepov¹, Denis S. Klementyev¹,
Evgeny V. Ageev² ✉, Danila V. Zhurba⁴

¹ OOO Scientific and production enterprise "Telar"
39 Gorodskoi Lane, Tula 300026, Russian Federation

² Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
125 Lenin Ave., Tula 30026, Russian Federation

³ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

⁴ ITMO National Research University
49 Kronverksky Ave., lit. A, St. Petersburg 197101, Russian Federation

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

The purpose of the work was to study the effect of laser modification of the cutting edge on changes in the structure and mechanical properties of the surface layer of parts made of hot-rolled structural carbon steels of grades 20, 35, 45 using a fiber laser.

Methods. Structural carbon steels of grades 20, 35, 45 were selected as the objects of the study. To study the effect of laser modification on changes in the structure and mechanical properties of machine parts using laser cutting, special samples were made in the form of plates with a thickness of 2 mm (st20 and st45) and 4 mm (st35). After gas laser cutting, laser modification of the Q-switch cutting edge was performed with a fiber pulsed laser.

Results. The regularities of changes in the structure of the zone of gas-laser thermal exposure after laser treatment (cutting, modification) are revealed. It has been established that repeated laser treatment (laser modification) of the cutting edge does not lead to a change in the structural components and microhardness in the zone of gas-laser thermal effects obtained after laser cutting. It has been established that the nature of the microhardness change is the same for all the studied steel grades: the highest values are reached near the surface of gas-laser treatment and are, for example, for steel grade 35 470-560 HV, which is 3,2-3,9 times greater than the initial microhardness (145 HV). Thus, a hardened layer with increased wear resistance is formed on the surface of the part after laser treatment. It is shown that the use of laser surface modification as an additional operation in the manufacture of parts by laser cutting makes it possible to improve the quality (roughness) of the surface layer. At the same time, the greatest effect of reducing roughness is given by laser modification in three passes along the X-Y plane.

Conclusion. The results obtained can be used in the creation of resource-saving material processing processes.

Keywords: laser cutting; laser modification; thermal impact; microhardness; roughness.

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

For citation: Minaev I. V., Kutepov S. N., Klementyev D. S., Ageev E. V., Zhurba D. V. Formation of a Hardened Surface Layer under Complex Laser Action on the Cutting Edge of Parts Made of Structural Carbon Steels. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 55–69. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-2-55-69>

Received 10.03.2023

Accepted 12.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

К числу перспективных технологических процессов разделения металлических материалов следует отнести газолазерную резку металлических сплавов, основанную на процессах нагрева, расплавления материала, химических реакциях горения, испарения, вымывания и удаления расплава и продуктов разрушения зоны резки, остывания и перекристаллизации материала после окончательного лазерного воздействия [1; 2]. Высокая скорость нагрева металла при лазерной резке с последующим еще более скоростным охлаждением приводит к созданию напряженного состояния поверхностных слоев кромок реза деталей машин. При этом одной из актуальных задач современного металловедения является задача исследования структуры и свойств металлических сплавов при воздействии на них лазерным излучением, поэтому выявление особенностей изменения структуры и свойств углеродистых сталей при газолазерной резке с последующим модифицированием кромки реза позволяет установить закономерности поведения металлических сплавов в экстремальных условиях и разрабатывать на этой основе новые ресурсосберегающие способы обработки.

Главные достоинства технологии лазерного модифицирования (наряду с общими достоинствами лазерных технологий обработки материалов): локальность обработки, возможность обработки труднодоступных участков, химическая чистота, контролируемость толщины обработки, минимальная финишная доводка

(или ее отсутствие), возможность дистанционного контроля и автоматизация процесса, малая пористость созданного поверхностного слоя, минимальное коробление обрабатываемого изделия, высокая производительность процесса, высокая работоспособность созданного поверхностного слоя, существенное (в 2–5 раз) увеличение ресурса обработанных изделий [3–7].

Целью работы являлось изучение влияния режимов лазерного модифицирования кромки реза на изменение структуры и механических свойств поверхностного слоя деталей, изготовленных из горячекатаных конструкционных углеродистых сталей марок 20, 35, 45.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны конструкционные углеродистые стали марок 20, 35, 45. Для исследования влияния лазерного модифицирования на изменение структуры и механических свойств деталей машин с использованием лазерной резки были изготовлены специальные образцы (рис. 1, а) в виде пластин толщиной 2 мм (ст20 и ст45) и 4 мм (ст35). Режимы газолазерной резки представлены в таблице 1. Резку осуществляли применением волоконного непрерывного лазера, снабженного оптической головкой ЭИП1119 производства НТО «ИРЭ-Полюс». Мощность лазерного излучения изменяли в диапазоне 400...800 Вт. В качестве вспомогательного газа использовали кислород.

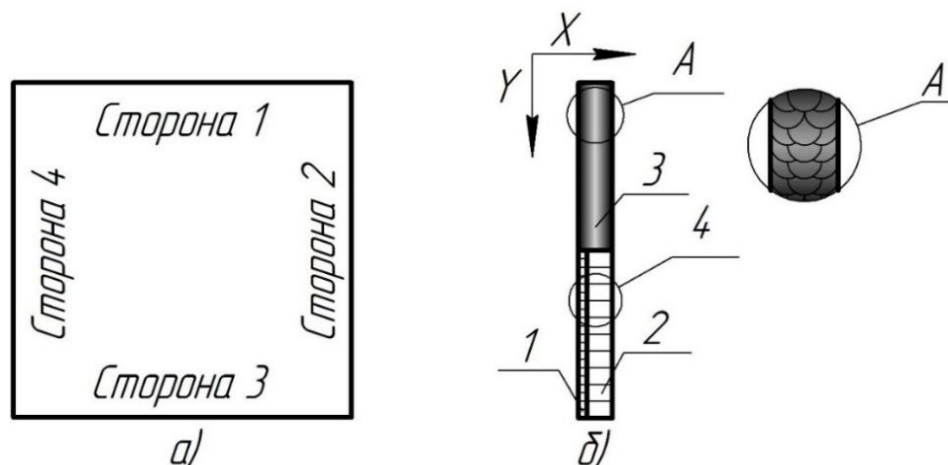


Рис. 1. Образец для исследования: а – общий вид; б – схема расположения зон;

1 – зона лазерного воздействия; 2 – зона воздействия газовой струи;

3 – зона лазерного модифицирования; 4 – кромка реза;

A – наклеп на кромке реза после лазерного модифицирования

Fig. 1. Sample for research: a – general view; б – layout of zones; 1 – zone of laser impact;

2 – zone of influence of the gas jet; 3 – laser modification zone; 4 – cutting edge;

A – hardening on the cut edge after laser modification

Таблица 1. Режимы лазерной резки образцов

Table 1. Modes of laser cutting of samples

Марка стали / толщина, мм	Мощность резки, Вт	Скорость резки, мм/мин	Фокус (+; –)	Диаметр сопла, мм	Давление вспомогательного газа (кислорода), атм
Ст20/2	400	2200	+3	1	1
Ст35/4	800	1700	+4	1	1
Ст45/2	500	2000	+3	1	1

После газолазерной резки проводили лазерное модифицирование кромки реза Q-switch волоконным импульсным лазером по режимам, представленным в таблице 2. Схема расположения зон лазерной резки и лазерного модифицирования представлена на рисунке 1, б.

Плотность «заливки» поверхности кромки реза излучением импульсного лазера (выносной элемент на рисунке 1, б) обеспечивалась на следующих режимах: скорость перемещения развертки луча по x-y 122 мм/мин; длительность им-

пульса $\tau = 100$ кГц; диаметр пятна излучения $D 90...100$ мкм; энергия импульса $E = 1$ мДж.

Микроструктуру образцов в исходном состоянии и после лазерной обработки (в поперечном сечении образца и в основной плоскости шлифа) анализировали до и после травления водным раствором $\text{CuSO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ на оптическом микроскопе «Альтами МЕТ-1С» и электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6390 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром BRUKER QUANTEXQX1.

Таблица 2. Режимы лазерного модифицирования образцов**Table 2.** Modes of laser modification of samples

Сторона	Мощность, Вт	Частота следования импульсов, кГц	Плотность заливки (перекрытие), %	Проходы по координатам x-y
Сталь 20				
Сторона 1	50/30*	100/100	50/50	1
Сторона 2	100/30	100/100	50/50	1
Сторона 3	100/30	100/100	50/50	2
Сторона 4	100/30	100/100	50/50	3
Сталь 35				
Сторона 1	100/30	100/100	50/50	1
Сторона 2	100/30	100/100	50/50	2
Сторона 3	100/30	100/100	50/50	3
Сторона 4	100/30	100/100	50/50	4
Сталь 45				
Сторона 1	100/30	100/100	50/50	1
Сторона 2	100/30	100/100	50/50	2
Сторона 3	100/30	100/100	50/50	3
Сторона 4	100/30	100/100	50/50	4

Примечание. В числителе приведены значения параметров лазерной очистки, а в знаменателе – лазерной шлифовки.

Микротвердость по Виккерсу определяли в зоне газолазерного термического воздействия (ЗГЛТВ) в соответствии с ГОСТ 2999-75 с помощью твердомера KBW1-V при нагрузке 0,5 Н и выдержке под нагрузкой в течение 15 с.

Для оценки качества поверхности после газолазерной резки и лазерного модифицирования проводили измерение шероховатости с использованием портативного профилометра TimeGroupTR220.

Результаты и их обсуждение

Влияние вида лазерной обработки на качество поверхности

Фотографии микроструктур исследуемых сталей после лазерной резки представлены на рисунке 2. У всех исследованных сталей после лазерной резки на по-

верхности реза были обнаружены микротрещины. Их число для сталей марок 20 и 45 невелико (рис. 2, а, в), а размер не превышает 100 мкм. У стали марки 35 наблюдали значительное количество разветвленных продольных микротрещин (рис. 2, б). Данное обстоятельство можно объяснить тем, что мощность резки и толщина данной стали были в 2 раза выше, чем у сталей марок 20 и 45, а скорость – в 1,2 раза ниже, что и привело, вследствие более неравномерного распределения термических напряжений, к зарождению и развитию большего числа микротрещин.

Далее часть поверхности реза (см. рис. 1, б) была подвергнута лазерному модифицированию по режимам, представленным в таблице 2.

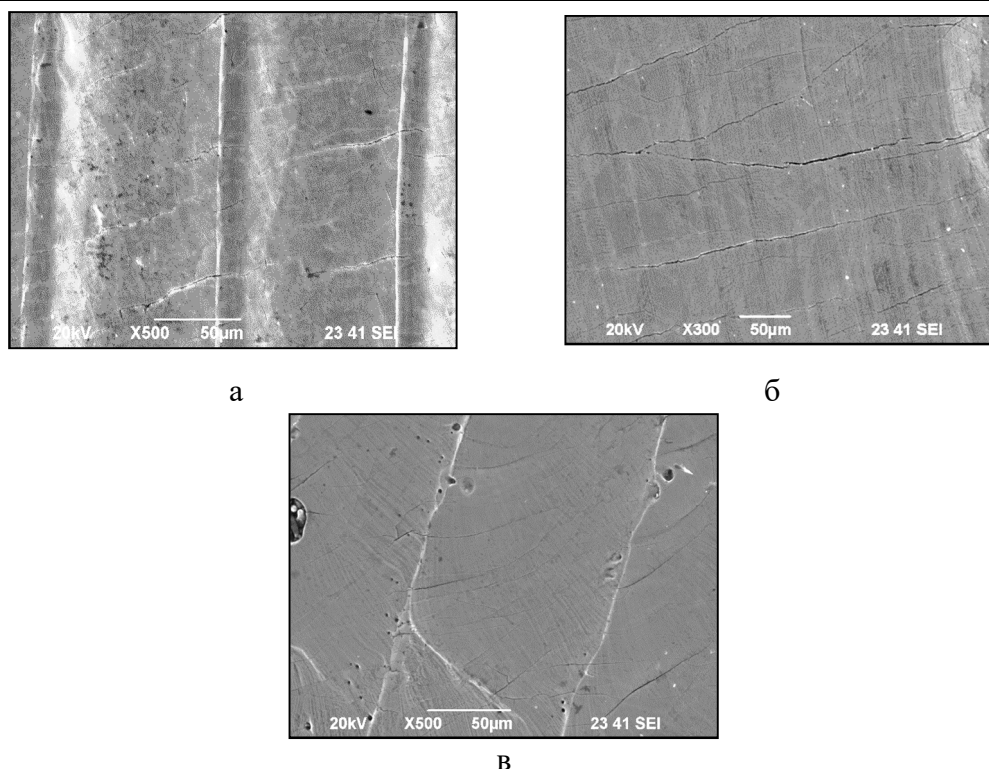


Рис. 2. Микротрещины на поверхности сталей марок ст20 (а, $\times 500$), ст35 (б, $\times 300$) и ст45 (в, $\times 500$) после лазерной резки

Fig. 2. Microcracks on the surface of steel grades st20 (a, $\times 500$), st35 (б, $\times 300$), and st45 (в, $\times 500$) after laser cutting

После лазерного модифицирования (рис. 3) трещин не обнаружено. Подобный эффект достигается, по-видимому, за счет релаксации локальных внутренних напряжений, способствующих заживлению зародышевых микротрещин. В то же время

повторная обработка лазером, производя эффект оплавления поверхностного слоя, способствует формированию в нем уплотненной кольцеобразной игольчатой структуры (рис. 3), практически не имеющей пустот.

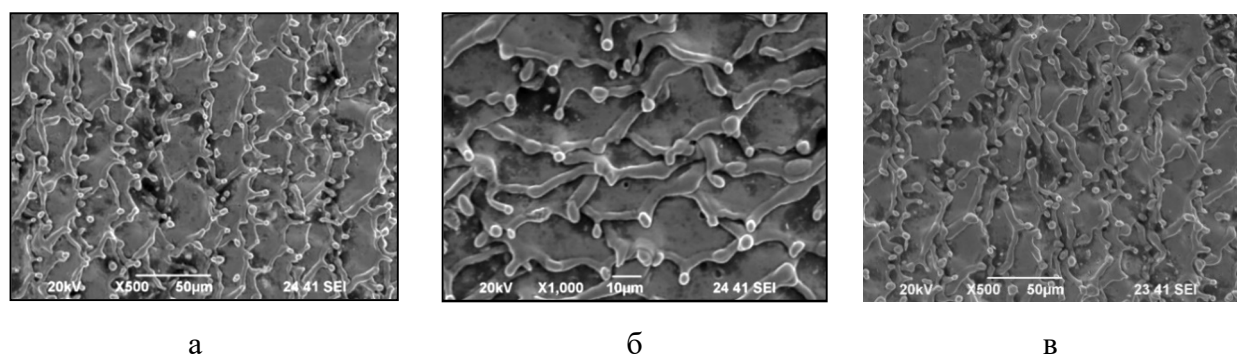


Рис. 3. Поверхности сталей марок ст20 (а, $\times 500$), ст35 (б, $\times 1000$) и ст45 (в, $\times 500$) после лазерного модифицирования (РЭМ)

Fig. 3. Microcracks on the surface of steel grades st20 (a, $\times 500$), st35 (б, $\times 300$), and st45 (в, $\times 500$) after laser modification

Представляет интерес проследить, как изменяется шероховатость поверхности в зависимости от вида лазерной обра-

ботки (резка, модифицирование). Результаты измерения шероховатости исследуемых сталей представлены в таблице 3.

Таблица 3. Шероховатость поверхностей исследуемых сталей после различных видов лазерной обработки

Table 3. Roughness of the surfaces of the studied steels after various types of laser processing

Марка стали	Среднее значение шероховатости Rz, мкм			
	сторона 1	сторона 2	Сторона 3	сторона 4
Зона газолазерного термического воздействия				
Сталь 20	16,49	20,74	13,13	8,73
Сталь 35	16,73	8,23	17,03	14,53
Сталь 45	17,17	11,68	16,23	17,15
Зона воздействия вспомогательного газа				
Сталь 20	13,73	15,85	10,34	6,50
Сталь 35	17,89	5,90	10,20	19,50
Сталь 45	17,85	9,71	15,48	25,51
Зона лазерного модифицирования				
	1 проход	1 проход	2 прохода	3 прохода
Сталь 20	10,37	14,25	11,80	10,33
	1 проход	2 прохода	3 прохода	4 прохода
Сталь 35	16,44	19,12	11,74	18,48
Сталь 45	15,10	14,98	12,59	15,92

Анализ влияния числа проходов на шероховатость поверхности реза показывает, что увеличение числа проходов с одного до трех способствует снижению шероховатости поверхности (см. табл. 3), а его увеличение до четырех приводит к увеличению шероховатости до величины, полученной при одном проходе. Применение одного-двух проходов неоднозначно влияет на изменение параметров шероховатости.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что применение лазерного модифицирования поверхности в качестве дополнительной операции при изготовлении деталей методом лазерной резки позволяет улучшить качество поверхностного слоя.

Влияние вида лазерного модифицирования на изменение структуры и микротвердости поверхностного слоя

У всех исследованных образцов после лазерной обработки (резка, модифицирование) выявлена зона с измененной структурой – ЗГЛТВ, имеющая различную ширину и микротвердость.

На рисунке 4 представлены микроструктуры ЗГЛТВ исследуемых сталей после лазерной резки. Микроструктура ЗГЛТВ на стали 20 (рис. 4, а) представлена перлитом сорбитообразным, отдельными участками игольчатого строения (троостит) и карбидами (точечная сыпь из цементитных частиц) размером до 1 мкм. Микротвердость данной зоны 230...280 HV, а ее ширина – 140...150 мкм. Ширина и структура ЗГЛТВ у всех четырех сторон образца идентичны.

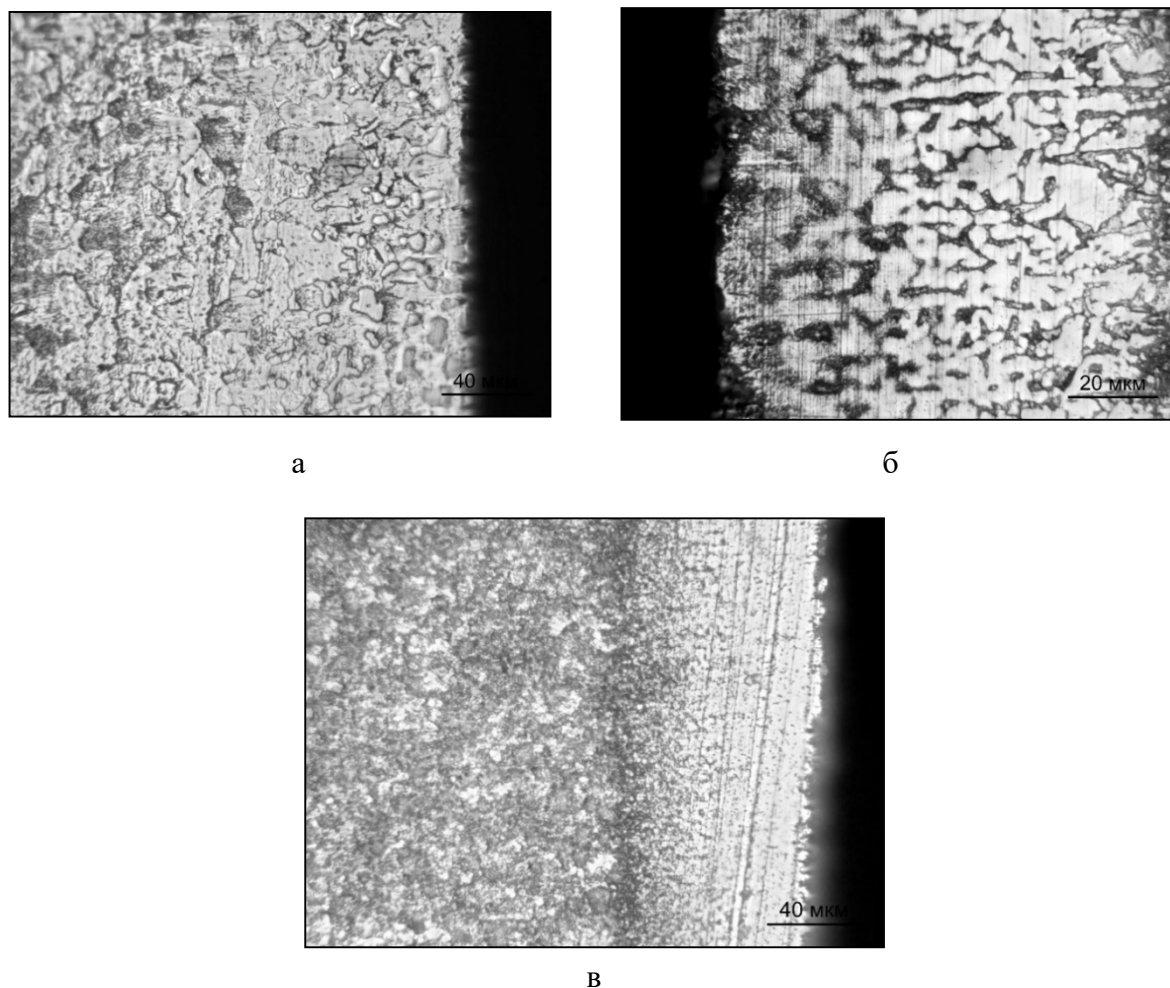


Рис. 4. Структура зоны газолазерного термического воздействия сталей марок ст20 (а, $\times 500$), ст35 (б, $\times 1000$) и ст45 (в, $\times 500$) после лазерной резки, травл.

Fig. 4. Structure of the zone of gas-laser thermal effect of steel grades st20 (а, $\times 500$), st35 (б, $\times 1000$) and st45 (в, $\times 500$) after laser cutting, etching

В стали 35 у плоскостей после лазерной резки выявлена ЗГЛТВ шириной: плоскость 1 – 140...330 мкм, плоскость 3 – 120...260 мкм. Микроструктура ЗГЛТВ (рис. 4, б) представлена мартенситом и карбидами (точечная сыпь из цементитных частиц) размером до 1 мкм. Микротвердость ЗГЛТВ составляет 470...560 HV. Ширина и структура ЗГЛТВ у всех четырех сторон образца идентичны.

В стали 45 у плоскостей после лазерной резки выявлена ЗГЛТВ шириной 80...170 мкм. Микроструктура ЗГЛТВ (см. рис. 4, в) представляет собой троостомартенсит и карбиды (точечная сыпь из

цементитных частиц) размером до 1 мкм. Микротвердость ЗГЛТВ составляет 45...470 HV. Ширина и структура ЗГЛТВ у всех четырех сторон образца идентичны.

Также изучали микроструктуру и микротвердость основного металла (рис. 5). Микроструктура на основной плоскости шлифа стали 20 (рис. 5, а) представляет собой феррит + зернистый перлит + небольшое количество пластинчатого перлита и карбиды, которые представляют собой равномерно распределенную точечную сыпь из цементитных частиц размером до 3 мкм. Микротвердость основного металла 131...148 HV.

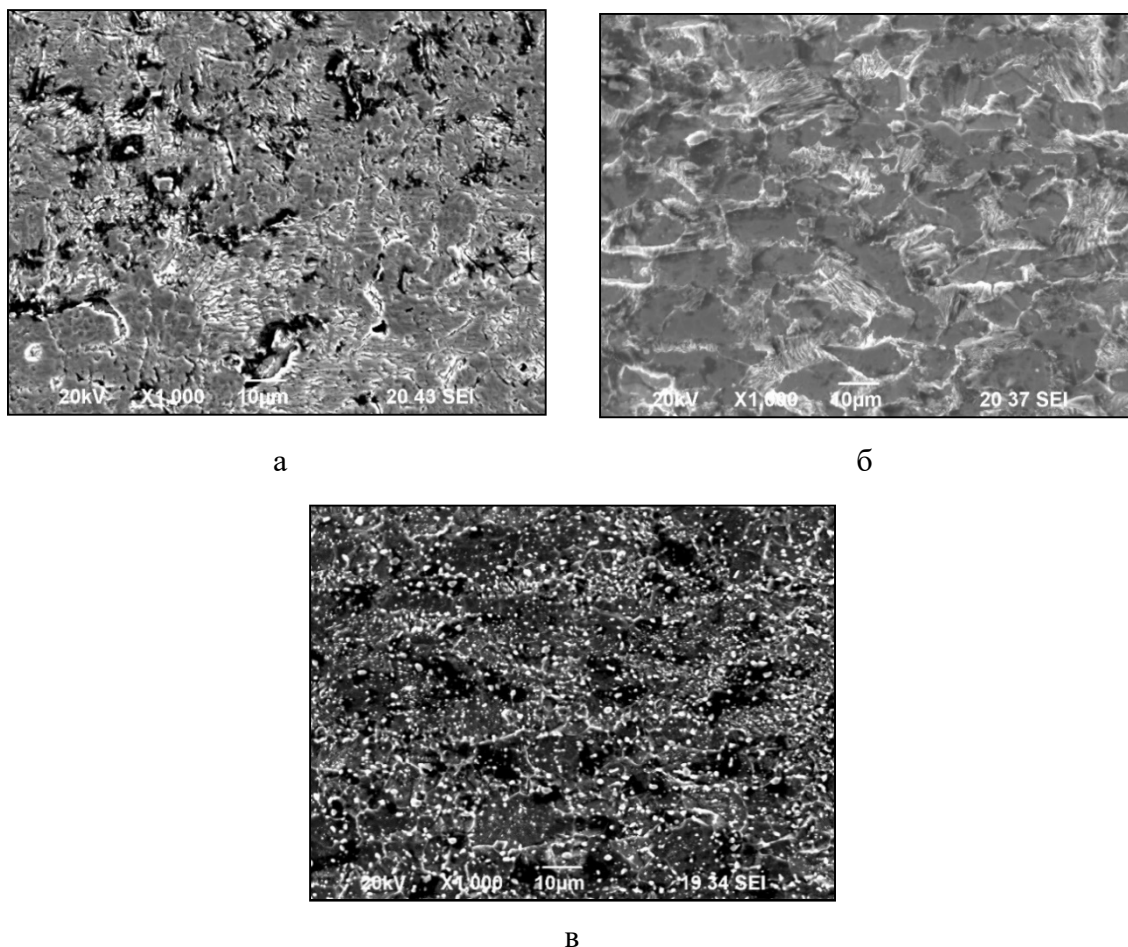


Рис. 5. Структура основного металла сталей марок ст20 (а), ст35 (б) и ст45 (в) после лазерной резки, травл. (РЭМ), $\times 1000$

Fig. 5. The structure of the base metal of steel grades st20 (a), st35 (b) and st45 (c) after laser cutting, etching. (SEM), $\times 1000$

Микроструктура на основной плоскости шлифа стали 35 (см. рис. 5, б) представляет собой феррит + зернистый и пластинчатый перлит + карбиды (равномерно распределенная точечная сыпь из цементитных частиц) размером до 1 мкм. Микротвердость основного металла 142...148 HV.

Микроструктура на основной плоскости шлифа стали 45 (см. рис. 5, в) представляет собой феррит + зернистый и пластинчатый перлит + карбиды (равномерно распределенная точечная сыпь из цементитных частиц) размером до 3,5 мкм. Микротвердость основного металла 148...156 HV.

На рисунке 6 представлены микроструктуры ЗГЛТВ исследуемых сталей после лазерной резки и последующего лазерного модифицирования кромки реза.

Микроструктура ЗГЛТВ на стали 20 (рис. 6, а) после лазерной обработки (резка и модифицирование) представляет собой перлит сорбитообразный, отдельные участки игольчатого строения (троостит) и карбиды (точечная сыпь из цементитных частиц) размером до 1 мкм. Микротвердость данной зоны 230...280 HV, а ее ширина – 100...110 мкм. Ширина и структура ЗГЛТВ у всех четырех сторон образца идентичны. Структура и микротвердость ЗГЛТВ после лазерной резки и лазерного модифицирования идентичны.

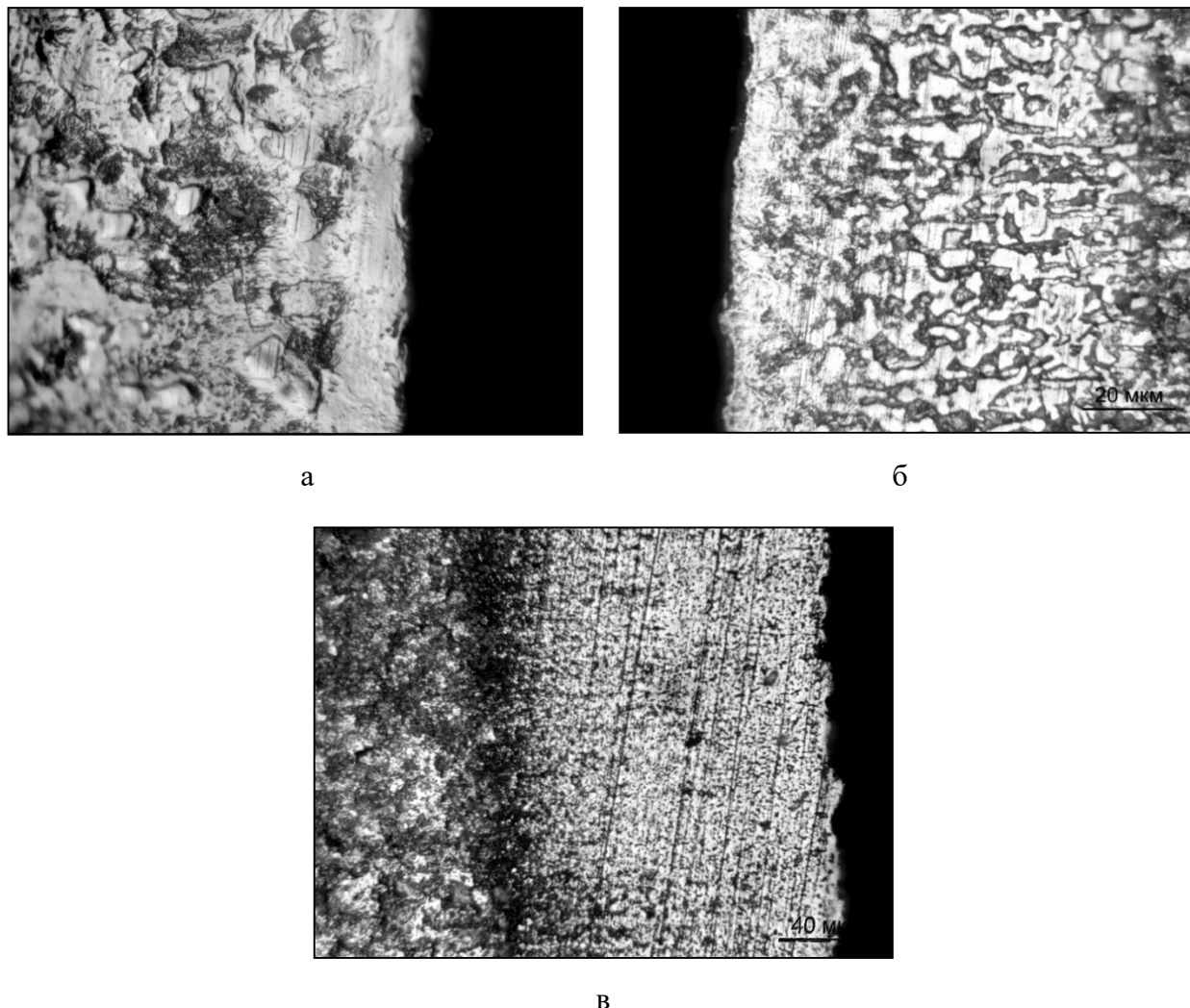


Рис. 6. Структура зоны газолазерного термического воздействия сталей марок ст20 (а), ст35 (б) и ст45 (в) после лазерной обработки (резка и модифицирование), травл., $\times 1000$

Fig. 6. Structure of the zone of gas-laser thermal effect of steel grades st20 (a), st35 (б) and st45 (в) after laser treatment (cutting and modification), etching., $\times 1000$

В стали 35 у плоскостей после лазерной обработки (резка и модифицирование) выявлена ЗГЛТВ шириной: плоскость 1 – 120...350 мкм, плоскость 3 – 120...245 мкм, а также нетравящаяся зона толщиной 4...6 мкм. Микроструктура ЗГЛТВ (см. рис. 6, б) представляет собой мартенсит и карбиды (точечная сыпь из цементитных частиц) размером до 1 мкм. Микротвердость ЗГЛТВ составляет 470...560 HV. Ширина и структура ЗГЛТВ у всех четырех сторон образца идентичны. Структура и микротвердость

ЗГЛТВ после лазерной резки и лазерного модифицирования идентичны.

В стали 45 после лазерной обработки (резка и модифицирование) выявлена ЗГЛТВ шириной 80...170 мкм. Микроструктура ЗГЛТВ (см. рис. 6, в) представляет собой троостомартенсит и карбиды (точечная сыпь из цементитных частиц) размером до 1 мкм. Микротвердость ЗГЛТВ составляет 450...470 HV. Ширина и структура ЗГЛТВ у всех четырех сторон образца идентичны. Структура и микротвердость ЗГЛТВ после лазерной резки и лазерного модифицирования идентичны.

Микроструктура исследуемых сталей на основной плоскости идентична вышеприведенной на рисунке 5 (феррит + перлит + карбиды).

Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки материалов [3–20].

Выводы

1. Выявлены закономерности изменения структуры зоны газолазерного термического воздействия после лазерной обработки (резка, модифицирование). Установлено, что повторная обработка лазером (лазерное модифицирование) кромки реза не приводит к изменению структурных составляющих и микротвердости в зоне газолазерного термического воздействия, полученных после лазерной резки.

2. Анализ поверхности образцов сталей марок 20, 35, 45 после лазерной резки выявил наличие микротрещин на поверхности реза, причем при снижении скорости резки и увеличении мощности лазерного излучения количество микротрещин возрастает. Подобная закономерность обусловлена более неравномерным распределением термических напряжений,

возникающих вследствие неравномерного остывания поверхности реза.

3. Выявлено, что применение лазерного модифицирования поверхности реза способствует залечиванию имеющихся микротрещин, а также способствует формированию более плотной структуры поверхностного слоя за счет его оплавления.

4. Установлено, что характер изменения микротвердости у всех исследованных марок сталей одинаков: наибольшие значения достигаются около поверхности газолазерной обработки и составляют, например для стали марки 35 470...560 HV, что в 3,2–3,9 раза больше исходной микротвердости (145 HV). Таким образом, на поверхности детали после лазерной обработки формируется упрочненный слой, обладающий повышенной износостойкостью.

5. Показано, что применение лазерного модифицирования поверхности в качестве дополнительной операции при изготовлении деталей методом лазерной резки позволяет улучшить качество (шероховатость) поверхностного слоя. При этом наибольший эффект снижения шероховатости дает лазерное модифицирование в три прохода по плоскости X-Y.

Список литературы

1. Упрочнение деталей лучом лазера / В. С. Коваленко, Л. Ф. Головкин, Г. В. Меркулов, А. И. Стрижак; под общ. ред. В. С. Коваленко. Киев: Техника, 1981. 131 с.
2. Комплекс научно-технических, проектно-конструкторских и технологических разработок по созданию, изготовлению и внедрению высокоточного импортозамещающего оборудования качественной лазерной и газоплазменной обработки листового проката: монография / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, И. П. Грашкин, И. В. Минаев, С. И. Полосин, И. В. Тихонова, А. Е. Чеглов, Д. М. Хонелидзе; под ред. Н. Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. 188 с.
3. Перспективы промышленных применений лазерной очистки материалов / В. П. Вейко, А. А. Кишалов, Т. Ю. Мути, В. Н. Смирнов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 3 (79) С. 50–54.
4. Суслов А. Г. Качество поверхностного слоя деталей машин. М.: Машиностроение, 2000. 320 с.

5. Лазерная очистка в машиностроении и приборостроении / В. П. Вейко, В. Н. Смирнов, А. М. Чирков, Е. А. Шахно. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 103 с.
6. Лазерная очистка поверхностей металлов: физические процессы и применение / В. П. Вейко, Т. Ю. Мути́н, В. Н. Смирнов, Е. А. Шахно, С. А. Батище // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2008. Т. 51, № 4. С. 30–36.
7. Lu Y. F., Ren Z. M. Laser microprocessing and the applications in microelectronics industry // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4157. P. 191–199.
8. Влияние параметров лазерной резки на качество поверхности реза стальных листов / И. В. Минаев, Н. Н. Сергеев, И. В. Тихонова, А. Е. Гвоздев, Д. М. Хонелидзе, И. В. Голышев // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2014. Вып. 3. С. 50–58.
9. Многопараметрическая оптимизация параметров лазерной резки стальных листов / А. Е. Гвоздев, И. В. Голышев, И. В. Минаев, А. Н. Сергеев, Н. Н. Сергеев, И. В. Тихонова, Д. М. Хонелидзе, А. Г. Колмаков // Материаловедение. 2015. № 2. С. 31–36.
10. Распределение температур и структура в зоне термического влияния для стальных листов после лазерной резки / А. Е. Гвоздев, Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, А. Г. Колмаков, И. В. Тихонова, А. Н. Сергеев, Д. А. Провоторов, Д. М. Хонелидзе, Д. В. Малий, И. В. Голышев // Материаловедение. 2016. № 9. С. 3–7.
11. Влияние содержания углерода и параметров лазерной резки на строение и протяженность зоны термического влияния стальных листов / Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, А. Е. Гвоздев, А. Е. Чеглов, И. В. Тихонова, О. М. Губанов, И. А. Цыганов, Е. С. Алявдина, А. Д. Бреки // Сталь. 2018. № 5. С. 21–26.
12. Методология выбора режимов лазерной резки листов из конструкционных сталей для обеспечения требуемого комплекса показателей качества поверхности / Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Е. Гвоздев, А. Г. Колмаков, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, Д. В. Малий // Материаловедение. 2019. № 10. С. 25–32.
13. Формирование поверхности реза и поверхностное упрочнение при лазерной резке звездочек цепных передач из сталей СТЗ и 30ХГСА / И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Е. Гвоздев, А. Г. Колмаков, Е. А. Архипова // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 9. С. 16–21.
14. Особенности строения зоны газолазерного термического влияния конструкционных легированных сталей марок 09Г2С и 20Х13 / И. В. Минаев, А. Е. Гвоздев, С. Н. Кутепов, Д. С. Клементьев, А. А. Калинин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2022. Вып. 10. С. 499–506.
15. Взаимодействие лазерного излучения с веществом, силовая оптика / В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков, Е. Б. Яковлев. М.: Физматлит, 2008. 312 с.
16. Ведерникова И. И., Полетаев В. А. Упрочнение рабочих поверхностей деталей машин лазерным модифицированием // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2008. Вып. 3. С. 1–3.
17. Корнеев В. В., Косырев Ф. К., Морящев С. Ф. О некоторых зависимостях термообработки лазером // Физика и химия обработки материалов. 1980. № 36. С. 32–33.
18. Спиридонов Н. В., Кобяков О. С., Куприянов И. Л. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин. Минск: Вышэйш. шк., 1988. 155 с.
19. Крапошин В. С., Шахлевич К. П., Вяземский М. Г. Влияние лазерного нагрева на количество остаточного аустенита в сталях и чугунах // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. № 10. С. 21–23.

20. Войтович О. Н., Соколов И. О. Исследование влияния параметров лазерной термообработки на свойства упрочненных поверхностных слоев // Вестник Белорусско-Российского университета. 2013. № 2 (39). С. 6–14.

Reference

1. Kovalenko V. S., Golovko L. F., Merkulov G. V., Strizhak A. I. Uprochnenie detalei luchom lazera [Hardening of parts with a laser beam]; ed. by V. S. Kovalenko. Kyiv, Tekhnika Publ., 1981. 131 p.
2. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Gvozdev A. E., Grashkin I. P., Minaev I. V., Polosin S. I., Tikhonova I. V., Cheglov A. E., Khonelidze D. M. Kompleks nauchno-tekhnicheskikh, proektno-konstruktorskikh i tekhnologicheskikh razrabotok po sozdaniyu, izgotovleniyu i vnedreniyu vysokotochnogo importozameshchayushchego oborudovaniya kachestvennoi lazernoi i gazoplazmennoi obrabotki listovogo prokata [A complex of scientific and technical, design and technological developments for the creation, manufacture and implementation of high-precision import-substituting equipment for high-quality laser and gas-plasma processing of sheet metal]; ed. by N. N. Sergeev. Tula, TulSU Publ., 2014. 188 p.
3. Veiko V. P., Kishalov A. A., Mutin T. Y., Smirnov V. N. Perspektivy industrial'nykh primeneni lazernoi ochistki materialov [Prospects of industrial applications of laser cleaning of materials]. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik informatsionnykh tekhnologii, mekhaniki i optiki* = *Scientific and Technical Bulletin of Information Technologies, Mechanics and Optics*. 2012, no. 3 (79), pp. 50–54.
4. Suslov A. G. Kachestvo poverkhnostnogo sloya detalei mashin [The quality of the surface layer of machine parts]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2000. 320 p.
5. Veiko V. P., Smirnov V. N., Chirkov A. M., Shakhno E. A. Lazernaya ochistka v mashinostroenii i priborostroenii [Laser cleaning in mechanical engineering and instrumentation]. St. Petersburg, ITMO Research Institute, 2013. 103 p.
6. Veiko V. P., Mutin T. Y., Smirnov V. N., Shakhno E. A., Batishche S. A. Lazernaya ochistka poverkhnostei metallov: fizicheskie protsessy i primeneniye [Laser cleaning of metal surfaces: physical processes and applications]. *Izvestiya vysshchikh uchebnykh zavedenii. Priborostroenie* = *Proceedings of Higher Educational Institutions. Instrumentation*, 2008, vol. 51, no. 4, pp. 30–36.
7. Lu Y. F., Ren Z. M. Laser microprocessing and the applications in microelectronics industry [Laser microprocessing and the applications in microelectronics industry]. *Proc. SPIE*, 2000, vol. 4157, pp. 191–199.
8. Minaev I. V., Sergeev N. N., Tikhonova I. V., Gvozdev A. E., Khonelidze D. M., Golyshhev I. V. Vliyanie parametrov lazernoi rezki na kachestvo poverkhnosti reza stal'nykh listov [The influence of laser cutting parameters on the quality of the cutting surface of steel sheets]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki* = *Izvestiya Tula State University. Technical sciences*, 2014, is. 3, pp. 50–58.
9. Gvozdev A. E., Golyshhev I. V., Minaev I. V., Sergeev A. N., Sergeev N. N., Tikhonova I. V., Khonelidze D. M., Kolmakov A. G. Mnogoparametricheskaya optimizatsiya parametrov lazernoi rezki stal'nykh listov [Multiparametric optimization of parameters of laser cutting of steel sheets]. *Materialovedenie* = *Materials Science*, 2015, no. 2, pp. 31–36.
10. Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Minaev I. V., Kolmakov A. G., Tikhonova I. V., Sergeev A. N., Provotorov D. A., Khonelidze D. M., Maliy D. V., Golyshhev I. V. Raspredelenie temperatur i struktura v zone termicheskogo vliyaniya dlya stal'nykh listov posle lazernoi rezki

[Temperature distribution and structure in the zone of thermal influence for steel sheets after laser cutting]. *Materialovedenie = Materials Science*, 2016, no. 9, pp. 3–7.

11. Sergeev N. N., Minayev I. V., Gvozdev A. E., Cheglov A. E., Tikhonova I. V., Gubanov O. M., Tsyganov I. A., Alyavdina E. S., Breki A. D. Vliyanie sodержaniya ugleroda i parametrov lazernoi rezki na stroenie i protyazhennost' zony termicheskogo vliyaniya stal'nykh listov [Influence of carbon content and parameters of laser cutting on the structure and length of the heat-affected zone of steel sheets]. *Stal' = Stal*, 2018, no. 5, pp. 21–26.

12. Sergeev N. N., Minaev I. V., Tikhonova I. V., Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Maliy D. V. Metodologiya vybora rezhimov lazernoi rezki listov iz konstruktsionnykh stalei dlya obespecheniya trebuemogo kompleksa pokazatelei kachestva poverkhnosti [Methodology for selecting modes of laser cutting of sheets from structural steels to ensure the required set of indicators of surface quality]. *Materialovedenie = Material Science*, 2019, no. 10, pp. 25–32.

13. Minaev I. V., Tikhonova I. V., Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Arkhipova E. A. Formirovanie poverkhnosti reza i poverkhnostnoe uprochnenie pri lazernoi rezke zvezdochek tsepnykh peredach iz stalei ST3 i 30KhGSA [Formation of the cut surface and surface hardening during laser cutting of chain gear sprockets from ST3 and 30KhGSA steels]. *Deformatsiya i razrushenie materialov = Deformation and destruction of materials*, 2020, no. 9, pp. 16–21.

14. Minaev I. V., Gvozdev A. E., Kutepov S. N., Klementyev D. S., Kalinin A. A. Osobennosti stroeniya zony gazolazernogo termicheskogo vliyaniya konstruktsionnykh legirovannykh stalei marok 09G2S i 20Kh13 [Features of the structure of the zone of gas-laser thermal influence of structural alloy steels of grades 09G2S and 20Kh13]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki = Izvestiya Tula State University. Technical Sciences*, 2022, Is. 10, pp. 499–506.

15. Veiko V. P., Libenson M. N., Chervyakov G. G., Yakovlev E. B. Vzaimodeistvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom, silovaya optika [Interaction of laser radiation with matter, power optics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2008. 312 p.

16. Vedernikova I. I., Poletaev V. A. Uprochnenie rabochikh poverkhnostei detalei mashin lazernym modifitsirovaniem [Hardening of working surfaces of machine parts by laser modification]. *Vestnik Ivanovskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta = Bulletin of the Ivanovo State Power Engineering University*, 2008, is. 3, pp. 1–3.

17. Korneev V. V., Kosyrev F. K., Moryashchev S. F. O nekotorykh zavisimostyakh termoobrabotki lazerom [On some dependencies of laser heat treatment]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and chemistry of materials processing*, 1980, no. 36, pp. 32–33.

18. Spiridonov N. V., Kobyakov O. S., Kupriyanov I. L. Plazmennye i lazernye metody uprochneniya detalei mashin [Plasma and laser methods of hardening machine parts]. Minsk, Vysheysh. shk. Publ., 1988. 155 p.

19. Kraposhin V. S., Shakhlevich K. P., Vyazemsky M. G. Vliyanie lazernogo nagreva na kolichestvo ostatochnogo austenita v stalyakh i chugunakh [The effect of laser heating on the amount of residual austenite in steels and cast irons]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metal Science and heat treatment of metals*, 1989, no. 10, pp. 21–23.

20. Voitovich O. N., Sokorov I. O. Issledovanie vliyaniya parametrov lazernoi termoobrabotki na svoystva uprochnennykh poverkhnostnykh sloev [The research into the influence of laser thermal processing parameters on the properties of strengthened surface layers]. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo universiteta = Bulletin of the Belarusian-Russian University*, 2013, no. 2 (39), pp. 6–14.

Информация об авторах / Information about the Authors

Минаев Игорь Васильевич, кандидат технических наук, генеральный директор, ООО НПП «Телар», г. Тула, Российская Федерация, e-mail: ivminaev1960@yandex.ru

Igor V. Minaev, Cand. of Sci. (Engineering), General Director, Research and Production Enterprise Telar LLC, Tula, Russian Federation, e-mail: ivminaev1960@yandex.ru

Кутепов Сергей Николаевич, кандидат педагогических наук, доцент, доцент кафедры «Технологии и сервиса», Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: kutepovsn@yandex.ru

Sergey N. Kutepov, Cand. of Sci. (Pedagogical), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: kutepov.sergei@mail.ru

Клементьев Денис Сергеевич, преподаватель кафедры технологии и сервиса, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: denis.klementev.93@mail.ru

Denis S. Klementyev, Lecturer of the Department of Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: denis.klementev.93@mail.ru

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

Evgeniy V. Ageev, Dr. of Sci. (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

Журба Данила Владимирович, аспирант, Национальный исследовательский университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: zhurba.danila306@yandex.ru

Danila V. Zhurba, Post-Graduate Student, National Research University ITMO, St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: zhurba.danila306@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-70-85>

Об использовании повторной низкотемпературной нитроцементации для эффективного упрочнения коленчатых валов автомобилей КАМАЗ, шлифованных под ремонтные размеры

В. И. Колмыков¹, Р. Ю. Костин¹ ✉, Ю. С. Воробьев¹, Д. В. Колмыков²

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

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

✉ e-mail: kostin004@gmail.com

Резюме

Целью работы является разработка эффективной технологии поверхностного упрочнения коленчатых валов двигателей КАМАЗ 740, восстановленных перешлифовкой под ремонтные размеры, путем их ускоренной низкотемпературной нитроцементации в условиях автосервисных (авторемонтных) предприятий.

Методы. Нитроцементацию образцов проводили в азотисто-углеродной пасте. Нагрев образцов с нитроцементующим покрытием проводили в лабораторной печи с вертикальной нагрузкой СШОЛ-12-МЗ-У4. Нитроцементованные образцы подвергали металлографическому анализу с использованием оптического микроскопа Axio Observer.A1m и электронного сканирующего микроскопа Quanta TM 3D200i. Фазовый анализ диффузионных слоев на образцах, нитроцементованных по различным режимам, проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S. Микротвердость нитроцементованных образцов измеряли с помощью микротвердомера Duramin-5 с компьютером и программным обеспечением. Твердость нитроцементованных образцов измеряли на твердомере ТК-2М (Роквелл) по шкале «А» по стандартной методике.

Результаты. Представлена технология низкотемпературной нитроцементации азотированных коленчатых валов автомобилей КАМАЗ после их ремонта шлифованием с удалением упрочненного слоя с поверхностей коренных и шатунных шеек. Показано, что нитроцементация стали 42ХМФА, из которой изготавливают коленчатые валы, при температуре 520...580°C в течение 3-х часов в высокоактивной пасте обеспечивает получение упрочненных слоев по глубине, структуре, фазовому составу и твердости, практически идентичных азотированным слоям. Такая нитроцементация может быть полноценной и эффективной заменой повторного азотирования восстанавливаемых валов, предусмотренного технической документацией на ремонт двигателей КАМАЗ категорий Е-2, Е-3 и Е-4.

Заключение. Невысокая трудоемкость и технологическая простота нитроцементации позволит использовать ее для упрочнения коленчатых валов всех семи ремонтных размеров, предусмотренных для этих деталей, что может дать очень большой экономический эффект.

Ключевые слова: коленчатый вал; упрочненный слой; ремонтные размеры; нитроцементация; структура; фазовый состав; микротвердость.

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

© Колмыков В. И., Костин Р. Ю., Воробьев Ю. С., Колмыков Д. В., 2023

Для цитирования: Об использовании повторной низкотемпературной нитроцементации для эффективного упрочнения коленчатых валов автомобилей КАМАЗ, прошлифованных под ремонтные размеры / В. И. Колмыков, Р. Ю. Костин, Ю. С. Воробьев, Д. В. Колмыков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 70–85. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-70-85>

Поступила в редакцию 11.03.2023

Подписана в печать 18.04.2023

Опубликована 30.05.2023

On the Use of Repeated Low-Temperature Nitrocementation for Effective Hardening of the Crankshafts of KAMAZ Vehicles, Ground to Repair Dimensions

Valery I. Kolmykov¹, Roman Y. Kostin¹ ✉, Yunis S. Vorobyev¹,
Denis V. Kolmykov²

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: kostin004@gmail.com

Abstract

Purpose of research the aim of the work is to develop an effective technology for surface hardening of the crankshafts of KAMAZ 740 engines, restored by re-grinding to repair dimensions, by means of their accelerated low-temperature nitrocementation in the conditions of car service (car repair) enterprises.

Methods. Nitrocementation of the samples was carried out in a nitrogen-carbon paste. The samples with a nitro-cementing coating were heated in a laboratory furnace with a vertical load of SSHOL-12-M3-U4. The nitrocemented samples were subjected to metallographic analysis using an Axio Observer.A1m optical microscope and a Quanta TM 3D200i electron scanning microscope. Phase analysis of diffusion layers on samples nitrocemented according to various modes was carried out on an XRD-7000S X-ray diffractometer. The microhardness of the nitrocemented samples was measured using a Duramin-5 microhardness meter with a computer and software. The hardness of the nitrocemented samples was measured on a TK-2M (Rockwell) hardness tester on the "A" scale according to the standard method.

Results. The technology of low-temperature nitrocementation of nitrided crankshafts of KAMAZ vehicles after their repair by grinding with the removal of the hardened layer from the surfaces of the root and connecting rod necks is presented. It is shown that nitrocementation of 42HMFA steel, from which crankshafts are made, at a temperature of 520...580 °C for 3 hours in a highly active paste ensures the production of hardened layers in depth, structure, phase composition and hardness are almost identical to nitrided layers. Such nitrocementation can be a full-fledged and effective replacement for the re-nitriding of the restored shafts provided for in the technical documentation for the repair of KAMAZ engines, categories E-2, E-3 and E-4.

Conclusion. The low labor intensity and technological simplicity of nitrocementation will allow it to be used to strengthen the crankshafts of all seven repair sizes provided for these parts, which can give a very large economic effect.

Keywords: crankshaft; hardened layer; repair dimensions; nitrocementation; structure; phase composition; microhardness.

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

For citation: Kolmykov V. I., Kostin R. Y., Vorobyev Y. S., Kolmykov D. V. On the Use of Repeated Low-Temperature Nitrocementation for Effective Hardening of the Crankshafts of KAMAZ Vehicles, Ground to Repair Dimensions. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 70–85. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-70-85>

Received 11.03.2022

Accepted 18.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Коленчатый вал является одной из самых дорогих и наиболее тяжелонагруженных деталей автомобильного двигателя. В процессе работы на коленчатый вал действуют знакопеременные нагрузки, вибрации и повышенные температуры, а также интенсивное трение, зачастую в неблагоприятных условиях (при масляном голоде, в присутствии абразивных частиц и агрессивных веществ). Также воздействия вызывают деструктивные процессы в материалах коленчатых валов, по большей части в поверхностных слоях, которым эти материалы должны противостоять длительное время [1–3].

Коленчатые валы двигателей КАМАЗ изготавливаются из высококачественной стали 42ХМФА (ТУ 14-1-1296-75) и упрочняются либо поверхностной закалкой ТВЧ (коленвалы двигателей экологических классов Е-О и Е-1), либо азотированием (коленвалы двигателей Е-2, Е-3 и Е-4). Последние поколения двигателей оборудованы турбонаддувом, системами Common Rail и электронным управлением и отличаются повышенной мощностью (360...440 л.с.), поэтому и к их деталям предъявляются повышенные требования по прочности и износостойкости и предопределяется использование азотирования для эффективного поверхностного упрочнения. Азотирование коленчатых валов нового поколения, проводимое в среде аммиака в течение 30 часов при температуре 560°C, обеспечивает повышение твердости коренных и шатунных шеек до HV 800...1000 и обуславливает повышение до ремонтного ресурса двигателей до 800 тыс. км. Это более чем в два раза выше ресурсов двигателей первого поколения (300...400 тыс. км.), коленчатые валы которых упрочняются поверхностной закалкой токами высокой частоты (ТВЧ) [4–6].

С другой стороны, коленчатые валы, упрочненные азотированием, имеют пониженную ремонтпригодность или вовсе

являются неремонтопригодными из-за весьма тонкого упрочненного слоя на поверхности (~0,4 мм). Это можно считать недостатком метода азотирования применительно к упрочнению коленчатых валов, т. к. повторное многократное использование таких сложных и дорогостоящих (до 200 тыс. руб.) деталей после эффективного восстановления может обеспечить значительную экономию материальных производственных и трудовых ресурсов и повысить эффективность автомобильных перевозок [7–9].

Технология ремонта коленчатых валов, принятая в настоящее время на отечественных автосервисных предприятиях, предусматривает шлифование коренных и шатунных шеек до выведения дефектов с их поверхностей, при котором с них удаляется часть металла. Такой ремонт производится с использованием ступенчатых категорий ремонтных размеров и предусматривает уменьшение диаметров шеек на одну ступень на 0,25 мм, что соответствует мировой практике двигателестроения [10–15].

Упрочненный слой на азотированном коленчатом вале весьма тонок (~0,4 мм), поэтому вал допускает только одну перешлифовку (на 0,25 мм), при которой уже заметно (в 2–3 раза) снижаются его триботехнические характеристики. После второй перешлифовки азотированный коленчатый вал практически полностью теряет упрочненный слой и становится непригодным для эксплуатации.

В руководстве по эксплуатации двигателей классов Е-2, Е-3 и Е-4 (740 37-400, 740 64-420, 740 74-420, 740 75-440 и др.) предусмотрено после второй перешлифовки дополнительное азотирование для восстановления упрочненного слоя на поверхности [5; 6]. Однако на практике дополнительное азотирование коленчатых валов не проводится ввиду его технологической сложности и высокой себестоимости

сти, а также ввиду отсутствия на автосервисных предприятиях, где производится ремонт коленчатых валов, необходимого термического оборудования.

Материалы и методы

Исследования низкотемпературной нитроцементации проводились на образцах, представляющих собой темплеты, вырезанные механическим способом с обильным охлаждением из изношенного коленчатого вала КАМАЗ 740-64 (Евро 3), ранее упрочненного (при изготовлении) газовым азотированием. Химический состав образцов, определенный на оптико-эмиссионном спектрометре OBLF VeOS, следующий: 0,43% С; 1,18% Cr; 0,43% Мо; 0,11% V; 0,77% Mn; 0,33% Si (содержание S, P, Ni и Cu – менее 0,025%). По химическому составу материал образцов соответствует стали 42ХМФА, производимой согласно ТУ 14-1-5520-2005 ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат».

Нитроцементацию образцов проводили в азотисто-углеродной пасте, которая отличается высокой активностью при температурах «мягкого азотирования» (540...580°C) и очень удобна для мелкосерийного ремонтного производства, т. к. может наноситься на детали самых различных форм и размеров, а также на отдельные (рабочие) части этих деталей [16–18].

Состав нитроцементующей пасты следующий, мас. %: карбанид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 30; железосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20; аморфный углерод (сажа ДГ-100) 50; раствор карбометилцеллюлозы (клей КМЦ) – до состояния густой пасты. Названная паста состоит из дешёвых и весьма доступных веществ и практически безопасна с точки зрения токсичности. Паста наносилась на образцы слоем 1,5...2 мм и высушивалась, в результате чего на их поверхностях получалось твер-

дое азотисто-углеродное покрытие, хорошо удерживающееся на нитроцементуемых поверхностях. При использовании такого покрытия процесс насыщения стали азотом значительно ускоряется, т. к. генерирование активных атомов диффузанта максимально приближено к насыщаемой поверхности, где они тут же поглощаются сталью. Скорость нитроцементации в таком покрытии приближается к скорости цианирования стали в цианистых солях (например, к скорости Tenifer-процесса).

Нагрев образцов с нитроцементующим покрытием проводили в лабораторной печи с вертикальной нагрузкой СШОЛ-12-МЗ-У4 с размерами рабочего пространства $\varnothing 115 \times 220$ мм с автоматическим регулированием и поддержанием (с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$) температуры. В печь помещалась герметизированная репорта ($\varnothing 100 \times 200$ мм), в которую укладывались подготовленные образцы, и в процессе нитроцементации подливался триэтаноламин (5 кап/мин). Последний, диссоциируя при повышенной температуре, создавал в репорте азотсодержащую атмосферу и обеспечивал вытеснение кислорода и азотный подпор активного покрытия на поверхности образцов.

Температура нитроцементации принималась равной температуре азотирования, используемой при изготовлении коленчатых валов, т. е. 520...580°C, длительность нитроцементации составляла 1–3 часа (в 10–30 раз меньше длительности традиционного газового азотирования). По окончании нитроцементации образцы осаждали в воде.

Нитроцементованные образцы подвергали металлографическому анализу с использованием оптического микроскопа Axio Observer.A1m и электронного сканирующего микроскопа Quanta TM 3D200i. Последний использовался также для рентгеноспектрального анализа поверхностей

нитроцементованных образцов для определения их элементного состава. Фазовый анализ диффузионных слоев на образцах, нитроцементованных по различным режимам, проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S. Рентгеновская съемка проводилась в хромовом $K\alpha$ -излучении, регистрация и расшифровка дифрактограмм с выводом на экран монитора и фиксированием результатов в памяти.

Микротвердость нитроцементованных образцов измеряли с помощью микротвердомера Duramin-5 с компьютером и программным обеспечением, позволяющим измерять отпечатки индентора автоматически. Распределение микротвердости по сечению диффузионных слоев на

нитроцементованных образцах из стали 42ХМФА исследовали на поперечных не травленных микрошлифах. Твердость нитроцементованных образцов измеряли на твердомере ТК-2М (Роквелл) по шкале «А» по стандартной методике.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов исследования низкотемпературной нитроцементации («мягкого азотирования») стали 42ХМФА показывает, что при всех исследованных температурах (520...580°C) на поверхности стали образовались упрочненные слои, имеющие две чётко выраженные зоны (рис. 1).

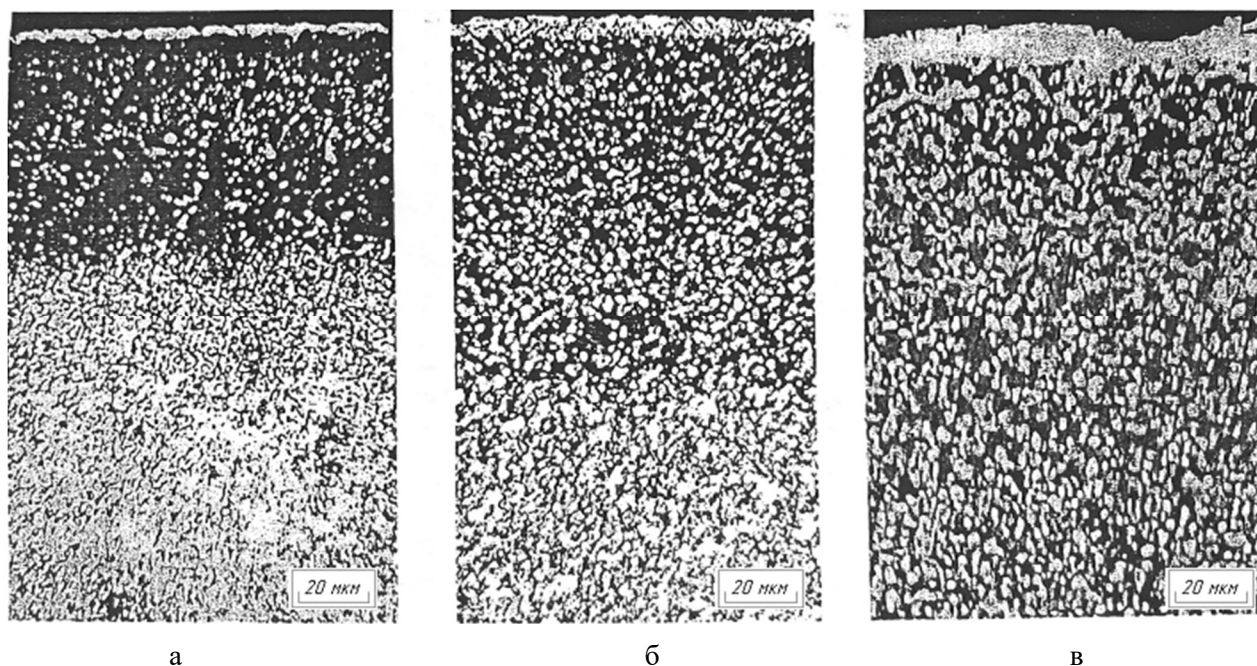


Рис. 1. Микроструктуры диффузионных слоев на поверхности стали 42ХМФА, нитроцементованной в высокоактивной среде в течение 3-х часов при различных температурах: а – 520°C; б – 560°C; в – 580°C.

Fig. 1. Microstructures of diffusion layers on the surface of 42HMFA steel, nitrocemented in a highly active medium for 3 hours at various temperatures: a – 520°C; б – 560°C; c – 580°C

Поверхностные слои, полученные низкотемпературной нитроцементацией стали 42ХМФА в высокоактивной среде за относительно небольшое время, по структуре практически идентичны азоти-

рованным слоям, полученным азотированием этой стали в газовой атмосфере при изготовлении коленчатых валов на заводе (рис. 2).

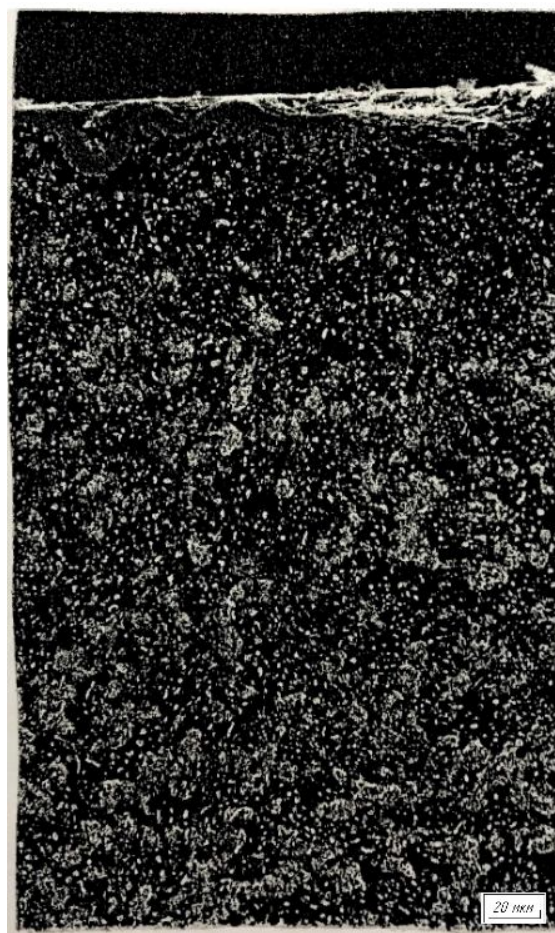


Рис. 2. Микроструктура азотированного слоя на стали 42ХМФА, полученного в атмосфере аммиака при температуре 520°С в течение 30 часов

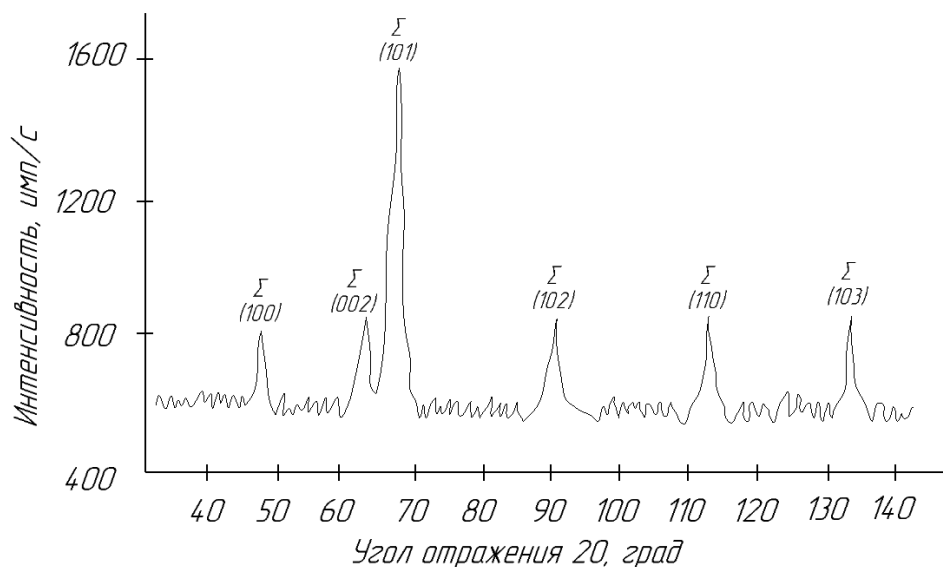
Fig. 2. Microstructure of the nitrided layer on 42HMPH steel obtained in an ammonia atmosphere at a temperature of 520° C for 30 hours

На поверхности всех нитроцементованных слоёв имеются тонкие нетравящиеся зоны (корка), как и на азотированном слое, где эта корка представлена нитридами железа и легирующих элементов [19]. Поверхностные зоны на нитроцементованных слоях представлены карбонитридами, изоморфными с гексагональным ϵ -нитридом (рис. 3, а). Под зоной карбонитридов в нитроцементованных слоях находятся более глубокие двухфазные зоны, как и в азотированных слоях, состоящих из λ -твёрдого раствора и многочисленных включений ϵ -фазы (рис. 3, б).

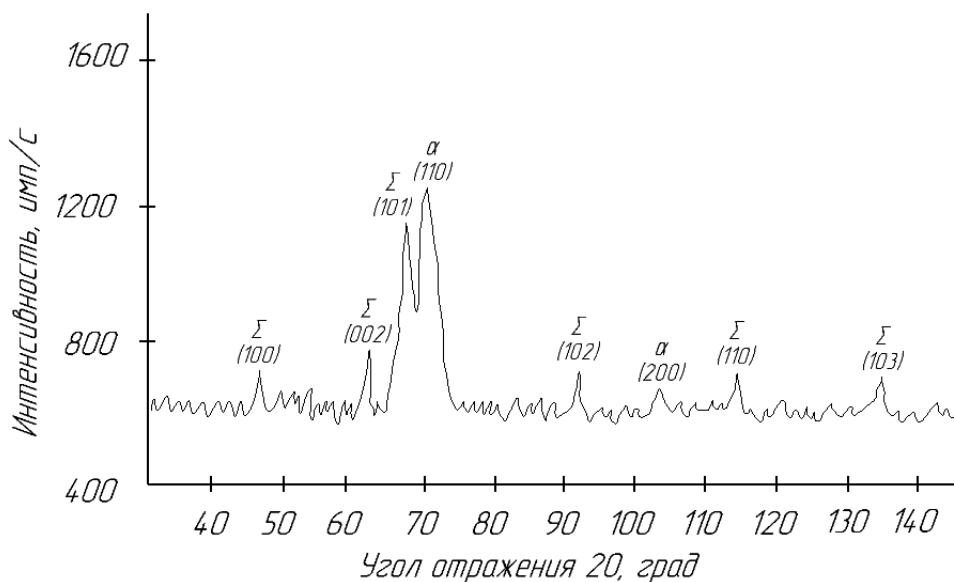
Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами фунда-

ментальных работ Б. Прженосила [20], где показано, что строение нитроцементованных слоев определяется активностью азота и углерода в стали, которая зависит, главным образом, от температуры процесса и от состава насыщающей среды.

При температурах «мягкого азотирования» (520...580°С) исходная структура стали представлена ферритом, в котором точно хорошо растворяется азот и не растворяется углерод. Концентрация углерода в нитроцементованных слоях, полученных при температурах 520...580°С, практически не отличается от исходной концентрации стали.



а



б

Рис. 3. Дифрактограммы нитроцементованного (560°C, 3 часа) слоя стали 42ХМФА:
а – поверхность; б – 0,1 мм от поверхности.

Fig. 3. Diffractograms of nitro-cemented (560°C, 3 hours) 42HMFA steel layers: а – surface;
б – 0.1 mm from the surface

На нитроцементованной поверхности исследуемой стали 42ХМФА (в карбонитридной зоне) наблюдается повышенное содержание азота, а также некоторое количество углерода, входящего, по-видимому, в состав ϵ -фазы. Кроме того, на поверхности имеются следы хрома, воль-

фрама и молибдена, присутствующие в стали в виде легирующих элементов (рис. 4).

Исследования показали, что глубина и твердость диффузионных слоев на стали 42ХМФА заметно зависит от температуры нитроцементации (табл.).

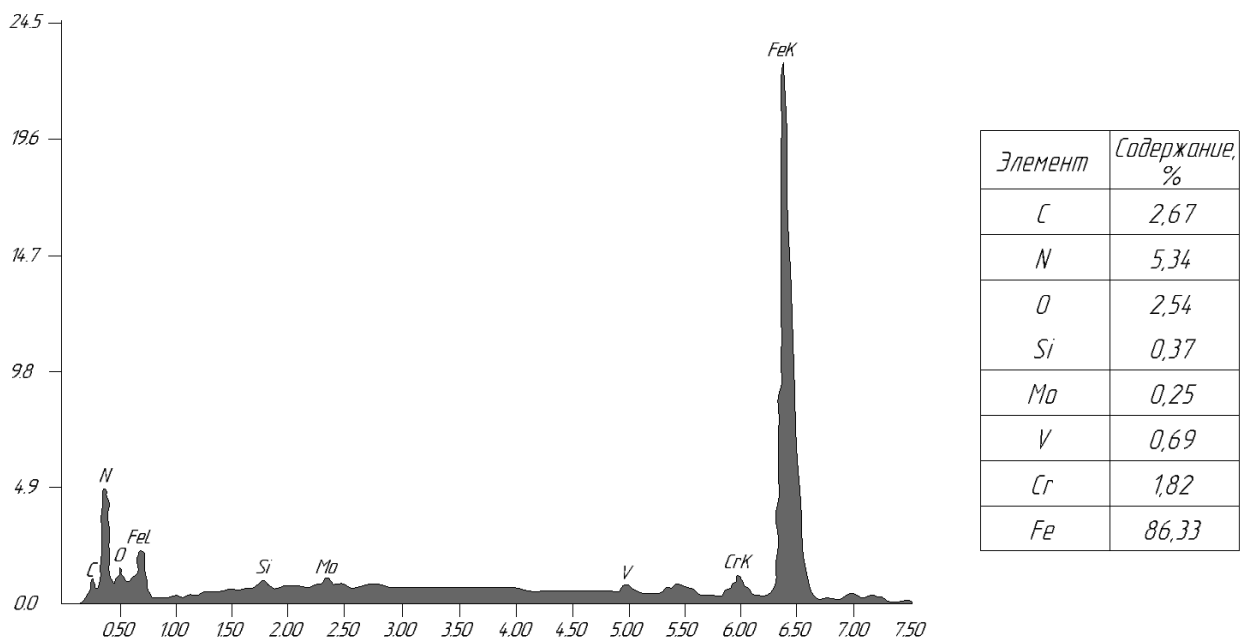


Рис. 4. Рентгеновский спектр, снятый с поверхности, стали 42ХМФА, нитроцементованной при температуре 560°C в течение 3-х часов

Fig. 4. X-ray spectrum taken from the surface of 42HMFA steel, nitrocemented at a temperature of 560°C for 3 hours

Таблица 1. Глубина и твердость упрочненных слоев на поверхности стали 42ХМФА

Table 1. The depth and hardness of the hardened layers on the surface of steel 42KHMFA

Характер упрочняющей обработки	Общая глубина упрочненного слоя, мм	Толщина карбонитридной (нитридной) зоны, мкм	Поверхностная твердость, HRA
Нитроцементация, 520°C, 3 ч	0,16...0,18	8...12	78...80
Нитроцементация, 560°C, 3 ч	0,23...0,28	25...30	80...84
Нитроцементация, 580°C, 3 ч	0,27...0,31	37...41	82...85
Азотирование, 560°C, 30 ч	0,28...0,30	9...12	80...82

При повышении температуры нитроцементации увеличивается как общая глубина упрочненного слоя на поверхности стали 42ХМФА, так и, особенно, толщина карбонитридной зоны (корки) на поверхности. Повышение температуры обработки образцов в высокоактивной среде от 520°C до 580°C при одинаковом времени обработки вызывает увеличение глубины нитроцементованного слоя в 1,6 раза, а увеличение толщины карбонитридной зоны – почти в 4 раза. Очевидно, что в ис-

пользуемой для нитроцементации азотисто-углеродной среде создаются благоприятные условия (повышенная активность азота и углерода) для образования избыточных карбонитридов в нитроцементованных слоях при повышении температуры.

При этом надо отметить, что температура нитроцементации влияет на общую твердость упрочненных слоев, которая является интегральной характеристикой их механических свойств, незначительно. Во

всех случаях нитроцементованные слои имеют весьма высокую твердость HRA 80 и более (8200...8800 МПа).

Сравнивая структуру и свойства нитроцементованных и азотированных слоев на стали 42ХМФА (см. рис. 1 и 2, табл.), можно сделать вывод о том, что низкотемпературный процесс соответствует практически «чистому азотированию», при этом скорость насыщения стали с использованием предлагаемой высокоактивной

азотисто-углеродной пасты значительно (на порядок) выше, чем в газовой среде на основе аммиака. В этом состоит главное преимущество низкотемпературной нитроцементации перед азотированием.

Нитроцементованные, а по существу, азотированные слои на поверхности стали 42ХМФА ввиду весьма сложной структуры имеют неравномерное распределение микротвердости по глубине (рис. 5).

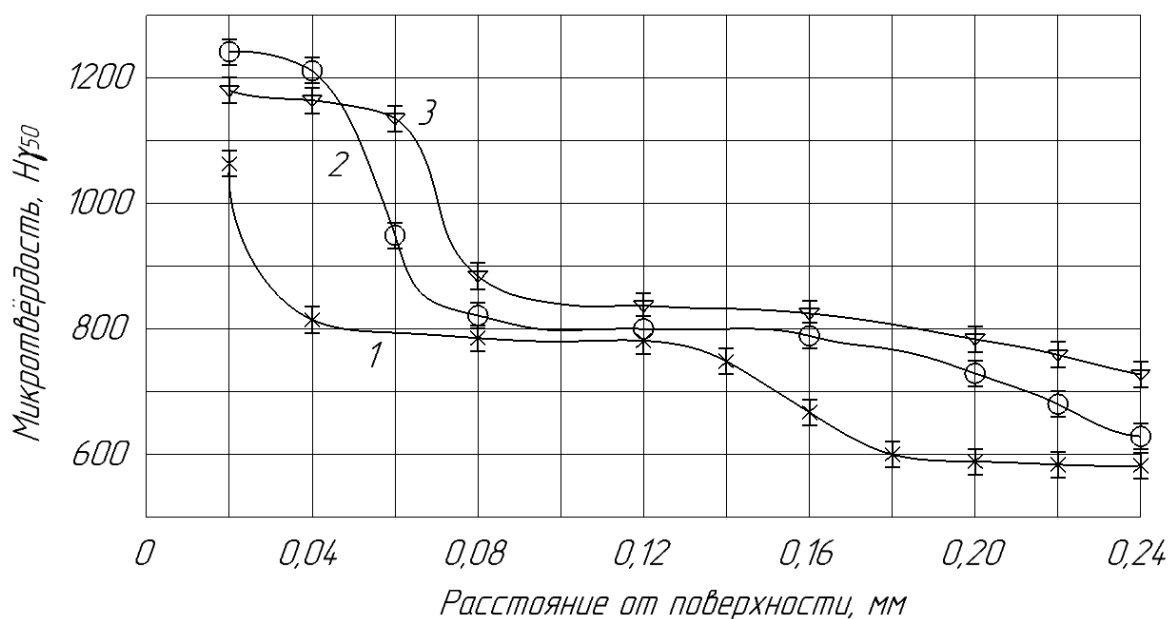


Рис. 5. Распределение микротвердости по глубине диффузионных слоев на поверхности стали 42ХМФА, нитроцементованной в высокоактивной среде в течение 3-х часов при различных температурах: 1 – 520°C; 2 – 560°C; 3 – 580°C.

Fig. 5. Microhardness distribution over the depth of diffusion layers on the surface of 42HMF steel, nitrocemented in a highly active medium for 3 hours at various temperatures: 1 – 520°C; 2 – 560°C; 3 – 580°C.

Максимальная микротвердость поверхности стали 42ХМФА, равная H_m 1240, получается при температуре нитроцементации 560°C, что соответствует температурному режиму традиционного азотирования в аммиаке. При температуре нитроцементации ниже или выше названной оптимальной температуры наблюдается заметное снижение микротвердости поверхностных зон в диффузионных

слоях. Это обусловлено особенностями их структуры и фазового состава.

Карбонитридная корка, образующаяся при пониженной температуре нитроцементации, еще не полностью сформировалась, имеет рыхлое строение и несплошности. При повышенной температуре азотонауглероживания в структуре карбонитридной зоны, наряду с высокотвердой азотистой ε -фазой, появляется обогащенная

γ -фаза и орторомбической фаза, изоморфная с цементитом.

Под коркой карбонитридов в нитроцементованных слоях во всех случаях наблюдается резкое снижение твердости, до H_m 800...900, что соответствует закаленному мартенситу с зернографичным упрочнением карбонитридами. Глубина зоны с такой твердостью в нитроцементованном слое совпадает с глубиной этого слоя, а при переходе к сердцевине твердость плавно уменьшается до постоянных значений H_m 550...600.

Наличие на поверхности стали нитроцементованных слоев, твердость которых сопоставима с твердостью абразивных частиц, могущих попасть в зону трения

между шейками коленчатого вала и соответствующими вкладышами (например, частиц кварца с твердостью H_m 1000), обеспечит высокую износостойкость нитроцементованных деталей [21].

Для эффективного упрочнения коленчатых валов имеет значение не только твердость поверхности, но и глубина упрочненных слоев, от которой зависит длительность работы вала в условиях минимального изнашивания. На рисунке 6 представлены кинетические кривые роста общей глубины диффузионных слоев и карбонитридных зон на поверхности этих слоев при нитроцементации стали 42ХМФА при оптимальной температуре 560°C.

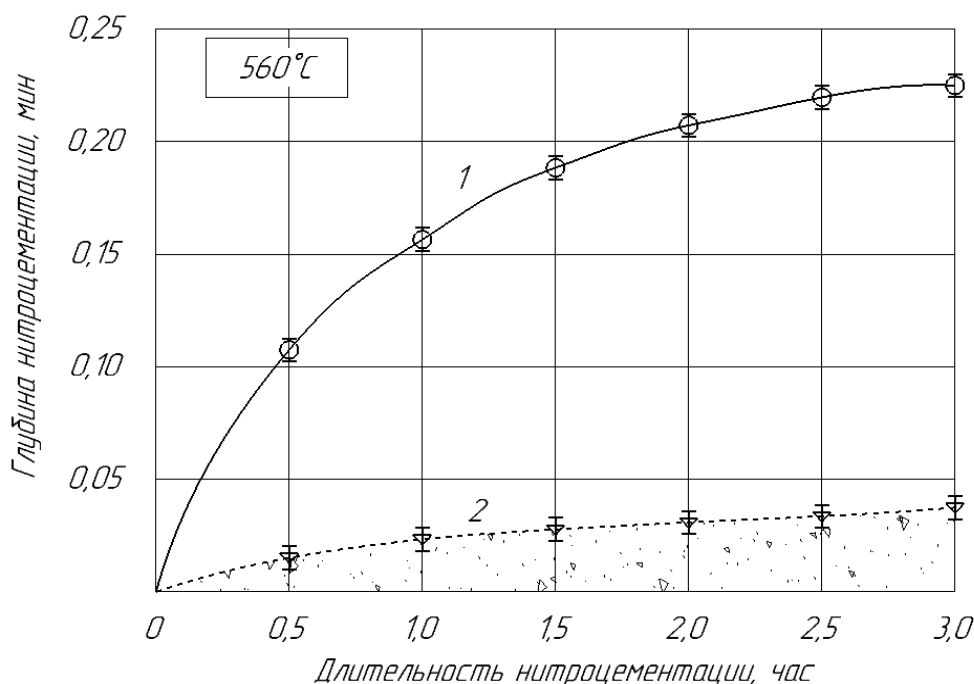


Рис. 6. Зависимость глубины нитроцементации (560°C) стали 42ХМФА от длительности обработки: 1 – общая глубина; 2 – глубина карбонитридной зоны на поверхности

Fig. 6. Dependence of the depth of nitrocementation (560°C) of 42ХМФА steel on the duration of treatment: 1 - the total depth; 2 - the depth of the carbonitride zone on the surface

При увеличении длительности нитроцементации стали 42ХМФА в высокоактивной насыщающей среде скорость роста диффузионных слоев постепенно уменьшается, что, по-видимому, связано со спецификой диффузионных процессов в гете-

рофазных структурах, содержащих карбонитриды, через которые идет диффузия азота.

Наиболее распространенным карбонитридом в тройной системе Fe-C-N (при температуре нитроцементации 560°C) яв-

ляется гексагональная фаза ϵ , которая может быть обозначена стехиометрической формулой $\text{Fe}_{2-3}(\text{NC})$. Она изоморфна с одноименным нитридом, в решетке которого некоторые атомы азота замещены углеродом. Карбонитрид ϵ при одной и той же кристаллической решетке может иметь переменный состав – общее содержание азота и углерода в нем может колебаться от 26,9 до 33,3 ат. % N и C. Такая широкая область гомогенности карбонитрида ϵ по азоту делает возможным диффузию этого элемента через корку карбонитрида на поверхности нитроцементуемой стали. Тем не менее увеличение толщины этой корки снижает интенсивность диффузии через неё азота, что и проявляется в уменьшении скорости нитроцементации при повышении длительности процесса [22].

Высокая твердость нитроцементованных слоев на стали 42ХМФА распространяется на глубину, больше глубины допускаемых износов коленчатых валов, предопределяет возможность использования этого процесса для поверхностного упрочнения таких деталей. Очевидно, что, обеспечивая характеристики структуры и свойств поверхностных слоев, сходные с азотированием, низкотемпературная нитроцементация может служить полноценной заменой азотирования. При этом затраты времени, электроэнергии и денежных средств, необходимых для проведения нитроцементации, будут в разы меньше, чем затраты на процессе азотирования.

Результаты проведенных исследований позволяют сформулировать технологические рекомендации по восстановлению азотированных коленчатых валов автомобилей КАМАЗ. Такие валы, получившие в процессе эксплуатации износы и погибы, превышающие допустимые значения, подвергаются шлифованию на специализированных станках по стандартной технологии. Этими работами занимаются

многочисленные автосервисные и ремонтные предприятия, как российские, так и зарубежные.

При шлифовании коленчатых валов с рабочих поверхностей шеек удаляется наряду с дефектным металлом и упрочненный слой, что является существенным недостатком названной технологии. Нами для восстановления упрочненного слоя на шлифованных коленвалах предлагается усовершенствовать существующую технологию следующим образом.

На шлифованные поверхности коленчатых валов (коренные и шатунные шейки и галтели) наносится кистью, шприцем или другим способом нитроцементующая паста слоем 1,5...2 мм и высушивается. Коленчатые валы с сухим азотисто-углеродным покрытием могут сразу загружаться в печь или храниться до укомплектования партии валов для их одновременной обработки.

Подготовленные таким образом восстанавливаемые валы загружаются в нитроцементационную печь в вертикальном положении для предотвращения деформации при повышенной температуре в процессе обработки. Для такой загрузки необходимо использовать специальное приспособление.

При длине коленчатого вала автомобиля КАМАЗ 790 мм и диаметре 225 мм размеры рабочего пространства печи должны допускать вертикальное расположение нитроцементуемых валов. Например, нитроцементацию коленчатых валов можно проводить в шахтной печи СШЦМ 6.12/9,5, внутренние размеры репорты которой составляют $\varnothing 600 \times 1200$ мм. В такую печь можно одновременно загрузить 5–6 валов, что будет повышать производительность нитроцементации.

Температура в печи должна составлять 540...560°C, длительность нитроцементации – до 3-х часов. В процессе выдержки в репорте печи необходимо через капельницу подавать триэтаноламин

(60 кап/мин) для создания в репорте небольшого избыточного давления азотсодержащей атмосферы (продуктов диссоциации триэтанолamina).

После нитроцементации коленчатые валы извлекаются из печи и охлаждаются на спокойном воздухе или в потоке воздуха от вентилятора. Затем нитроцементованные валы очищаются от остатков обработанного покрытия и подвергаются легкой полировке (0,05...0,010 мм) по поверхностям шеек и галтелей. В таком виде коленчатые валы с повторно упрочненными рабочими поверхностями готовы к установке в блоки двигателей в комплекте с соответствующими ремонтными вкладышами.

Повторная низкотемпературная нитроцементация может быть относительно легко внедрена на автосервисных предприятиях, ремонтирующих коленчатые валы, для чего потребуется только одна нитроцементационная печь (например, СШЦМ 6.12/9,5 стоимостью ~6,5 млн руб.). Повторная нитроцементация (аналогичная азотированию) позволит эффективно восстанавливать коленчатые валы автомобилей КАМАЗ нового поколения с исходным азотированием (Е-2, Е-3 и Е-4). Это позволит многократно использовать каждый дорогостоящий коленчатый вал в соответствии с разработанной ВНИИ ТУВИД «Ремдеталь» гаммой ремонтных размеров, предусматривающей семь ремонтных размеров (от Р0 до Р6), что может дать очень большой экономический эффект и значительно повысить эффективность автомобильных перевозок.

Выводы

На основе проведенных исследований разработаны технологические рекомендации по повторному упрочнению коленчатых валов автомобилей КАМАЗ, подвергнутых шлифованию под ремонтные размеры, путем низкотемпературной

обработки в высокоактивной азотисто-углеродной пасте на основе карбамида и железосинеродистого калия. Такая обработка может проводиться на автосервисных предприятиях, т. к. не требует использования специализированного оборудования, необходимого для повторного азотирования, и характеризуется небольшой длительностью (до 3-х часов), технологической простотой и экономичностью.

Диффузионные слои, образующиеся на стали 42ХМФА в результате нитроцементации при температурах 520...580°C, соответствующих температурам традиционного газового азотирования, принятого на заводе КАМАЗ, имеют глубину, структуру и фазовый состав, аналогичные азотированным слоям. При этом длительность нитроцементации более чем в 10 раз меньше длительности азотирования и, соответственно, во столько же раз меньше затраты на обработку.

Высокая твердость нитроцементованных слоев на шейках коленчатого вала, практически равная твердости азотированных слоев, и их достаточно большая глубина позволит увеличить послеремонтные ресурсы восстановленных валов до уровня новых азотированных деталей. Повторная нитроцементация дает возможность многократно ремонтировать дорогостоящие коленчатые валы автомобилей КАМАЗ нового поколения, используя всю гамму ремонтных размеров, предусмотренную технической документацией (семь ремонтных размеров). При этом может быть получен значительный экономический эффект при эксплуатации автомобилей КАМАЗ.

Кроме того, предлагаемая технология низкотемпературной нитроцементации благодаря простоте и экономичности может быть использована для упрочнения коленчатых валов и многих других автотракторных двигателей при их ремонте и изготовлении.

Список литературы

1. Лиханов В. А. Двигатели КАМАЗ. Киров: Вятская ГСХА, 2018. 190 с.
2. Денисов А. С. Основы формирования эксплуатационно-ремонтного цикла автомобиля. Саратов: Саратовский гос. техн. ун-т, 1999. 352 с.
3. Буравцев С. К. О состоянии характеристик коленчатых валов и их влиянии на показатели двигателей // Двигателестроение. 2006. № 1(223). С. 38–42.
4. Автомобили КАМАЗ 6х4: техническое обслуживание и ремонт / под ред. В. Н. Баруна. М.: Изд-во МО СССР, 1983. 127 с.
5. Руководство по эксплуатации и техническому обслуживанию двигателей экологического класса Евро-3,4 740.60–3902010РЭ. Набережные Челны: ОАО КАМАЗ, 2011.
6. Руководство по эксплуатации, техническому обслуживанию и ремонту. Двигатели КАМАЗ 740.11-240, 740.13-260, 740.14-300, 740.30-260, 740.50-360, 740.51-320, 740.50-390.1001 КД. экологического класса Евро-3,4 740.60–3902010РЭ. Набережные Челны: ОАО КАМАЗ, 2002.
7. Исследование ремонтпригодности коленчатых валов двигателей КАМАЗ. Технический отчет. Набережные Челны: ОАО КАМАЗ НТЦ, 2004.
8. Петросов В. В. Ремонт автомобилей и двигателей. М.: Изд. «Академия», 2007. 222 с.
9. Восстановление деталей автомобилей КАМАЗ / Р. А. Азаматов, В. Г. Дажин, А. Т. Кулаков, А. И. Модин / под ред. В. Г. Дажина. Набережные Челны: ОАО КАМАЗ, 1994. 215 с.
10. Агеева Е. В., Агеев Е. В. Повышение качества ремонта и восстановление деталей современных транспортных систем // Известия Тульского государственного университета. Серия: Технические науки. 2011. Вып. № 3. С. 503–509.
11. Технологические методы повышения долговечности деталей машин / Ю. А. Кузнецов, И. Н. Кравченко, А. А. Севрюков, М. А. Глинский // Технологии металлов. 2019. № 5. С. 34–40.
12. Каталог деталей и сборочных единиц КАМАЗ-65111 с двигателями уровня Евро-1, Евро-2, Евро-3 65111-3902001 КД. Набережные Челны: ОАО КАМАЗ, 2010.
13. Черноиванов В. И., Лялякин В. П., Литовченко Н. Н. Ресурсосберегающие восстановительно-упрочняющие технологии – основа вторичного производства деталей // Вестник Орловского государственного аграрного университета. Ремонт и организация технического сервиса. 2009. № 1. С. 2–5.
14. Бондарев С. А. Совершенствование технологии восстановления коленчатых валов // Современные материалы, техника и технологии. 2016. № 2(5). С. 47–51.
15. Тугушев Б. Ф. Мировая практика восстановления коленчатых валов // Восстановление и упрочнение деталей машин: межвузовский научный сборник. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2001. С. 69–85.
16. Карбонитрирование улучшаемых сталей в пастах / В. И. Колмыков, В. М. Переверзев, А. А. Барабаш, С. Н. Савельев. Курск: Изд-во Курской гос. с/х акад., 2000. С. 67–72.
17. Низкотемпературное цианирование конструкционных улучшаемых сталей в твердой среде / А. А. Барабаш, В. Н. Долженков, В. И. Колмыков, В. М. Переверзев, В. П. Пивовар. Курск: Изд-во Курской гос. с/х акад., 2000. С. 67–72.
18. Разработка и исследование высокоактивной насыщенной среды для нитроцементации сталей при низких и высоких температурах / В. И. Колмыков, Н. Д. Тутов, А. А. Нику-

лин [и др.] // Материалы и упрочняющие технологии – 2008: сборник материалов XV Российской научно-технической конференции с международным участием / Курск. гос. техн. ун-т; редкол.: В. Н. Гадалов (отв. ред.) [и др.]. Курск, 2008. С. 139–144.

19. Прокошкин Д.А. Химико-термическая обработка металлов – карбонитрация. М.: Металлургия, 1984. 240 с.

20. Прженосил Б. Нитроцементация. М.: Металлургия, 1969. 212 с.

21. Колмыков В. И., Емельянов С. Г., Гарайбе Н. С. Об эксплуатационных свойствах материалов с гетерофазными структурами // Материалы и упрочняющие технологии – 2010: сборник материалов XVII Российской научно-технической конференции с международным участием / Курск. гос. техн. ун-т; редкол.: В. Н. Гадалов (отв. ред.) [и др.]. Курск, 2010. С. 155–158.

22. Диффузия углерода и азота через корку карбонитридов / В. И. Колмыков, Е. А. Рязанцев, Н. С. Гарайбе [и др.] // Материалы и упрочняющие технологии – 2009: сборник материалов XVI Российской научно-технической конференции с международным участием / Курск. гос. техн. ун-т; редкол.: В. Н. Гадалов (отв. ред.) [и др.]. Курск, 2009. Ч. 2. С. 4–8.

References

1. Likhanov V. A. Dvigateli KAMAZ [KAMAZ engines]. Kirov, Vyatka St. Agricultural Acad. Publ., 2018. 190 p.

2. Denisov A. S. Osnovy formirovaniya ekspluatatsionno-remontnogo tsikla avtomobilya [Fundamentals of the formation of the operational and repair cycle of the car]. Saratov, Saratov St. Univ. Publ., 1999. 352 p.

3. Buravtsev S. K. O sostoyanii kharakteristik kolenchatykh valov i ikh vliyaniy na pokazateli dvigatelei [On the state of characteristics of crankshafts and their influence on engine performance]. *Dvigatestroenie = Engine building*, 2006, no. 1(223), pp. 38–42.

4. Avtomobili KAMAZ 6kh4: tekhnicheskoe obsluzhivanie i remont [KAMAZ 6x4 cars: maintenance and repair]; ed. by V. N. Barun. Moscow, Izd-vo MO SSSR, 1983. 127 p.

5. Rukovodstvo po ekspluatatsii i tekhnicheskomu obsluzhivaniyu dvigatelei ekologicheskogo klassa Evro-3,4 740.60–3902010RE [Operation and maintenance manual for Euro-3,4 environmental class engines 740.60–3902010RE]. Naberezhnye Chelny, JSC KAMAZ, 2011.

6. Rukovodstvo po ekspluatatsii, tekhnicheskomu obsluzhivaniyu i remontu. Dvigateli KAMAZ 740.11-240, 740.13-260, 740.14-300, 740.30-260, 740.50-360, 740.51-320, 740.50-390.1001 KD. ekologicheskogo klassa Evro-3,4 740.60–3902010RE [Operation, maintenance and repair manual. KAMAZ engines 740.11-240, 740.13-260, 740.14-300, 740.30-260, 740.50-360, 740.51-320, 740.50-390.1001 CD. ecological class Euro-3,4 740.60–3902010RE]. Naberezhnye Chelny, JSC KAMAZ, 2002.

7. Issledovanie remontoprigradnosti kolenchatykh valov dvigatelei KAMAZ. Tekhnicheskii otchet [Investigation of maintainability of crankshafts of KAMAZ engines. Technical report]. Naberezhnye Chelny, JSC KAMAZ STC, 2004.

8. Petrosov V. V. Remont avtomobilei i dvigatelei [Repair of cars and engines]. Moscow, Academy Publ., 2007. 222 p.

9. Azamatov R. A., Dazhin V. G., Kulakov A. T., Modin A. I. Vosstanovlenie detalei avtomobilei KAMAZ [Restoration of parts of KAMAZ cars]; ed. by V. G. Dazhin. Naberezhnye Chelny, JSC KAMAZ, 1994. 215 p.

10. Ageeva E. V., Ageev E. V. Povyshenie kachestva remonta i vosstanovlenie detalei sovremennykh transportnykh sistem [Improving the quality of repair and restoration of parts of mo-

dern transport systems]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki = Proceedings of Tula State University. Series: Technical Sciences*, 2011, is. 3, no. 3, pp. 503–509.

11. Kuznetsov Yu. A., Kravchenko I. N., Sevryukov A. A., Glinsky M. A. Tekhnologicheskie metody povysheniya dolgovechnosti detalei mashin [Technological methods of increasing the durability of machine parts]. *Tekhnologii metallov = Technologies of metals*, 2019, no. 5, pp. 34–40.

12. Katalog detalei i sborochnykh edinit KAMAZ-65111 s dvigatelyami urovnya Evro-1, Evro-2, Evro-3 65111-3902001 KD [Catalog of parts and assembly units of KAMAZ-65111 with Euro-1, Euro-2 engines, Euro-3 65111-3902001 CD]. Naberezhnye Chelny, JSC KAMAZ, 2010.

13. Chernoi Ivanov V. I., Lyalyakin V. P., Litovchenko N. N. Resursoberegayushchie vosstanovitel'no-uprochnyayushchie tekhnologii – osnova vtorichnogo proizvodstva detalei [Resource-saving restorative and strengthening technologies – the basis of secondary production of machine parts]. *Vestnik Orlovskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. Remont i organizatsiya tekhnicheskogo servisa = Bulletin of the Orel State Agrarian University. Repair and Organization of Technical Service*, 2009, no. 1, pp. 2–5.

14. Bondarev S. A. Sovershenstvovanie tekhnologii vosstanovleniya kolenchatykh valov [Improving the technology of restoring crankshafts]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2016, no. 2(5), pp. 47–51.

15. Tugushev B. F. [The world practice of restoring crankshafts]. Vosstanovlenie i uprochnenie detalei mashin. Mezhvuzovskii nauchnyi sbornik [Restoration and strengthening of machine parts. Interuniversity scientific collection]. Saratov, Saratov St. Techn. Univ. Publ., 2001, pp. 69–85.

16. Kolmykov V. I., Pereverzev V. M., Barabash A. A., Savelyev S. N. Karbonitrirovaniye uluchshaemykh stalei v pastakh [Carbonitriding of improved steels in pastes]. Kursk, Kursk St. Agrarian Acad. Publ., 2000, pp. 67–72.

17. Barabash A. A., Dolzhenkov V. N., Kolmykov V. I., Pereverzev V. M., Pivovarov V. P. Nizkotemperaturnoe tsianirovaniye konstruksionnykh uluchshaemykh stalei v tverdoi srede [Low-temperature cyanidation of structural improved steels in a solid medium]. Kursk, Kursk St. Agrarian Acad. Publ., 2000, pp. 67–72.

18. Kolmykov V. I., Tutov N. D., Nikulin A. A., eds. [Development and research of a highly active saturated medium for nitrocementation of steels at low and high temperatures]. *Materialy i uprochnyayushchie tekhnologii – 2008. Sbornik materialov XV Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials and hardening technologies – 2008. Collection of materials of the XV Russian Scientific and technical conference with international participation]; ed. by V. N. Gadalov. Kursk, Kursk St. Technical Univ. Publ., 2008, pp. 139–144. (In Russ.)

19. Prokoshkin D. A. Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov – karbonitratsiya [Chemical and thermal treatment of metals – carbonitration]. Moscow, Metallurgy Publ., 1984. 240 p.

20. Przhenosil B. Nitrotsementatsiya [Nitrocementation]. Moscow, Metallurgy Publ., 1969. 212 p.

21. Kolmykov V. I., Emelyanov S. G., Garaibe N. S. [On the operational properties of materials with heterophase structures]. *Materialy i uprochnyayushchie tekhnologii 2009. Sbornik materialov XVII Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem – 2010* [Materials and hardening technologies – 2010. Collection of materials of the XVI Russian scientific and technical conference with international participation]; ed. by V. N. Gadalov. Kursk, Kursk St. Technical Univ. Publ., 2010, pp. 155–158. (In Russ.)

22. Kolmykov V. I., Ryazantsev E. A., Garaibe N. S., eds. [Diffusion of carbon and nitrogen through the crust of carbonitrides]. *Materialy i uprochnyayushchie tekhnologii – 2009. Sbornik materialov XVI Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials and hardening technologies – 2009. Collection of materials of the XVII Russian scientific and technical conference with international participation]; ed. by V. N. Gadlov. Kursk, Kursk St. Technical Univ. Publ., 2009, pp. 4–8. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

Колмыков Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kodan1@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Valery I. Kolmykov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kodan1@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Костин Роман Юрьевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kostin004@gmail.com, ORCID: 0000-0002-0271-9073

Roman Y. Kostin, Post-Graduate Student of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kostin004@gmail.com, ORCID: 0000-0002-0271-9073

Воробьев Юнис Сергеевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: korolev37-31-72@mail.ru

Yunis S. Vorobyev, Post-Graduate Student of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: korolev37-31-72@mail.ru

Колмыков Денис Валерьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин и безопасности жизнедеятельности, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5494-534X

Denis V. Kolmykov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of General Technical Disciplines and Life Safety, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5494-534X

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-86-97>

Оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ электроэрозионным методом в воде дистиллированной

Е. В. Агеева¹ ✉, М. С. Королев¹, А. С. Переверзев¹, А. Е. Агеева¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

Целью настоящей работы являлась оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ электроэрозионным методом в дистиллированной воде по критерию среднего размера частиц.

Методы. На экспериментальной установке для получения свинцово-сурьмянистых порошков из токопроводящих материалов диспергировали отходы сплава ССуЗ в воде дистиллированной при массе загрузки 250 г. При этом использовали следующие электрические параметры установки: напряжение на электродах от 100–200 В; ёмкость конденсаторов 25–65 мкФ; частота следования импульсов 25–50 Гц. С помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoТес plus исследовали средний размер частиц. Определение оптимальных параметров работы установки ЭЭД проводили постановкой полного факторного эксперимента по среднему размеру частиц получаемых электроэрозионных материалов. В качестве факторов были выбраны параметры работы установки ЭЭД: напряжение на электродах, ёмкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов.

Результаты. Согласно проведенной серии опытов определены предельные значения параметра оптимизации $\hat{y}$ (средний размер электроэрозионных частиц), которые составили: 44 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 75 Гц.

Проведенные исследования показали, что способом электроэрозионного диспергирования отходов сплава ССуЗ в воде дистиллированной имеется возможность получения порошка-сплава с равномерным распределением легирующих элементов.

Заключение. Проведена оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ электроэрозионным методом в дистиллированной воде по критерию среднего размера частиц. Полученные результаты могут быть использованы предприятиями промышленного сектора для производства свинцово-сурьмянистого порошка.

Ключевые слова: свинцово-сурьмянистый сплав; электроэрозионное диспергирование; порошок; оптимизация; средний размер.

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

Для цитирования: Оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ электроэрозионным методом в воде дистиллированной / Е. В. Агеев, М. С. Королев, А. С. Переверзев, А. Е. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 86–97. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-86-97>

Поступила в редакцию 24.03.2022

Подписана в печать 26.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Optimization of the Process of Obtaining a Charge of Lead-Antimony Alloy SSu3 by the Electroerosion Method in Distilled Water

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Mikhail S. Korolev¹, Anton S. Pereverzev¹,
Anna E. Ageeva¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Abstract

The purpose of this work was to optimize the process of obtaining a charge of lead-antimony alloy SSu3 by the electroerosion method in distilled water according to the criterion of average particle size.

Methods. At the experimental facility for the production of lead-antimony powders from conductive materials, the waste of the SSu3 alloy was dispersed in distilled water at a loading weight of 250 g. The following electrical parameters of the installation were used: voltage at the electrodes from 100–200 V; capacitance of capacitors 25–65 UF; pulse repetition frequency 25–50 Hz. The average particle size was studied using the Analysette 22 NanoTec plus laser particle size analyzer. The determination of the optimal parameters of the EED installation was carried out by setting up a complete factorial experiment (PFE) on the average particle size of the obtained electroerosive materials. The parameters of the EED installation operation were selected as factors: the voltage at the electrodes, the capacitance of the discharge capacitors and the pulse repetition rate.

Results. According to the conducted series of experiments, the results of which are presented in the table, the limiting values of the optimization parameter γ (the average size of electroerosive particles) were determined, which amounted to: 44 microns with a capacity of 65.5 UF discharge capacitors, a voltage at the electrodes of 200 V, a pulse repetition frequency of 75 Hz.

The conducted studies have shown that by the method of electroerosive dispersion of SSu3 alloy waste in distilled water, it is possible to obtain an alloy powder with a uniform distribution of alloying elements.

Conclusion. Optimization of the process of obtaining the charge of lead-antimony alloy SSu3 by the electroerosion method in distilled water according to the criterion of the average particle size was carried out. The results obtained can be used by enterprises of the industrial sector for the production of lead-antimony powder.

Keywords: lead-antimony alloy; electroerosive dispersion; powder; optimization; average size.

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

For citation: Ageev E. V., Korolev M. S., Pereverzev A. S., Ageeva A. E. Optimization of the Process of Obtaining a Charge of Lead-Antimony Alloy SSu3 by the Electroerosion Method in Distilled Water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 86–97. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-86-97>

Received 24.03.2022

Accepted 26.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

На сегодняшний день гибридные аккумуляторные батареи, устанавливаемые на транспортные средства общего пользования, имеют срок службы 3–5 лет, после этого такие источники энергии требуют утилизации или переработки. Свинцово-сурьмянистые положительные пластины

аккумуляторных батарей не являются для этого исключением. Энергоэффективнее и дешевле получать данный ресурс методом переработки отработавшего свой срок сырья [1–3].

Современные методы переработки аккумуляторного лома вредят экологии и опасны для здоровья операторов, произво-

дящих сырьевую переплавку, подтверждение этому большое количество профессиональных заболеваний работников аккумуляторной промышленности [4–6].

Перспективы в направлении переработки аккумуляторного лома может предложить метод электроэрозионного диспергирования [7–12], который с наименьшими затратами может разрушить любой токопроводящий материал до шихты в виде металлического порошка, которую можно повторно использовать в промышленных целях.

Любой технологический процесс с целью улучшения его КПД требует оптимизации, как и процесс получения шихты

методом электроэрозионного диспергирования.

Целью настоящей работы являлась оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава $SSu3$ электроэрозионным методом в дистиллированной воде по критерию среднего размера частиц.

Материалы и методы

В рамках данного исследования методом электроэрозионного диспергирования [13–20] в дистиллированной воде была получена шихта из решеток свинцово-сурьмянистого аккумулятора (рис. 1).



Рис. 1. Процесс получения шихты из свинцово-сурьмянистых пластин сплава марки $SSu3$: а – пластины свинцово-сурьмянистой АКБ; б – общий вид установки ЭЭД; в – электроэрозионная шихта из $SSu-3$

Fig. 1. The process of obtaining a charge from lead-antimony plates of the $SSu3$ alloy: а – plates of lead-antimony battery; б – general view of the EED installation; в – electroerosion charge from $SSu-3$

На экспериментальной установке для получения свинцово-сурьмянистых порошков из токопроводящих материалов диспергировали отходы сплава $SSu3$ в воде дистиллированной при массе загрузки 250 г, при этом использовали следующие электрические параметры установки:

- напряжение на электродах 100...200 В;
- ёмкость конденсаторов 25...65 мкФ;

– частота следования импульсов 25...50 Гц.

Полученный свинцово-сурьмянистый порошок исследовали различными методами.

Микроанализ частиц порошка, проведенный с помощью растрового электронного микроскопа QUANTA 600 FEG, показал, что порошок, полученный методом ЭЭД из отходов сплава $SSu3$, состоит в

основном из частиц правильной сферической, округлой, пластинчатой и чешуйчатой формы, причем частицы пластинчатой и чешуйчатой формы преобладают в составе шихты, они меньше по размерам и их количественно больше.

Рентгеноспектральный микроанализ частиц порошка, проведенный с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG, показал, что порошок, полученный методом ЭЭД из отходов сплава ССуЗ , состоит из следующих равномерно распределенных по объему частиц элементов: свинец, кислород, сурьма, в малых количествах присутствует медь, никель, железо, алюминий.

Анализ фазового состава частиц порошка, проведенный с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV, показал, что частицы порошка, полученные методом ЭЭД из отходов сплава ЖС6У, состоят из следующих фаз: Pb , PbO , Pb_5O_8 , Sb_2O_5 .

Проведенные исследования показали, что способом электроэрозионного диспергирования отходов сплава ССуЗ в воде дистиллированной имеется возможность получения порошка-сплава с равномерным распределением легирующих элементов.

С помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoTec plus (рис. 2) исследовали средний размер частиц.

Процесс исследования производили в жидкости с ультразвуком с использованием эффекта динамического рассеяния света. Измерение по методу Фраунгофера, диапазон измерения 0,08... 2000,00 мкм; разрешение 102 канала (20/100 мм); продолжительность измере-

ия 100 (сканов); регуляризация – средняя модель.



Рис. 2. Внешний вид лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoTec plus

Fig. 2. Appearance of the laser particle size analyzer Analysette 22 NanoTec plus

Определение оптимальных параметров работы установки электродиспергирования [21–25] проводили постановкой полного факторного эксперимента (ПФЭ) по среднему размеру частиц получаемых электроэрозионных материалов. В качестве факторов были выбраны параметры работы установки: напряжение на электродах, емкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов.

Результаты и их обсуждение

Оптимальные параметры работы установки определяли для среды воды дистиллированной. Для этого была составлена матрица планирования эксперимента (табл. 1) и представлены уровни варьирования (табл. 2) [26].

Таблица 1. Матрица планируемого эксперимента (вода дистиллированная)**Table 1.** Matrix of the planned experiment (distilled water)

Номер опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y ₁	y ₂	y ₃	$\bar{y}_i$	S ² _{воспр}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	20,3	19,6	22,5	20,8	2,29
2	+	+	-	-	-	-	+	+	24,9	29,1	30,9	28,3	9,48
3	+	-	+	-	-	+	-	+	22,2	23,1	27,3	24,2	7,41
4	+	+	+	-	+	-	-	-	34,5	31,2	28,8	31,5	8,19
5	+	-	-	+	+	-	-	+	27,6	30,1	33,2	30,3	15,74
6	+	+	-	+	-	+	-	-	40,2	35,1	39,3	38,2	14,82
7	+	-	+	+	-	-	+	-	34,9	39,4	34,3	36,2	15,54
8	+	+	+	+	+	+	+	+	47,5	40,1	48,6	45,4	21,37

Таблица 2. Уровни варьирования параметров установки ЭЭД**Table 2.** Levels of variation of EED installation parameters

Уровень варьируемых факторов	Кодовое обозначение	U, В	ν , Гц	C, мкФ
		X ₁	X ₂	X ₃
Основной уровень	0	150	50	45,5
Интервал варьирования	Δx_i	50	25	20
Верхний уровень	+1	200	75	65,5
Нижний уровень	-1	100	25	25,5

Согласно проведенным расчетам было получено уравнение регрессии, моделирующее полный факторный эксперимент в воде дистиллированной:

$$\hat{y} = 31,8625 + 3,9875X_1 + 2,4625X_2 + 5,6625X_3 + 0,1375X_1X_2 + 0,2875X_1X_3 + 0,8125X_2X_3 + 0,1875X_1X_2X_3.$$

В результате проверки статистической значимости коэффициентов все коэффициенты уравнения, моделирующего полный факторный эксперимент в дистиллированной воде, кроме b_{12} , b_{13} , b_{23} и b_{123} , оказались статистически значимыми.

Проверку уравнения на адекватность проводили с использованием критерия Фишера [26]. В результате расчета уста-

новлено, что уравнение регрессии адекватно.

Полученное уравнение было использовано для расчета крутого восхождения по поверхности отклика (табл. 3).

Крутое восхождение начинали из нулевой точки (основные уровни): $X_1 = 150$ В, $X_2 = 50$ Гц, $X_3 = 45,5$ мкФ. Согласно проведенной серии опытов, результаты которых представлены в таблице 3, определены предельные значения параметра оптимизации $\hat{y}$ (средний размер электроэрозионных частиц), которые составили: 44 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 75 Гц.

Таблица 3. Расчет крутого восхождения**Table 3.** Calculation of steep ascent

Наименование	X_1 (U, В)	X_2 (f, Гц)	X_3 (C, мкФ)	Y, мкм
Основной уровень	150	50	45,5	—
Коэффициент b_i	3,98	2,46	5,66	—
Интервал варьирования ξ_i	50	25	20	—
$b_i \cdot \xi_i$	199	61,5	113,2	—
Шаг Δ_i	9,95	3,08	5,66	—
Округленный шаг	10	3	6	—
Опыт 1	160	53	51,5	34,6892
Опыт 2	170	56	57,5	37,4784
Опыт 3	180	59	63,5	40,2676
Опыт 4	190	62	65,5	41,9248
Опыт 5	200	65	65,5	43,016
Опыт 6	200	68	65,5	43,3112
Опыт 7	200	71	65,5	43,508
Опыт 8	200	74	65,5	43,8032
Опыт 9 (max)	200	75	65,5	44

Выводы

1. Проведено определение оптимальных параметров работы установки электродиспергирования постановкой полного факторного эксперимента по среднему размеру частиц получаемых электроэрозионных материалов из отходов сплава ССуЗ. В качестве факторов были выбраны параметры работы установки: напряжение на электродах, емкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов.

Оптимальные параметры работы установки определяли для воды дистиллированной.

2. Согласно проведенной серии опытов определены предельные значения параметра оптимизации по среднему размеру электроэрозионных частиц, которые составили 44 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 75 Гц.

Список литературы

1. Иванов Н. И., Борисов П. Ю. Особенности исследования макроструктуры межэлементных соединений свинцово-кислотных аккумуляторных батарей // Технология машиностроения. 2021. № 5. С. 26–31.
2. Иноземцева Е. В. Электрохимические и физико-механические свойства свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов для герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2009. 21 с.

3. Организация производства свинцово-сурьмянистой дробы высокого качества / П. А. Василевский, С. А. Москалев, Л. М. Железняк, С. А. Голованов // *Металлург.* 2014. № 9. С. 118–121.
4. Бессер А. Д., Сорокина В. С. Переработка использованных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей – основа рециклинга свинца // *Цветная металлургия.* 2008. № 10. С. 18–27.
5. Исаева-Парцвания Н. В., Сердюк А. И. Малоотходная экологически безопасная комплексная переработка отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов // *Современное промышленное и гражданское строительство.* 2008. Т. 4, № 2. С. 93–102.
6. Зайков Ю. П., Архипов П. А., Плеханов К. А. Электродные потенциалы сплавов Pb-Sb в расплавленных хлоридах калия и свинца // *Расплавы.* 2006. № 6. С. 30–35.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Агеева Е. В., Алтухов А. Ю., Пикалов С. В. Исследование микротвердости синтезированной порошковой быстрорежущей стали из электроэрозионных порошков, полученных в водной среде // *Современные материалы, техника и технологии.* 2015. № 1 (1). С. 13–16.
14. Агеева Е. В., Хардинов 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.
15. Хардинов 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.
16. 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.

17. 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. Т. 2017, № 12. С. 1083–1085.

18. 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.

19. 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.

20. X-ray analysis of the powder of micro- and nanometer fractions, obtained from wastes of alloy T15K6 in aqueous medium / E. V. Ageeva, E. V. Ageev, S. V. Pikalov, E. A. Vorobiev, A. N. Novikov // Журнал нано- и электронной физики. 2015. Т. 7, № 4. С. 04058.

21. 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.

22. Бобков Е. А., Агеева А. Е., Агеева Е. В. Исследование элементного состава частиц порошка, полученного электродиспергированием сплава Х20Н80 в воде // Наука молодых – будущее России: сборник научных статей 6-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых. Курск: Университетская книга, 2021. С. 13–16.

23. Агеев Е. В., Агеева А. Е. Структура и свойства порошков, полученных в условиях электроэрозионной металлургии отходов твердого сплава Т5К10 в кислород- и углеродсодержащих средах // Упрочняющие технологии и покрытия. 2022. Т. 18, № 9 (213). С. 387–392.

24. Ageev E. V., Ageeva A. E. Composition, structure and properties of hard-alloy powders obtained by electrodispersion of T5K10 alloy in water // Metallurgist. 2022. Vol. 66(12). P. 146–154.

25. Новиков Е. П., Поданов В. О., Агеева А. Е. Свойства порошков корунда, полученных электродиспергированием металлоотходов // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия: Металлургия. 2022. № 7 (266). С. 90–94.

26. Математический размерный анализ порошков, полученных электроэрозионным диспергированием жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в воде / Е. В. Агеев, А. Е. Гвоздев, Е. А. Протопопов, В. О. Поданов, А. Е. Агеева // Чебышевский сборник. 2022. Т. 23, № 1 (82). С. 197–208.

References

1. Ivanov N., Borissov P. Yu. Osobennosti issledovaniya makrostruktury mezhelementnykh soedinenii svintsovo-kislotnykh akkumulyatornykh batarei [Features of the study of the macrostructure of interelement compounds of lead-acid batteries]. *Tekhnologiya mashinostroeniya = Technology of machine-building*, 2021, no. 5, pp. 26–31.

2. Inozemtseva E. V. Elektrokhimicheskie i fiziko-mekhanicheskie svoistva svintsovo-sur'myanykh i svintsovo-kal'tsievykh splavov dlya germetizirovannykh svintsovo-kislotnykh ak-

kumulyatorov. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Electrochemical and physico-mechanical properties of lead-antimony and lead-calcium alloys for sealed lead-acid batteries. Cand. of chem. sci. abstract diss.]. Saratov, 2009. 21 p.

3. Vasilevsky P. A., Moskalev S. A. Zheleznyak L. M., Golovanov S. A. Organizatsiya proizvodstva svintsovo-sur'myanistoi drobi vysokogo kachestva [Organization of production of pig-surmian high fractions in extravehicular qualities]. *Metallurg = Metallurgist*, 2014, no. 9, pp. 118–121.

4. Besser A. D., Sorokina B. S. Pererabotka ispol'zovannykh svintsovo-kislotnykh akkumulyatornykh batarei – osnova retsiklinga svintsa [Reprocessing of large quantities of piggyconcylic, acumuliatores, battery-based Pig recycling]. *Tsvetnaya metallurgiya = Non-Ferrous metallurgy*, 2008, no. 10, pp. 18–27.

5. Isayeva-Partsvaniya N. V., Serdyuk A. I. Malootkhodnaya ekologicheskii bezopasnaya kompleksnaya pererabotka otrabotannykh svintsovo-kislotnykh akkumulyatorov [Low-waste environmentally safe complex processing of spent lead-acid batteries]. *Sovremennoe promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo = Modern industrial and civil construction*. 2008, vol. 4, no. 2, pp. 93–102.

6. Zaykov Yu. P., Arkhipov P. A., Plekhanov K. A. Elektrodneye potentsialy splavov Pb-Sb v rasplavlennykh khloridakh kaliya i svintsa [Electrode potentials of Pb-Sb alloys in distributed potassium and pig chlorides]. *Raspavy = Melts*, 2006, no. 6, pp. 30–35.

7. Ageev E. V., Latypov R. A., Ageeva E. V., Davydov A. A.. Poluchenie i issledovanie poroshkov iz otkhodov vol'framsoderzhashchikh tverdykh splavov elektroerozionnym dispergirovaniem [Receipt and investigation of poroshkov from the outflow volframsoderzhashchikh tverdab alloy]. Kursk, IP Gorokhov A. A., 2013. 200 p.

8. Ageev E. V., Ageeva E. V., Chernov A. S., Maslov G. S., Parshina E. I. Opreделение osnovnykh zakonornostei protsessa 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.

9. 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 forms and elegant composition of powder obtained from tungsten-containing waste of tool materials by electroerosive dispersion in an aqueous medium]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2014, no. 4 (112), pp. 14–17.

10. Latypov P. A., Ageev E. V., Ageeva E. V., Novikov E. P. Issledovanie alyuminievogo poroshka, poluchennogo metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya v distillirovannoi vode [Investigation of alumin stain, resulting methodmedelectro-extravrosional dispersion in distilled water]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All material. Flucyclopedic guide*, 2016, no. 4, pp. 19–22.

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

12. 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 Samara scientific center Rossiya Academy of Science*, 2009, vol. 11, no. 5-2, pp. 238–240.

13. Ageeva E. V., Altukhov A. Yu., Pikalov S. V. Issledovanie mikrotverdosti sintezirovannoi poroshkovoi bystrorezhushchei stali iz elektroerozionnykh poroshkov, poluchennykh v vodnoi srede [Investigation of microhardness of synthesized powder high-speed steel from electroerosive powders obtained in an aqueous medium]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2015, no. 1 (1), pp. 13–16.

14. 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 sintered in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 4–11.

15. Hardikow C. V., Ageeva E. V., Ageeva A. E. Analiz kharakteristik iznosostoikosti spechennykh izdelii iz elektroerozionnogo poroshka stali Kh13, poluchennogo v butilovom spirte [Analysis characteristic export resistance sintered paraglach articles is asblectro extravionic stain Stali X13, obtained in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 58–64.

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

17. 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.

18. Ageeva E. V., Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Yu., Karpenko V. Yu. Otsenka iznosostoikosti elektroiskrovnykh pokrytii, poluchennykh s ispol'zovaniem elektroerozionnykh poroshkov bystrorezhushchei stali [Evaluation of the wear resistance of electric spark coatings obtained with the execution of 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, № 1, pp. 71–76.

19. 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.

20. Ageeva E. V., Ageev E. V., Pikalov S. V., Vorobiev E. A., Novikov A. N. X-ray analysis of the powder of micro- and nanometer fractions, obtained from wastes of alloy T15K6 in aqueous medium. *Zhurnal nano- i elektronnoi fiziki = Journal of Nano-and urgentlectronic physics*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04058.

21. Latypov P. 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.

22. Bobkov E. A., Ageeva A. E., Ageeva A. V. [Investigation of the clementine composition of powder particles obtained by electrodispersion with alloy X20N80 in water]. *Nauka molodykh – budushchee Rossii. Sbornik nauchnykh statei 6-i Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh* [Science of the Young – the future of Russia. Collection of scientific articles of the 6th International Scientific Conference of promising developments of young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021, pp. 13–16. (In Russ.)

23. Ageev E. V., Ageeva A. E. Struktura i svoistva poroshkov, poluchennykh v usloviyakh elektroerozionnoi metallurgii otkhodov tverdogo splava T5K10 v kislorod- i uglerodsoderzhashchikh sredakh [Structure and properties of poroshkov, obtained in the conditions electro-aparandrosional metallurgii of tverdogo alloy T5K10 in oxygen-and uglerodsoderzhich sredah]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2022, vol. 18, no. 9 (213), pp. 387–392.

24. Ageev E. V., Ageeva A. E. Composition, structure and properties of hard-alloy powders obtained by electrodispersion of T5K10 alloy in water. *Metallurgist*, 2022, vol. 66(12), pp. 146–154.

25. Novikov E. P., Podanov V. O., Ageeva A. E. Svoistva poroshkov korunda, poluchennykh elektrodispergirovaniem metallootkhodov [Properties of corundum powders obtained by electrodispersion of metal waste]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Metallurgiya = Proceedings Volgograd State University of Technology. Series: Metallurgy*, 2022, no. 7 (266), pp. 90–94.

26. Ageev E. V., Gvozdev A. E., Protopopov E. A., Podanov V. O., Ageeva A. E. Matematicheskii razmernyi analiz poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem zharo-prochnogo nikelvogo splava ZhS6U v vode [Mathematical dimensional analysis of powders obtained by electroerosion dispersion of heat-resistant nickel alloy GS6U in water]. *Chebyshevskii sbornik = Chebyshevsky collection*, 2022, vol. 23, no. 1 (82), pp. 197–208.

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, Dr. of Sci. (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

Королев Михаил Сергеевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: korolev37-31-72@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8491-2829

Mikhail S. Korolev, Post-Graduate Student of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: korolev37-31-72@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8491-2829

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

Anton S. Pereverzev, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Technology of Materials and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: chaser-93@yandex.ru

Агеева Анна Евгеньевна, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: ageevaanna2004@yandex.ru

Anna E. Ageeva, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: ageevaanna2004@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-98-119>

Закономерности изменения физико-механических и коррозионных свойств арматурной стали марки 23Х2Г2Т

С. Н. Кутепов¹ ✉

¹ Тульский государственный педагогический университет имени Л. Н. Толстого
пр. Ленина, д. 125, г. Тула 300026, Российская Федерация

✉ e-mail: kutepovsn@yandex.ru

Резюме

Целью работы являлось изучение закономерностей изменения физико-механических и коррозионных свойств арматурной стали 23Х2Г2Т в горячекатаном и термообработанном (печной отпуск) состояниях.

Методы. Исследование физико-механических свойств и стойкости (длительной коррозионной прочности) стержневой арматуры к коррозионному растрескиванию под напряжением проводили на опытных плавках стали марки 23Х2Г2Т. Выбор плавок производили с таким расчетом, чтобы их химический состав соответствовал, по возможности, верхнему, среднему и нижнему уровню марочного состава. Для создания условий эксперимента, максимально приближенных к эксплуатационным, испытания проводили в кипящем растворе нитратов (60% Ca(NO₃)₂ + 5% NH₄NO₃ + 35% H₂O) при температуре 110°C и рабочих напряжениях $\sigma_3 = (0,1 \dots 0,8)\sigma_{\text{в}}$. Для выяснения особенностей превращений, происходящих в стали при отпуске, снимали температурные зависимости внутреннего трения с образцов, отпущенных при различных температурах. Обработку результатов временной зависимости амплитудно-независимого внутреннего трения проводили по теории Гранато, Хикато, Люкке, которая описывает кинетику возврата внутреннего трения за счет миграции точечных дефектов к дислокациям.

Результаты. Установлено, что, контролируя химический состав и технологические режимы получения стали 23Х2Г2Т, можно не только резко повысить сопротивляемость стали растрескиванию, но и получить гарантированный комплекс механических и коррозионных свойств. Выявлено, что арматуру из стали 23Х2Г2Т следует выпускать с обязательным проведением отпуска. Наибольшую устойчивость против коррозионного растрескивания под напряжением при практически неизменной прочности для арматуры из стали 23Х2Г2Т обеспечивает 2-часовой отпуск в интервале температур 350...400°C.

Заключение. Полученные результаты могут быть использованы при установлении закономерностей поведения различной природы слитковых, порошковых и композиционных материалов с высокой дисперсностью в фазовых и структурных составляющих в различных условиях и состояниях.

Ключевые слова: арматурная сталь; механические свойства; длительная коррозионная прочность; печной отпуск; внутреннее трение; металлографические исследования.

Конфликт интересов: Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Кутепов С. Н. Закономерности изменения физико-механических и коррозионных свойств арматурной стали марки 23Х2Г2Т // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 98–119. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-98-119>

Поступила в редакцию 21.03.2023

Подписана в печать 25.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Regularities of Changes in the Physico-Mechanical and Corrosion Properties of Reinforcement Steel Grade 23Kh2G2T

Sergey N. Kutepov¹ ✉

¹ Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
125 Lenin Ave., Tula 300026, Russian Federation

✉ e-mail: kutepovsn@yandex.ru

Abstract

The purpose of the work was to study of the regularities of changes in the physico-mechanical and corrosion properties of reinforcing steel 23Kh2G2T in hot-rolled and heat-treated (furnace tempering) states.

Methods. The study of the physical and mechanical properties and resistance (long-term corrosion resistance) of bar reinforcement to stress corrosion cracking (SCC) was carried out on experimental melts of steel grade 23Kh2G2T. The choice of melts was made in such a way that their chemical composition corresponded, if possible, to the upper, middle and lower levels of the grade composition. To create experimental conditions as close as possible to operational ones, the tests were carried out in a boiling solution of nitrates (60% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 5% NH_4NO_3 + 35% H_2O) at a temperature of 110°C and operating voltages $\sigma_e = (0,1-0,8) \sigma_B$. To elucidate the features of transformations occurring in steel during tempering, the temperature dependences of internal friction were taken from samples tempered at different temperatures. Processing of the results of the time dependence of the amplitude-independent internal friction was carried out according to the theory of Granato, Hikata, Lucke, which describes the kinetics of the return of internal friction due to the migration of point defects to dislocations.

Results. It has been established that by controlling the chemical composition and technological regimes for the production of steel 23Kh2G2T, it is possible not only to sharply increase its resistance to cracking, but also to obtain a guaranteed complex of mechanical and corrosion properties. It was revealed that reinforcement made of 23Kh2G2T steel should be produced with mandatory tempering. The greatest resistance to stress corrosion cracking with practically unchanged strength for reinforcement made of steel 23Kh2G2T is provided by 2-hour tempering in the temperature range of 350...400°C.

Conclusion. The results obtained can be used to establish patterns of behavior of various types of ingot, powder and composite materials with high dispersion in phase and structural components in various conditions and states.

Keywords: reinforcing steel; mechanical properties; corrosion resistance; furnace tempering; internal friction; metallographic studies.

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

For citation: Kutepov S. N. Regularities of Changes in the Physico-Mechanical and Corrosion Properties of Reinforcement Steel Grade 23Kh2G2T. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 102–119. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-98-119>

Received 21.03.2023

Accepted 25.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Арматурная сталь является составной частью железобетона и на всех стадиях изготовления и эксплуатации железобетонных конструкций должна удовлетворять следующим основным требованиям [1]: иметь необходимые прочностные свойства, пластичность при кратковременных

и длительных нагрузках, а также в условиях повышенных и пониженных температур, коррозионных воздействий и т. д. Кроме того, необходимо сцепление арматурной стали с бетоном за счет соответствующего периодического профиля или специальных анкеров.

Одним из основных факторов, способствовавших зарождению железобетона, явилась способность цементного бетона защищать сталь от коррозии. Если арматура помогает бетону воспринимать усилия растяжения, которым он сопротивлялся слабо, то бетон, кроме основной роли воспринимать в конструкции сжимающие усилия, обеспечивает длительную сохранность стальной арматуры в условиях действия сред, вызывающих коррозию незащищенной стали и требующих специальной защиты стальных конструкций (в очень многих средах бетон стоек и не нуждается ни в какой защите, более того, влажные среды, агрессивные к стали, в основном благоприятны для бетона, способствуя длительным процессам его твердения).

Однако в практике использования железобетонных конструкций известны случаи [2–8], когда арматура подвергалась коррозионному поражению, вследствие которого происходило значительное разрушение конструкции. В качестве примеров коррозии арматуры железобетонных конструкций можно привести случаи разрушения железобетонного ребристого перекрытия цеха фабрики искусственного волокна (г. Тамбов) с высокой относительной влажностью воздуха [6]. После нескольких лет эксплуатации перекрытие получило повреждения в виде трещин и отколов защитного слоя бетона под влиянием корродирующей арматуры. Аналогичные разрушения железобетонных балок наблюдались в перекрытии цеха и световом фонаре красильно-отбельной фабрики (г. Тамбов); случай разрушения опор мостовых переходов железобетонного моста через р. Волгу [9]. Практически во всех случаях в местах обнаружения серьезных коррозионных повреждений стальной арматуры происходило длитель-

ное увлажнение железобетонных конструкций. Когда влага не подступала к поверхностям конструкций, даже при наличии дефектов бетона и малой толщины защитного слоя коррозия арматуры отсутствовала или была незначительной.

Наряду с возникновением процессов общей коррозии арматуры в напрягаемых железобетонных конструкциях, армируемых высокопрочной преднапряженной арматурой, может развиваться процесс коррозионного растрескивания, которое реализуется в виде трещин, развивающихся вплоть до разрыва перпендикулярно направлению главных растягивающих напряжений, если растяжение стержня сопровождается агрессивным воздействием среды [10]. При этом общее коррозионное поражение может быть незначительным, но наиболее часто местом зарождения трещины являются коррозионные язвы, т. е. они являются концентраторами напряжений. Следовательно, наиболее опасными будут условия, способствующие локализации коррозионных поражений высокопрочной арматуры, в частности образованию язв.

Особая опасность таких обрушений заключается в том, что они происходят внезапно, без каких-либо заметных внешних признаков (увеличенных прогибов, раскрытия трещин, отслоения защитного слоя бетона), которые бы предупреждали о возможности разрушения [10]. Этот вид разрушения во многих случаях приносит значительный материальный ущерб (в России затраты на ремонт и восстановление отдельных промышленных сооружений составляют примерно 20–25% их стоимости [11]) и может быть причиной серьезных аварий.

Склонность к коррозионному растрескиванию арматуры возрастает с повышением ее прочности, в особенности при термическом и термомеханическом

упрочнении, поскольку при этом резко возрастает метастабильность фаз, составляющих структуру металла. Особую опасность при этом вызывает водородное растрескивание арматуры железобетона, поскольку водород из стали полностью не удаляется, а, скапливаясь в коллекторах (пустотах), остается там [12]. В этих случаях металл после вылеживания выдерживает стандартные испытания, но может разрушиться при статических нагрузках, особенно в зонах со значительным градиентом температур. Этот эффект наиболее опасен для высокопрочной термоупрочненной арматуры, т. к. арматурный прокат классов А800 и А1000 является предварительно напрягаемым.

Таким образом, при разработке мероприятий, обеспечивающих повышение коррозионной стойкости и длительной прочности преднапрягаемых арматурных сталей, необходимо особенно тщательно подходить к выбору режимов их термического упрочнения.

Целью работы являлось изучение закономерностей изменения физико-меха-

нических и коррозионных свойств арматурной стали 23Х2Г2Т в горячекатаном и термообработанном (печной отпуск) состояниях.

Материалы и методы

Исследование физико-механических свойств и стойкости (длительной коррозионной прочности) стержневой арматуры к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) проводили на опытных плавках стали марки 23Х2Г2Т. Химический состав и механические свойства приведены в таблицах 1 и 2. Механические свойства определяли по ГОСТ 12004-81 на универсальной испытательной машине Instron 5882. За среднее значение принимали результаты, полученные по испытаниям трех образцов. Выбор плавок производили с таким расчетом, чтобы их химический состав (в основном содержание углерода) соответствовал, по возможности, верхнему, среднему и нижнему уровню марочного состава согласно ГОСТ 5781-82.

Таблица 1. Химический состав исследованных плавок стали марки 23Х2Г2Т

Table 1. The chemical composition of the investigated melts of steel grade 23Kh2G2T

Номер плавки	Химический состав, мас. %								
	C	Mn	Si	Cr	Ti	Ni	S	P	Cu
1	0,22	1,36	0,56	1,31	0,08	—	0,018	0,026	—
2	0,23	1,35	0,59	1,44	0,15	0,10	0,024	0,031	0,10
3	0,25	1,35	0,53	1,57	0,06	—	0,028	0,033	—

Таблица 2. Механические свойства исследованных плавок стали марки 23Х2Г2Т

Table 2. Mechanical properties of the investigated melts of steel grade 23Kh2G2T

Номер плавки	Механические свойства				
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	δ_P , %	HRC
1	1030	760	13,00	4,00	29
2	1085	840	11,50	5,00	34
3	1220	915	12,00	3,50	38

Исследование стойкости против КРН проводили на натуральных образцах ($l = 300$ мм; $\varnothing 12$ мм) стержневой арматуры периодического профиля в состоянии поставки (горячекатаном) и прошедших термическую обработку (печной отпуск). Продолжительность печного отпуска изменяли в интервале 2...24 часа. Рабочая часть образца составляла 100 мм. Стойкость стали против КРН оценивали временем до разрушения по результатам испытаний 4–6 образцов на каждую экспериментальную точку графика. Для создания условий эксперимента, максимально приближенных к эксплуатационным, испытания проводили в кипящем растворе нитратов ($60\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 5\% \text{NH}_4\text{NO}_3 + 35\% \text{H}_2\text{O}$)

при температуре 110°C и рабочих напряжениях $\sigma_{\text{э}} = (0,1 \dots 0,8)\sigma_{\text{в}}$.

Дополнительно исследовали влияние углерода и хрома на механические свойства и стойкость к КРН арматурной стали 23Х2Г2Т, выплавленной в лабораторных условиях на 50 кг индукционной печи. С целью приближения состава лабораторных плавок к промышленным в сталь вводили фосфор и серу в виде феррофосфора и сернистого железа и раскисляли Al (0,5 кг на тонну) и Ti (0,5 кг на тонну). Содержание углерода и хрома изменяли в пределах марочного состава для стали 23Х2Г2Т согласно ГОСТ 5781-82. Химический состав и механические свойства приведены в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав и механические свойства исследованных плавок стали марки 23Х2Г2Т

Table 3. Chemical composition and mechanical properties of the investigated melts of steel grade 23Kh2G2T

Номер плавки	Содержание элементов, %							Механические свойства				
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ti	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ _{5d} , %	δ _P , %	HRC
1	0,17	0,40	1,60	0,009	0,011	1,30	0,5 кг на 1 т	1025	685	10,5	4,0	30
2	0,28	0,45	1,65	0,010	0,010	1,30		1210	835	15,0	4,5	37
3	0,18	0,42	1,70	0,011	0,011	1,80		1120	865	14,0	3,0	35
4	0,25	0,42	1,75	0,011	0,010	1,70		1610	1250	11,5	1,1	45

Для выяснения особенностей превращений, происходящих в стали при отпуске, снимали температурные зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) с образцов, отпущенных при различных температурах по методике, изложенной в ГОСТ 25156-82.

Обработку результатов измерений временной зависимости амплитудно-независимого внутреннего трения (АНВТ) проводили по теории Гранато, Хикато, Люкке [13; 14], которая описывает кинетику возврата ВТ за счет миграции точечных дефектов к дислокациям. Из теории следует как изменение фона затухания δ_0 , так и амплитудно-зависимой части затухания $\delta_{\text{Н}}$:

$$\delta_0 = \frac{A_1}{(1 + \beta t^{2/3})^4}; \quad (1)$$

$$\delta_{\text{Н}} = A_2 \exp \left[-A_3 (C_1 + C_2) \cdot (1 + \beta^{2/3}) \right]; \quad (2)$$

где A_1, A_2, A_3 – величины, практически не изменяющиеся в процессе возврата; t – время возврата; C_1 – концентрация вакансий; C_2 – концентрация точечных дефектов; β – параметр возврата при данной температуре T ;

$$\beta = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \left(\frac{A_4 D}{T} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

D – коэффициент диффузии дефектов, мигрирующих к дислокациям.

Результаты и их обсуждение

Влияние химического состава стали и температуры отпуска на физико-механические свойства и стойкость против коррозионного растрескивания

Результаты коррозионных испытаний и металлографических исследований стали марки 23Х2Г2Т в состоянии поставки приведены на рисунках 1 и 2.

Анализ результатов коррозионных испытаний стали марки 23Х2Г2Т в состо-

янии поставки (рис. 2) показал, что при изменении химического состава (в основном углерода, см. табл. 1) в пределах марочного резко изменяются механические и коррозионные свойства. Из анализа графических зависимостей следует, что наибольшей стойкостью против КРН обладает плавка № 1, а наименьшей – плавка № 2, что, вероятно, обусловлено высоким содержанием Ti, который в некоторых случаях стимулирует процессы межзеренного хрупкого разрушения [10].

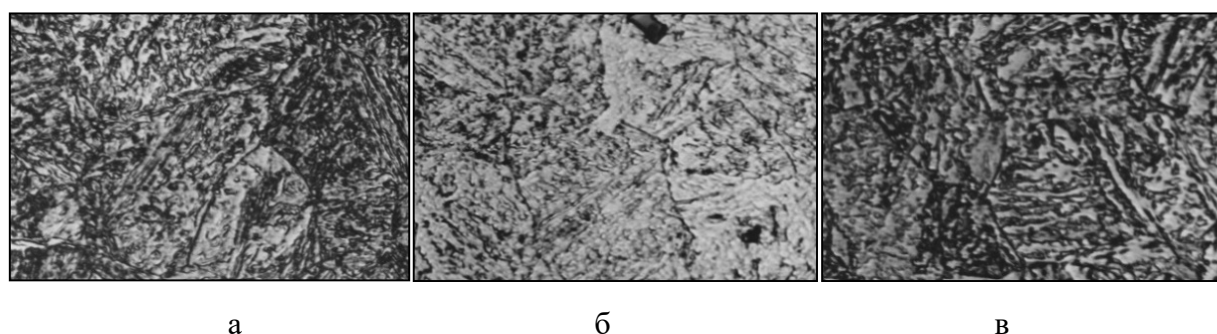


Рис. 1. Микроструктура арматурной стали марки 23Х2Г2Т в исходном (горячекатаном) состоянии, $\times 1000$: а – плавка № 1; б – плавка № 2; в – плавка № 3

Fig. 1. Microstructure of reinforcing steel grade 23Kh2G2T in the initial (hot-rolled) state, $\times 1000$: а – melting No 1; б – melting No 2; в – melting No 3

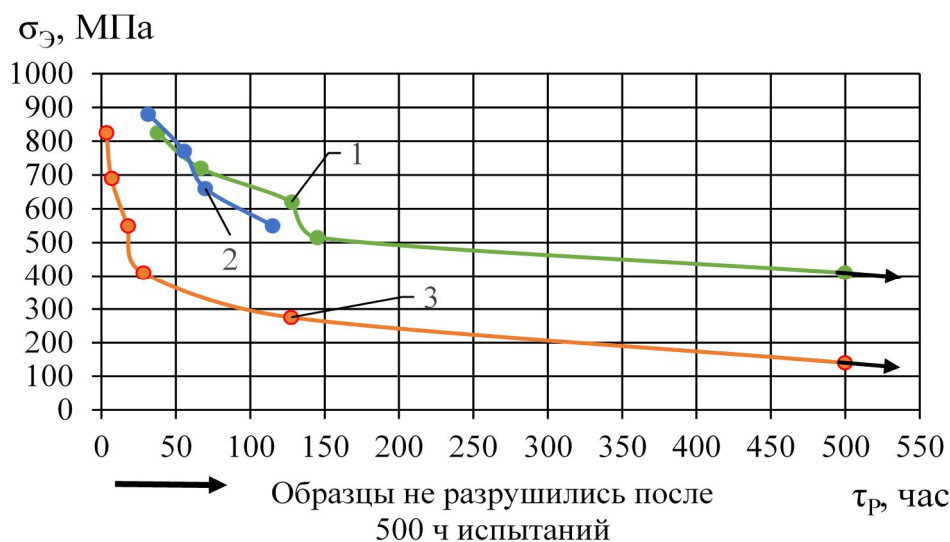


Рис. 2. Длительная коррозионная прочность стали марки 23Х2Г2Т в состоянии поставки в растворе нитратов (цифры 1; 2; 3 соответствуют номерам плавков)

Fig. 2. Long-term corrosion resistance of steel grade 23Kh2G2T in the state of delivery in a solution of nitrates (numbers 1; 2; 3 correspond to the numbers of melting)

На основе полученных результатов для дальнейших исследований влияния температуры и продолжительности отпуска на длительную коррозионную прочность стали была выбрана плавка № 2 со структурой бейнита. Натурные образцы стержневой арматуры подвергали двухчасовому печному отпуску в интервале температур 150...400°C с интервалом в 50°C.

Анализ изменения механических свойств стали марки 23Х2Г2Т (табл. 4) при указанных режимах отпуска показывает, что прочность и пластичность стали изменяются незначительно. Такой характер изменения механических свойств позволил проводить коррозионные испытания при одинаковых уровнях напряжений

(880; 770 и 660 МПа) и оценивать влияние температуры отпуска на стойкость против КРН практически у равнопрочных материалов.

Анализ коррозионных кривых (рис. 3) показывает, что стойкость стали марки 23Х2Г2Т к растрескиванию возрастает с увеличением температуры отпуска. Металлографические исследования разрушенных образцов показали, что макроскопические коррозионные трещины распространяются перпендикулярно оси действия растягивающих напряжений, а микроскопические – по границам зерен (рис. 4). При увеличении температуры отпуска заметно более сильное ветвление трещин.

Таблица 4. Механические свойства стали марки 23Х2Г2Т (плавка № 2) после отпуска при различных температурах

Table 4. Mechanical properties of steel grade 23Kh2G2T (melt No. 2) after tempering at different temperatures

Механические характеристики	Температура отпуска, °C					
	150	200	250	300	350	400
σ_B , МПа	1100	1100	1085	1080	1110	1115
$\sigma_{0,2}$, МПа	740	840	840	800	893	840
δ_{5d} , %	10,5	11,0	11,5	13,0	11,5	13,5
δ_P , %	8,0	5,0	5,0	4,0	6,0	6,5

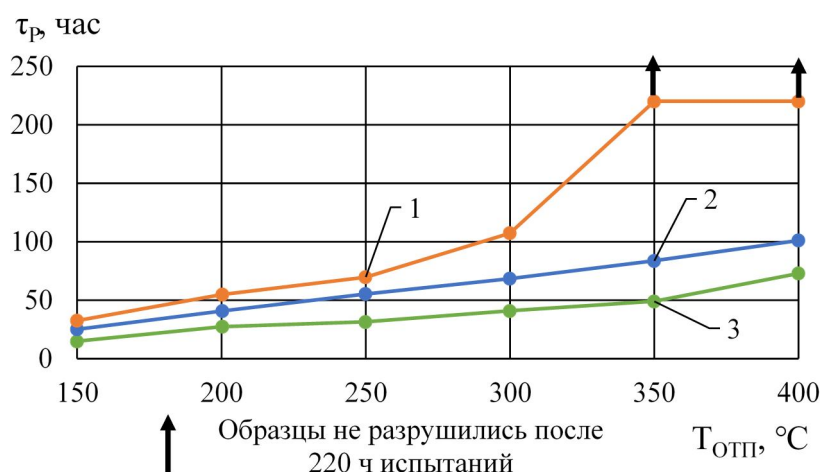


Рис. 3. Длительная коррозионная прочность стали марки 23Х2Г2Т (плавка № 2) после отпуска при различных температурах в растворе нитратов: 1 – при $\sigma_z = 660$ МПа; 2 – при $\sigma_z = 770$ МПа; 3 – при $\sigma_z = 880$ МПа

Fig. 3. Long-term corrosion resistance of steel grade 23Kh2G2T (melting No. 2) after tempering at various temperatures in a solution of nitrates: 1 – at $\sigma_e = 660$ МПа; 2 – at $\sigma_e = 770$ МПа; 3 – at $\sigma_e = 880$ МПа

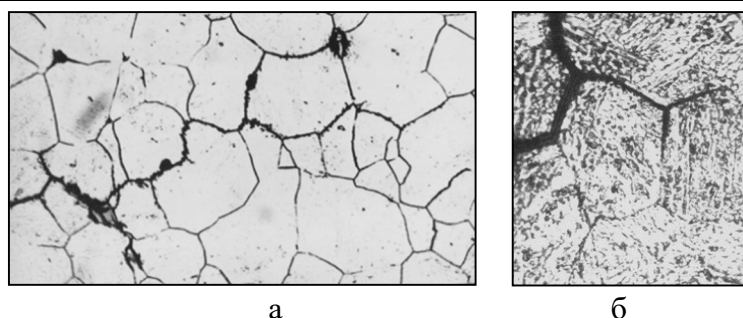


Рис. 4. Распространение коррозионных трещин в арматурной стали марки 23Х2Г2Т после испытания в кипящем растворе нитратов: а – $\times 600$; б – $\times 1000$

Fig. 4. Propagation of corrosion cracks in reinforcing steel grade 23Kh2G2T after testing in a boiling solution of nitrates: а – $\times 600$; б – $\times 1000$

Исследования ТЗВТ (рис. 5, а) показали, что в районе 350°C при частоте 870 Гц наблюдается сильно выраженный максимум, соответствующий 200-градусному пику при частоте ~ 1 Гц. С увеличением температуры отпуска наблюдали

значительное уменьшение высоты максимума и заметное его смещение в область более высоких температур. Наиболее резко выраженное уменьшение высоты пика наблюдается начиная с температуры отпуска 300°C (рис. 5, б).

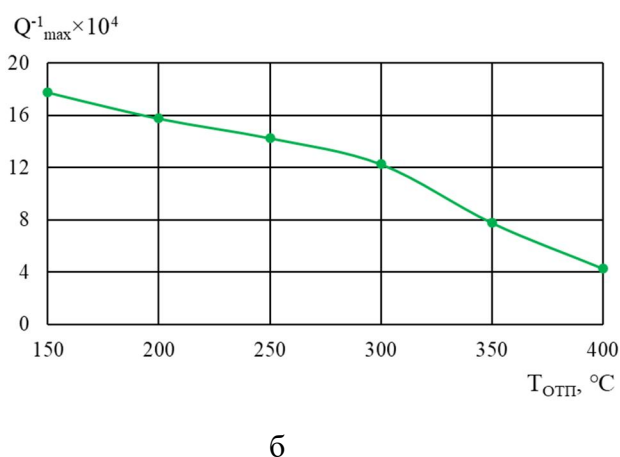
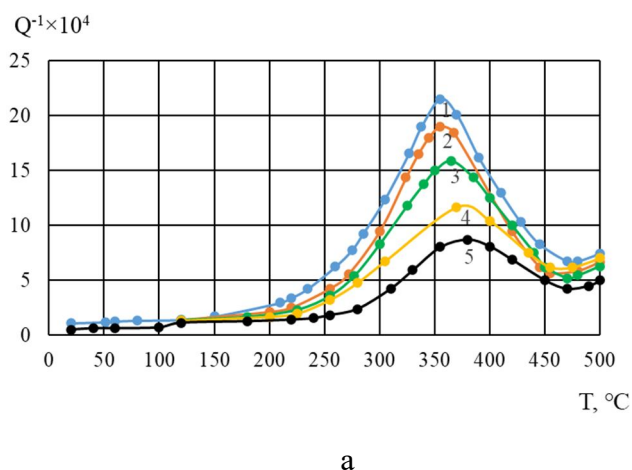


Рис. 5. Температурные зависимости внутреннего трения стали марки 23Х2Г2Т (плавка № 2) после отпуска при различных температурах (а) и зависимость высоты 200°C максимума внутреннего трения от температуры отпуска (б): 1 – отпуск при 150°C ; 2 – отпуск при 200°C ; 3 – отпуск при 300°C ; 4 – отпуск при 350°C ; 5 – отпуск при 400°C

Fig. 5. Temperature dependences of internal friction of steel grade 23Kh2G2T (melting No 2) after tempering at different temperatures (а) and the dependence of the height of 200°C of the maximum internal friction on the tempering temperature (б): 1 – tempering at 150°C ; 2 – tempering at 200°C ; 3 – tempering at 300°C ; 4 – tempering at 350°C ; 5 – tempering at 400°C

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с кривыми длительной коррозионной прочности (см. рис. 3), из анализа которых видно, что с увеличением температуры отпуска свыше

300°C чувствительность стали к растрескиванию резко уменьшается.

Влияние продолжительности отпуска на стойкость к КРН исследовали на образцах, изготовленных из плавки № 2 после отпуска при двух температурах – 300°C и

450°C. Анализ изменения механических характеристик (табл. 5) показал, что в целом увеличение продолжительности отпуска в интервале 2...24 часа при темпе-

ратурах 300 и 450°C существенно не отражается на изменении пределов прочности и текучести, а пластичность стали возрастает пропорционально увеличению длительности отпуска.

Таблица 5. Механические свойства стали марки 23Х2Г2Т (плавка № 2) после отпуска при температурах 300 и 450°C

Table 5. Mechanical properties of steel grade 23Kh2G2T (melting No. 2) after tempering at temperatures of 300 and 450°C

Температура отпуска, °C	Механические характеристики	Продолжительность отпуска, час				
		2	4	8	16	24
300	σ_B , МПа	1080	1075	1080	1085	1085
	$\sigma_{0,2}$, МПа	840	850	850	855	865
	δ_5 %	13,0	13,0	13,5	14,5	16,0
450	σ_B , МПа	1010	1015	1010	1010	1010
	$\sigma_{0,2}$, МПа	780	785	770	765	765
	δ_5 %	18,5	18,0	19,0	21,0	23,0

Результаты коррозионных испытаний (рис. 6) показали, что длительная прочность сталей, подвергнутых отпуску при 450°C, ниже, чем у сталей, отпущенных при 300°C. Причем с уменьшением величины растягивающих напряжений и увеличением продолжительности отпуска эта разница существенно возрастает. На ТЗВТ

для образцов стали марки 23Х2Г2Т, отпущенной при 300 и 450°C в интервале 2...24 часа при частоте 870 Гц в районе 350°C, наблюдали сильно выраженный максимум (рис. 7), причем с увеличением длительности отпуска до 24 часов происходит значительное уменьшение высоты максимума.

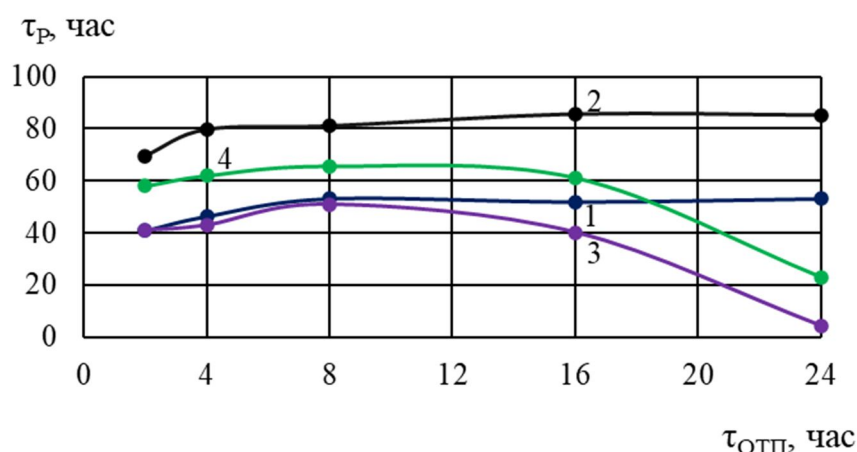


Рис. 6. Зависимость времени до разрушения стали марки 23Х2Г2Т от длительности отпуска:

1, 2 – отпуск при 300°C (1 – 0,7 σ_B ; 2 – 0,8 σ_B); 3, 4 – отпуск при 450°C (3 – 0,7 σ_B ; 4 – 0,8 σ_B)

Fig. 6. Dependence of the time to failure of steel grade 23Kh2G2T on the duration of tempering:

1, 2 – tempering at 300°C (1 – 0,7 σ_B ; 2 – 0,8 σ_B); 3, 4 – tempering at 450°C (3 – 0,7 σ_B ; 4 – 0,8 σ_B)

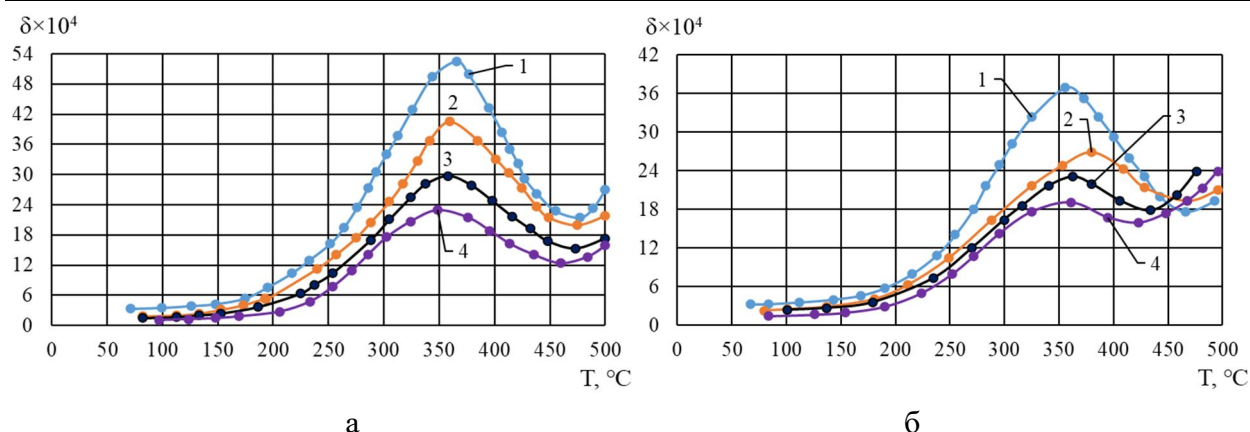


Рис. 7. Температурные зависимости внутреннего трения для стали марки 23Х2Г2Т после отпуска при 300°С (а) и 450°С (б) с различной выдержкой: 1 – 2 часа; 2 – 8 часов; 3 – 16 часов; 4 – 24 часа

Fig. 7. Temperature dependences of internal friction for steel grade 23Kh2G2T after tempering at 300°С (а) and 450°С (б) with different holding times: 1 – 2 hours; 2 – 8 hours; 3 – 16 hours; 4 – 24 hours

В случае отпуска при 300°С интенсивное уменьшение высоты максимума наблюдается во всем интервале исследованных времен отпуска (рис. 7, а). При температуре отпуска 450°С наиболее интенсивное уменьшение высоты максимума наблюдается при увеличении времени отпуска до 8 часов, а начиная с 16 часов высота максимума практически не меняется, т. е. увеличение продолжительности отпуска свыше 16 часов при данной температуре не влияет на высоту 200-градусного максимума.

Следует также отметить, что с увеличением продолжительности отпуска до 8 часов при данной температуре наблюдается смещение температурного положения максимума ~20°С в сторону высоких температур, а при дальнейшем увеличении времени выдержки до 24 часов – постепенный возврат температуры пика (см. рис. 7, б).

Из приведенных данных следует, что в случае отпуска в течение 24 часов при температуре 300°С не удастся достичь равновесного состояния структуры, а в случае отпуска при температуре 450°С равновесное состояние наступает через 16 часов.

Тот факт, что прочность стали в исследуемом интервале времен отпуска практически не изменяется, приводит к выводу о том, что уменьшение высоты максимума на ТЗВТ и связанное с этим снижение чувствительности термоупрочненной стали к КРН обусловлено релаксацией остаточных напряжений и стабилизацией структуры стали. При этом, вероятно, основной вклад в снижение чувствительности стали к растрескиванию вносит релаксация пиковых микронапряжений у границ зерен и субзерен, а также перераспределение напряжений по объему зерен [15].

Однако релаксация остаточных микронапряжений не является единственным фактором, определяющим длительную коррозионную прочность стали марки 23Х2Г2Т после отпуска при 450°С. Из рисунка 6 видно, что длительная прочность в этих условиях падает, хотя параметры 300-градусного максимума (см. рис. 7, б и рис. 8) стабилизируются. В этих условиях можно ожидать влияния других структурных превращений: перестройки дислокационной структуры, перераспределения примесных атомов внедрения (С и N), стабилизации размеров выделившихся карбидных частиц.

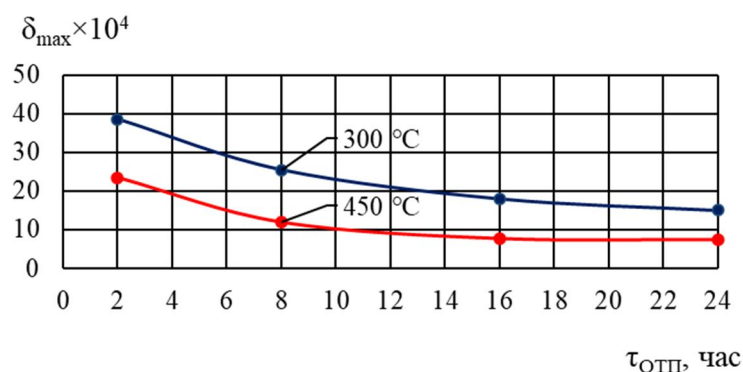


Рис. 8. Зависимость высоты пика Кестера от температуры и продолжительности отпуска для стали марки 23Х2Г2Т

Fig. 8. Dependence of the height of the Kester peak on temperature and duration of tempering for steel grade 23Kh2G2T

В работах авторов [15–17] показано, что при наличии примесей-конкурентов (С и N) взаимодействие водорода с дислокациями усложняется. Поскольку энергия связи углерода и азота с дислокациями больше, чем у водорода, подвижность которого в твердом растворе намного выше, многие авторы предполагают, что водород первым «оккупирует» свежие дислокации и дислокации, оторвавшиеся от углеродных и азотных атмосфер. Дальнейшее же движение дислокаций при пластической деформации осуществляется с легкоподвижными водородными атмосферами, что может привести к образованию локальных дислокационных скоплений [17].

С учетом повышения плотности дислокационных скоплений и других дефектов на границах зерен следует при определенных условиях ожидать преимущественной миграции примесей внедрения к границам зерен. Свободная энергия границы зерна в значительной мере зависит от таких факторов, как температура, давление, химический состав, а также является функцией кристаллической структуры границы: чем более совершенна упаковка атомов на границе и чем меньше она отличается от упаковки атомов в зерне, тем ниже значение этой энергии. Все про-

цессы, которые способствуют уменьшению свободной энергии (например, адсорбция примесных атомов), будут протекать спонтанно со скоростью, определяемой условиями диффузии, которая в этом случае будет контролироваться полем напряжений от дислокационных скоплений [18].

В случае отпуска исследуемой стали в течение 16 часов и более при 450 °C реализуется, по-видимому, подобный случай. Примеси внедрения (С и N), выделившиеся на дислокациях, могут закреплять их и тем самым упрочнять материал [19]. Упрочнение стали, особенно в приграничных областях зерен, при приложении внешней нагрузки вызовет увеличение пиков напряжений на границах зерен и будет способствовать увеличению скорости растрескивания.

Подтверждением приведенных рассуждений может служить изменение микротвердости в области границ зерен для исследованной стали (рис. 9). С увеличением времени выдержки до 24 часов при 450 °C наблюдается повышение микротвердости в области границ зерен. Причем наиболее существенное повышение микротвердости наблюдается с увеличением времени выдержки с 16 до 24 часов.

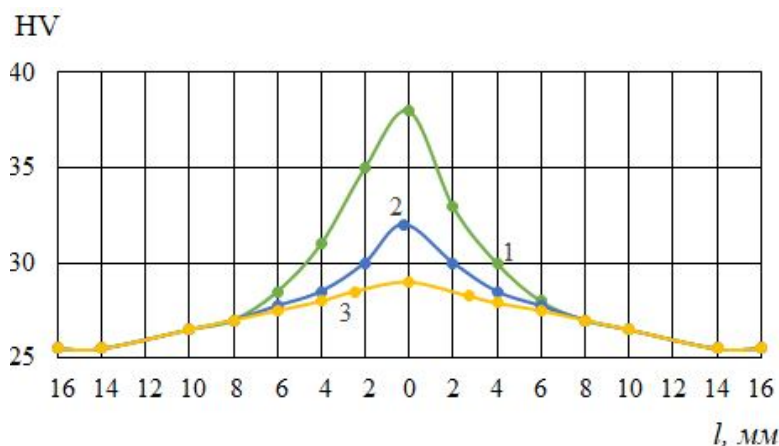


Рис. 9. Изменение микротвердости в области границ зерен для стали марки 23Х2Г2Т в зависимости от продолжительности отпуска при 450°C: 1 – отпуск в течение 24 часов; 2 – отпуск в течение 16 часов; 3 – отпуск в течение 8 часов; l – расстояние от поверхности при измерении микротвердости, мм

Fig. 9. Change in microhardness in the grain boundary region for steel grade 23Kh2G2T depending on the duration of tempering at 450°C: 1 – tempering for 24 hours; 2 – tempering for 16 hours; 3 – tempering for 8 hours; l is the distance from the surface when measuring microhardness, mm

Таким образом, из полученных данных следует, что снижение длительной коррозионной прочности стали марки 23Х2Г2Т при температуре отпуска 450°C и выдержке более 8 часов связано с перераспределением примесей внедрения (С и N) между дислокациями и границами зерен, что приводит к упрочнению приграничной области ферритной матрицы и появлению в поле внешней нагрузки больших пиков напряжений на границах зерен,

способствующих быстрому растрескиванию.

Для получения дополнительных данных о превращениях, протекающих в стали в интервале температур максимума (300...400°C), наблюдаемого на ТЗВТ, проводили измерение временной зависимости АНВТ. Результаты исследований представлены на рисунке 10. Обработку результатов проводили по методике, изложенной в настоящей работе.

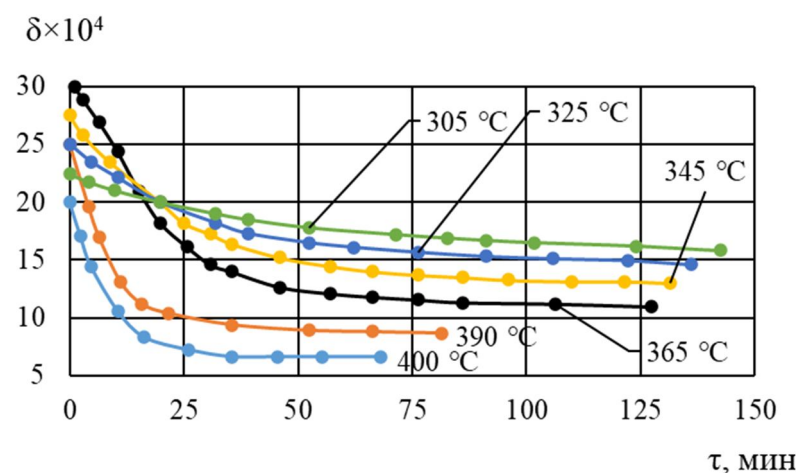


Рис. 10. Зависимости внутреннего трения от времени для стали марки 23Х2Г2Т

Fig. 10. Dependences of internal friction on time for steel grade 23Kh2G2T

Из уравнений (1)–(3) следует, что зависимости $\delta^{-1/4}-t^{2/3}$ и $\ln \delta_H-t^{2/3}$ при данной температуре возврата должны иметь линейный вид с тангенсами угла наклона равными β_1 и β_2 соответственно. При наличии температурной зависимости параметра возврата β согласно формуле (3) можно определить энергию активации

диффузии точечного дефекта в упругом поле дислокаций.

Используя временные зависимости ВТ, можно определить как стадийность процесса, так и тип дефекта, взаимодействующего с дислокациями. В настоящей работе использовали изменение фона затухания. Данные обработки временной зависимости δ_0 представлены на рисунке 11.

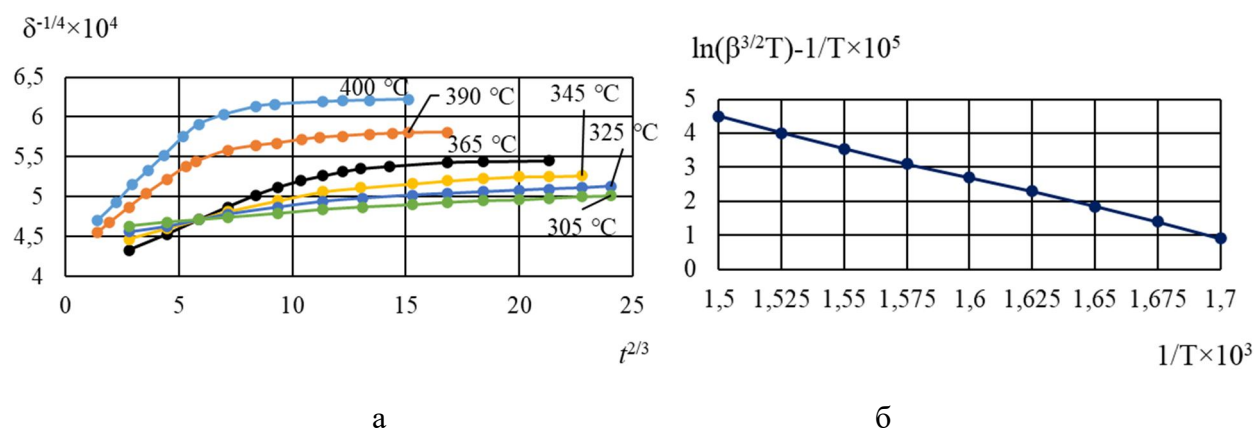


Рис. 11. Зависимости внутреннего трения от времени (а) и определение энергии активации процессов старения (б) для стали марки 23Х2Г2Т в координатах Гранато, Хикато, Люкке

Fig. 11. Dependences of internal friction on time (a) and determination of the activation energy of aging processes (b) for steel grade 23Kh2G2T in the coordinates of Granato, Hikata, Lucke

Из приведенных рисунков следует, что процесс возврата ВТ δ_0 при исследуемых температурах для стали марки 23Х2Г2Т имеет стадийный характер. Определение энергии активации начальной стадии процесса старения по углу наклона прямой в координатах $(\ln \beta^{3/2} T) - 1/T \cdot 10^5$ дало значение 30,5 ккал/моль. В соответствии с данными, представленными в работе [20], это указывает на то обстоятельство, что начальные стадии процесса возврата в исследуемой стали контролируются диффузией атомов внедрения (углерода) в поле дислокаций и взаимодействием с ними.

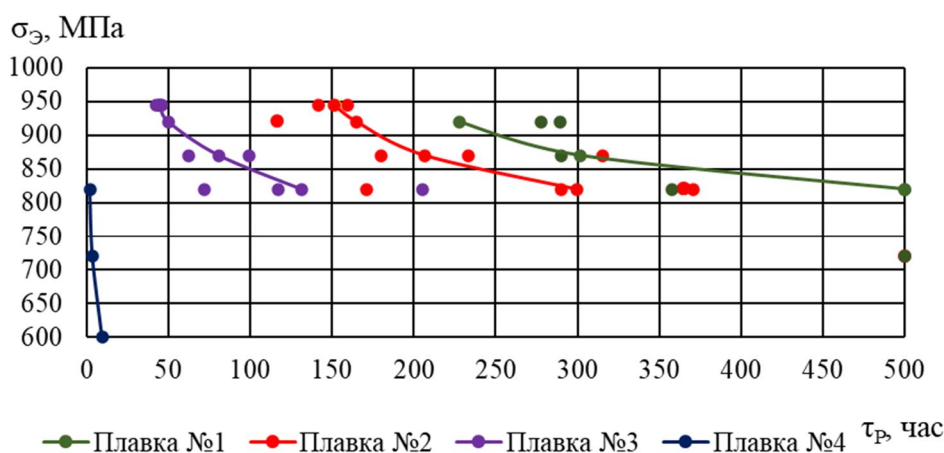
Полученные в работах [10; 15] данные об изменении высоты двухсотградусного пика на температурной зависимости внутреннего трения при отпуске стали марки 23Х2Г2Т в интервале температур

150...400°С позволяют предполагать, что увеличение длительной коррозионной прочности стали марки 23Х2Г2Т к КРН при отпуске обусловлено протеканием релаксационных процессов. Кинетика релаксационного процесса связана с атомной перестройкой и контролируется диффузионной подвижностью атомов углерода (азота).

Для подтверждения полученных результатов были проведены дополнительные исследования, в которых изучали влияние С и Cr на механические свойства и стойкость к коррозионному растрескиванию арматурной стали марки 23Х2Г2Т, выплавленной в лабораторных условиях. Химический состав, механические и коррозионные свойства приведены в таблицах 3 и 6.

Таблица 6. Результаты коррозионных испытаний плавов стали марки 23Х2Г2Т**Table 6.** Results of corrosion tests of melts of steel grade 23Kh2G2T

Номер плавки	Время до разрушения (τ_p), ч, при напряжениях (σ_z), МПа					
	600	720	820	870	920	945
1	—	500*	361,5	301,75	227,83	—
2	—	—	292,32	206,63	—	151,08
3	—	—	131,33	80,84	—	44,5
4	9,5	3,55	2,08	—	—	—

**Рис. 12.** Длительная коррозионная прочность в растворах нитратов стали марки 23Х2Г2Т с различным содержанием хрома и углерода**Fig. 12.** Long-term corrosion resistance in solutions of nitrates of steel grade 23Kh2G2T with different chromium and carbon content

Анализ результатов механических и коррозионно-механических испытаний (см. табл. 3 и 6, рис. 12) позволил установить, что увеличение содержания С в стали с 0,17 до 0,28% (плавки № 1, 2), существенно повышая прочность стали, одновременно снижает ее пластичность и стойкость к коррозионному растрескиванию.

Увеличение содержания Сг с 1,3 до 1,8% (плавки № 1 и 3) при поддержании С на нижнем пределе марочного состава способствует изменению свойств в том же направлении. При этом стойкость стали к коррозионному растрескиванию еще ниже, чем при увеличении содержания С. Наиболее ярко выраженное влияние на изменение свойств стали (повышение пре-

дела прочности и уменьшение длительной коррозионной прочности) оказывает одновременное увеличение содержания С и Сг до верхнего предела марочного состава (плавка № 4).

Металлографические исследования подтверждают характер межкристаллитного растрескивания, а также показывают, что при одновременном увеличении содержания С и Сг в стали наблюдается измельчение зерна от 4–5 балла (плавка № 1) до 8-го (плавка № 4) и увеличение количества карбидных частиц в объеме зерен (рис. 13). При переходе от плавки № 1 к плавке № 4 дисперсность частиц постепенно возрастает, а их распределение по объему становится более равномерным.

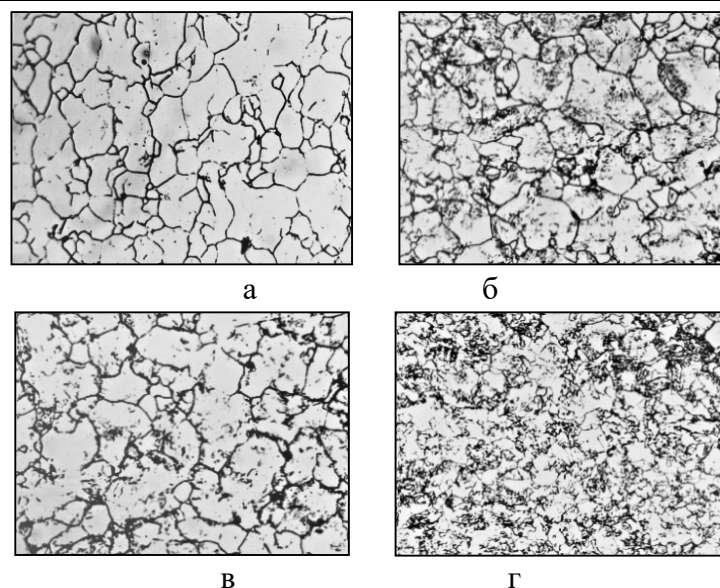


Рис. 13. Микроструктура плавов стали марки 23X2Г2Т, $\times 400$ (а, б, в, г соответствуют номерам плавов, приведенным в таблице 3)

Fig. 13. The microstructure of the smelts of steel grade 23Kh2G2T, $\times 400$ (а, б, в, г correspond to the numbers of the smelts given in Table 3)

Для оценки распределения углерода между твердым раствором и карбидами при различных соотношениях (содержаниях) углерода и хрома исследовали температурную зависимость АНВТ. В качестве основного критерия оценки распределения углерода использовали деформационный максимум (пик Кестера), природа которого связана с наличием в α -железе атомов углерода и его взаимодействием с дислокациями.

На температурных зависимостях внутреннего трения при температуре 350...370°C наблюдали деформационные максимумы: для плавки № 1 – при 350°C; для плавки № 2 – при 370°C; для плавки № 3 – максимума не обнаружено (это обусловлено тем фактом, что в исследуемых образцах весь углерод связан в карбиды); для плавки № 4 – максимум проявляется при 370°C, причем его высота несколько меньше, чем для плавов № 1 и № 2 (рис. 14) из-за частичной связи углерода в карбиды. Обнаружено, что высота максимума для плавов № 1 и № 2 неодинакова. Анализ полученных результатов показал,

что полное связывание углерода в карбиды (плавка № 3) не только не снижает склонность к коррозионному растрескиванию, но даже повышает ее.

С целью выяснения механизма КРН исследуемой стали и проверки взаимосвязи между прочностью и склонностью к КРН проводили испытания образцов всех плавов после отпуска при различных температурах на равную прочность ($\sigma_B = 1010$ МПа и $\sigma_{0,2} = 770$ МПа).

После отпуска на равную прочность фон внутреннего трения значительно изменился (рис. 15). Для всех исследуемых плавов (за исключением плавки № 1) деформационный максимум не наблюдается, что свидетельствует об уходе атомов углерода из позиций внедрения. В высоколегированной стали пик при 350°C является мерой релаксации остаточных напряжений [10]. За время отпуска, вероятно, избыточный углерод успевает перераспределиться между карбидами и дислокациями в соответствии с температурно-временными условиями, и пики остаточных напряжений сглаживаются [10; 21].

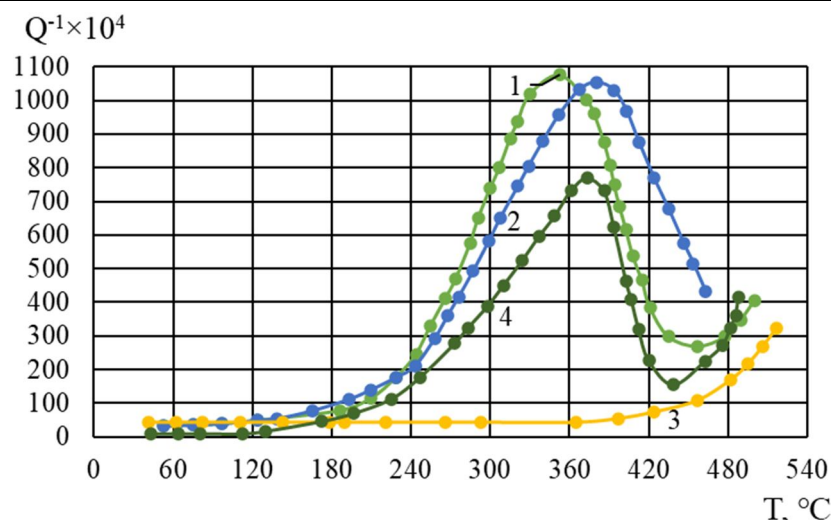


Рис. 14. Температурные зависимости внутреннего трения стали марки 23X2Г2Т после прокатки и 2-часового отпуска при температуре 250°C

Fig. 14. Temperature dependences of internal friction of steel grade 23Kh2G2T after rolling and 2-hour tempering at a temperature of 250°C

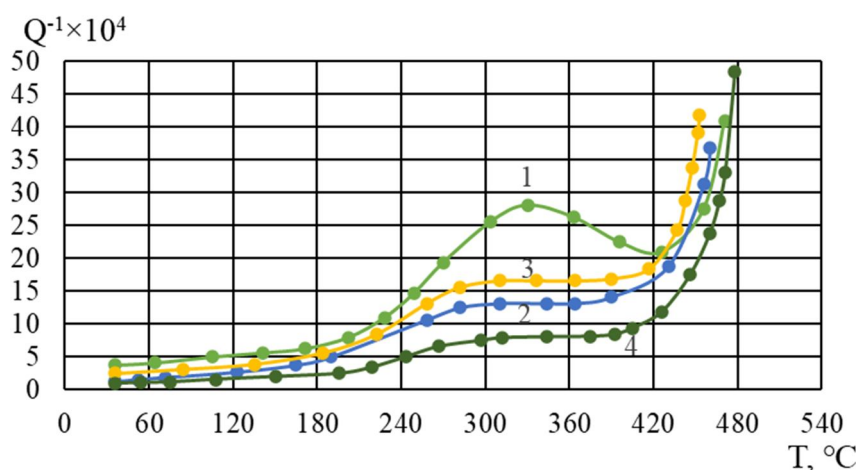


Рис. 15. Температурные зависимости внутреннего трения для плавок стали марки 23X2Г2Т с различным содержанием углерода и хрома после отпуска на равную прочность ($\sigma_B = 1010$ МПа и $\sigma_{0.2} = 770$ МПа). Цифры на кривых соответствуют номерам плавок

Fig. 15. Temperature dependences of internal friction for melting steel grade 23Kh2G2T with different carbon and chromium content after tempering for equal strength ($\sigma_B = 1010$ MPa and $\sigma_{0.2} = 770$ MPa). The numbers on the curves correspond to the numbers of the melts

Из полученных данных следует, что для сложнолегированной стали кинетика КРН связана с релаксацией напряжений на границах зерен, вызванной перераспределением атомов углерода в поле напряжений, о чем, в частности, свидетельствует уменьшение (рис. 15, плавка № 4) и исчезновение при отпуске (250°C – 2 часа)

200-градусного пика ВТ (рис. 15, плавка № 3).

Наличие в стали не связанных с дислокациями атомов внедрения, как и незакрепленных дислокаций, являются непрерывным условием релаксации напряжений, а следовательно, и увеличения ее стойкости против коррозионного растрескивания. Это объясняется прежде всего

уменьшением пиков остаточных напряжений на границах зерен, способных суммироваться с внешними приложенными напряжениями, что, в свою очередь, способствует снижению скорости зарождения и распространения коррозионных трещин. Указанный механизм неприменим при связывании углерода в карбиды и их выделении (плавка № 3). В рассматриваемом случае повышенная скорость коррозионного растрескивания обусловлена, вероятно, высокой хрупкостью стали, проявляющейся в результате выделения хрупкой карбидной составляющей по границам зерен [21; 22].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что увеличение содержания углерода и хрома в стали марки 23Х2Г2Т до верхнего предела марочного химического состава при сложившейся технологии производства, повышая прочность стали, резко снижает ее стойкость против КРН. Из полученных данных также следует и то, что, контролируя химический состав (и прежде всего содержание углерода и хрома) и технологические режимы получения, можно не только резко повысить сопротивляемость стали марки 23Х2Г2Т растрескиванию, но и получить гарантированный комплекс высоких эксплуатационных характеристик – механических и коррозионных.

Влияние примесей внедрения и остаточных напряжений на механизм коррозионного растрескивания

Межкристаллитное распространение коррозионных трещин (см. рис. 4) в исследованной арматурной стали марки 23Х2Г2Т, а также резкое снижение ДКП при выделении примесей внедрения по границам зерен хорошо согласуются с сегрегационными представлениями об электрохимической природе КРН в растворах нитратов.

Согласно этим представлениям необходимым условием для растрескивания

являются сегрегации примесей внедрения (С, N) по границам ферритной матрицы. Отсутствие их, как показано Лонгом и Локингтоном, делает растрескивание невозможным. Троманс и Наттинг на примере медных сплавов показали, что сегрегации примесных атомов на дислокациях повышают химическую активность зон и являются необходимым условием для коррозионного растрескивания (чистая медь даже при большой локальной концентрации дислокацией не растрескивается в отсутствие сегрегации на них примесей). Подобная ситуация реализуется и для железоуглеродистых сплавов, особенно если учесть, что чистое железо не растрескивается в нитратных растворах. По-видимому, наличие примесей (С и N) на границах зерен является необходимым условием для возникновения коррозионного процесса, а его скорость определяется напряженным состоянием, способностью структуры к релаксации напряжений и концентрацией агрессивной среды. Механизм влияния остаточных напряжений при этом заключается, очевидно, в образовании на границах зерен больших локальных пиков напряжений, которые при наложении внешней нагрузки ускоряют распространения трещин как за счет активирования коррозионного процесса, так и за счет чисто механического воздействия на структуру.

Влияние остаточных напряжений на стойкость высокопрочных сталей к КРН ранее было подтверждено Ф. Ф. Ажогиным [23]. Эти данные и результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что высокий уровень напряжений в структуре стали, достигнутый предшествующей обработкой (термической, термомеханической и др.), является стимулом КРН. Поэтому все факторы, способствующие релаксации остаточных напряжений (наличие свободных атомов внедрения и незакрепленных дислокаций и вакансий, обладающих повышенной диффузионной

подвижностью), а также все факторы (термическая обработка, легирование и пр.), препятствующие прежде выделению примесей и, прежде всего, примесей внедрения (С, N) по границам зерен, способствуют повышению высокопрочных арматурных сталей против растрескивания. С этих позиций более однородные и равновесные перлитные и бейнитные структуры являются более перспективными для получения комплекса высоких эксплуатационных свойств – механических и коррозионных, а отпуск сталей следует рассматривать как необходимую операцию с целью стабилизации структуры против КРН.

Механизм влияния примесных атомов и, в особенности, примесей внедрения и их распространения по объему зерен заключается, очевидно, в их влиянии прежде всего на механические свойства сплава и его релаксационную способность. Диффузионная подвижность атомов внедрения и их взаимодействие с дислокациями определяют релаксационную способность сплава и, следовательно, должны влиять на процесс растрескивания. Закрепление дислокаций примесными атомами, особенно в области границ зерен, может привести к упрочнению сплава в этих местах и, как следствие этого, к увеличению пиков напряжений на границах зерен от внешней нагрузки, что ускоряет процесс растрескивания. Таким образом, для высокопрочных арматурных сталей повышенную устойчивость против КРН будет обеспечивать такой состав и условия термической обработки, в результате которых примеси внедрения (С и N) будут удерживаться преимущественно в объеме зерен, а структура стали будет отличаться однородностью и повышенной способностью к релаксации напряжений. Для исследованной арматурной стали марки 23Х2Г2Т такой структурой будет структура однородного бейнита.

Полученные результаты могут быть использованы при установлении закономерностей поведения слитковых, порошковых и композиционных материалов различной природы с высокой дисперсностью фазовых и структурных составляющих в различных условиях и состояниях [10; 15; 16; 21].

Выводы

1. Установлено, что, контролируя химический состав (и прежде всего содержание углерода и хрома) и технологические режимы получения стали 23Х2Г2Т, можно не только резко повысить ее сопротивляемость растрескиванию, но и получить гарантированный комплекс высоких эксплуатационных свойств – механических и коррозионных.

2. Выявлено, что арматуру из стали 23Х2Г2Т следует выпускать с обязательным проведением отпуска. Наибольшую устойчивость против КРН при практически неизменной прочности для арматуры из стали 23Х2Г2Т обеспечивает 2-часовой отпуск в интервале температур 350...400°C.

3. Полученные данные об изменении высоты 200° пика на ТЗВТ при отпуске исследуемой стали в интервале температур 150...400°C позволяют предполагать, что снижение чувствительности стали 23Х2Г2Т к КРН при отпуске обусловлено протеканием релаксационных процессов.

4. Проведенные исследования показывают, что влияние микроструктуры и термической обработки на чувствительность арматурной стали 23Х2Г2Т к коррозионному растрескиванию под напряжением в растворах нитратов сводится к изменению уровня и распределения остаточных напряжений в структуре стали и особенностям распределения примесей внедрения (С и N) по объему зерен.

5. Показано, что факторы, способствующие релаксации остаточных напря-

жений (наличие свободных атомов внедрения, незакрепленных дислокаций, вакансий и других дефектов кристаллического строения, обладающих повышенной

диффузионной подвижностью) способствуют повышению устойчивости высокопрочных сталей против коррозионного растрескивания под напряжением.

Список литературы

1. Высокопрочная арматурная сталь / А. А. Кугушин, И. Г. Узлов, В. В. Калмыков, С. А. Мадатян, И. В. Ивченко. М.: Metallurgy, 1986. 272 с.
2. Аксенов С. Е., Никитин А. В., Заручевных А. В. Эксплуатация железобетонных конструкций на целлюлозно-бумажных комбинатах // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. 2015. № 2. С. 161–173.
3. Опыт обследования железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивной среде / А. В. Вешняков, А. В. Заручевных, С. Е. Аксенов, А. В. Никитин // Проблемы современного бетона и железобетона: сборник трудов: 2 ч. Ч. 1. Бетонные и железобетонные конструкции / под ред. М. Ф. Марковского. Минск: Стринко, 2007. С. 130–140.
4. Гедвилло И. А., Жмакина А. С. Коррозия стальной арматуры на ранних стадиях твердения бетона // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 5. С. 19–24.
5. Дронов А. В. Особенности развития питтинговой коррозии стальной арматуры железобетонных изгибаемых элементов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2017. № 3. С. 32–36.
6. Леденев В. В., Скрылев В. И. Аварии, разрушения и повреждения. Причины, последствия и предупреждения: монография. Тамбов: ТГТУ, 2017. 440 с.
7. Мусин В. Г. Поведение железобетонных конструкций, подверженных коррозионному разрушению, в условиях высоких температур // Пожаровзрывобезопасность. 2003. № 3. С. 22–26.
8. Экспертиза промышленной безопасности здания цеха ВЖС Шебекинского химического завода с целью оценки технического состояния конструкций / И. Р. Серых, Е. В. Чернышева, А. Н. Дегтярь, Е. С. Черноситова, А. С. Чернышева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2018. № 9. С. 55–61.
9. Овчинникова Т. С., Маринин А. Н., Овчинников И. Г. Коррозия и антикоррозионная защита железобетонных мостовых конструкций // Наукоедение. 2014. № 5 (24). С. 1–25.
10. Извольский В. В., Сергеев Н. Н. Коррозионное растрескивание и водородное охрупчивание арматурных сталей железобетона повышенной и высокой прочности. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2001. 163 с.
11. Шилин А. А. Эффективность ремонта железобетонных конструкций инженерных сооружений // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве. СПб.: РИФ «Роза мира», 2007. С. 29–34.
12. О природе разрушений высокопрочной термически упрочненной арматурной стали / Б. А. Кустов, Н. В. Пушница, Е. Д. Демченко, А. Г. Клепиков, И. Л. Федорова // Сталь. 1994. № 6. С. 69–74.
13. Granato A., Hikata A., Lucke K. Recovery of damping and modulus changes following plastic deformation? // Acta Metall. 1958. Vol. 6. P. 470–480.
14. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях / М. С. Блантер, Ю. В. Пигузов, Г. М. Ашмарин [и др.]. М.: Metallurgy, 1991. 248 с.

15. Влияние условий отпуска на механические и коррозионные свойства стали 23Х2Г2Т / Н. Н. Сергеев, В. В. Извольский, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П. А. Соловьева. 2018. № 2(45). С. 128–135.

16. Влияние химического состава стали 23Х2Г2Т на механические и коррозионные свойства / Н. Н. Сергеев, В. В. Извольский, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: сборник материалов VIII Международной конференции. М.: ИМЕТ РАН, 2019. С. 579–581.

17. Шаповалов В. И. Легирование водородом. Днепропетровск: Журфонд, 2013. 385 с.

18. Грабский М. В. Структура границ зерен в металлах: [пер. с польского]. М.: Металлургия, 1972. 160 с.

19. Cottrell A. H. Dislocations and plastic flow in crystals. Oxford: Oxford University Press, New York, 1953. 223 p.

20. Криштал М. А., Извольский В. В. Влияние температуры отпуска на стойкость стали 23Х2Г2Т против коррозионного растрескивания // Физико-химическая механика материалов. 1972. Т. 8, № 2. С. 13–15.

21. Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н. Механические свойства и внутреннее трение высокопрочных сталей в коррозионных средах: монография. Тула: Изд-во ТулГУ, 2018. 430 с.

22. Влияние химического состава стали 23Х2Г2Т на стойкость против коррозионного растрескивания / Н. Н. Сергеев, В. В. Извольский, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, А. Н. Чуканов, О. В. Пантюхин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2018. Вып. 9. С. 409–420.

23. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974. 256 с.

References

1. Kugushin A. A., Uzov I. G., Kalmykov V. V., Madatyan S. A., Ivchenko I. V. Vyso-koprochnaya armaturnaya stal' [High-strength reinforcing steel]. Moscow, Metallurgy Publ., 1986. 272 p.

2. Aksenov S. E., Nikitin A. V., Zaruchevnykh A. V. Ekspluatatsiya zhelezobetonnykh konstruksii na tsellyulozno-bumazhnykh kombinatakh [Exploitation of reinforced concrete structures at pulp and paper mills]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Stroitel'stvo i arkhitektura = Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Construction and architecture*, 2015, no. 2, pp. 161–173.

3. Veshnyakov A. V., Zaruchevnykh A. V., Aksenov S. E., Nikitin A. V. [Experience of inspection of reinforced concrete structures operated in an aggressive environment]. *Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona. Sbornik trudov. Ch. 1. Betonnye i zhelezobetonnye konstruksii* [Problems of modern concrete and reinforced concrete. Collection of works. Pt. 1. Concrete and reinforced concrete structures]; ed. by M. F. Markovsky. Minsk, Strinko Publ., 2007, pp. 130–140. (In Russ.)

4. Gedvillo I. A., Zhmakina A. S. Korroziya stal'noi armatury na rannikh stadiyakh tverdeniya betona [Corrosion of steel reinforcement at the early stages of concrete hardening]. *Korroziya: materialy, zashchita = Corrosion: materials, protection*, 2014, no. 5, pp. 19–24.

5. Dronov A. V. Osobennosti razvitiya pittingovoi korrozii stal'noi armatury zhelezo-betonnykh izgibaemykh elementov [Features of the development of pitting corrosion of steel reinforcement of reinforced concrete bendable elements]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo*

tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova = Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 2017, no. 3, pp. 32–36.

6. Ledenev V. V., Skrylev V. I. Avarii, razrusheniya i povrezhdeniya. Prichiny, posledstviya i preduprezhdeniya [Accidents, destruction and damage. Causes, consequences and warnings]. Tambov, TSTU Publ., 2017. 440 p.

7. Musin V. G. Povedenie zhelezobetonnykh konstruksii, podverzhennykh korrozionnomu razrusheniyu, v usloviyakh vysokikh temperatur [Behavior of reinforced concrete structures subject to corrosion destruction at high temperatures]. *Pozharovzryvobezopasnost' = Fire and explosion safety*, 2003, no. 3, pp. 22–26.

8. Serykh I. R., Chernysheva E. V., Degtyar A. N., Chernositova E. S., Chernysheva A. S. Ekspertiza promyshlennoi bezopasnosti zdaniya tsekha VZhS Shebekinskogo khimicheskogo zavoda s tsel'yu otsenki tekhnicheskogo sostoyaniya konstruksii [Examination of industrial safety of the building of the VZhS workshop of the Shebekinsky Chemical Plant in order to assess the technical condition of structures]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova = Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*, 2018, no. 9, pp. 55–61.

9. Ovchinnikova T. S., Marinin A. N., Ovchinnikov I. G. Korroziya i antikorrozionnaya zashchita zhelezobetonnykh mostovykh konstruksii [Corrosion and anticorrosive protection of reinforced concrete bridge structures]. *Naukovedenie = Science studies*, 2014, no. 5 (24), pp. 1–25.

10. Izvolskij V. V., Sergeev N. N. Korrozionnoe rastreskivanie i vodorodnoe okhrupchivanie armaturnykh staley zhelezobetona povyshennoi i vysokoi prochnosti [Corrosion cracking and hydrogen embrittlement of reinforced concrete reinforcing steels of increased and high strength]. Tula, TSPU named after L. N. Tolstoy Publ., 2001. 163 p.

11. Shilin A. A. Effektivnost' remonta zhelezobetonnykh konstruksii inzhenernykh sooruzhenii [Efficiency of repair of reinforced concrete structures of engineering structures]. *Problemy dolgovechnosti zdaniy i sooruzheniy v sovremennom stroitel'stve* [Problems of durability of buildings and structures in modern construction]. St. Petersburg, RIF "Rose of the World", 2007, pp. 29–34.

12. Kustov B. A., Pushnitsa N. V., Demchenko E. D., Klepikov A. G., Fedorova I. L. O prirode razrushenii vysokoprochnoi termicheski uprochnennoi armaturnoi stali [On the nature of destruction of high-strength thermally hardened reinforcing steel]. *Stal' = Steel*, 1994, no 6, pp. 69–74.

13. Granato A., Hikata A., Lucke K. Recovery of damping and modulus changes following plastic deformation? *Acta Metall.*, 1958, vol. 6, pp. 470–480.

14. Blanter M. S., Piguzov Yu. V., Ashmarin G. M., eds. Metod vnutrennego treniya v metallovedcheskikh issledovaniyakh [The method of internal friction in metal studies]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 248 p.

15. Sergeev N. N., Izvolskij V. V., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E. Vliyanie uslovii otpuska na mekhanicheskie i korrozionnye svoystva stali 23Kh2G2T [Influence of tempering conditions on mechanical and corrosion properties of steel 23Kh2G2T]. *Vestnik Rybinskoi gosudarstvennoi aviatsionnoi tekhnologicheskoi akademii im. P. A. Solov'eva = Bulletin of the Rybinsk State Aviation Technological Academy named after P. A. Solovyov*, 2018, no. 2(45), pp. 128–135.

16. Sergeev N. N., Izvolskij V. V., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E. [The influence of the chemical composition of steel 23Kh2G2T on mechanical and corrosion properties]. Deformatsiya i razrushenie materialov i nanomaterialov. Sbornik materialov VIII Mezhdunarodnoi konferentsii [Deformation and Destruction of Materials and Nanomaterials. Collection of materials VIII International Conference]. Moscow, IMET RAS Publ., 2019, pp. 579–581. (In Russ.)

17. Shapovalov V. I. Legirovanie vodorodom [Doping with hydrogen]. Dnepropetrovsk, Zhurfond Publ., 2013. 385 p.
18. Grabskij M. V. Struktura granits zeren v metallakh [Structure of grain boundaries in metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 160 p.
19. Cottrell A. H. Dislocations and plastic flow in crystals. Oxford, Oxford University Press, 1953. 223 p.
20. Krishtal M. A., Izvolskij V. V. Vliyanie temperatury otpuska na stoikost' stali 23Kh2G2T protiv korrozionnogo rastreskivaniya [Influence of tempering temperature on the resistance of steel 23Kh2G2T against corrosion cracking]. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov = Physico-chemical mechanics of materials*, 1972, vol. 8, no. 2, pp. 13–15.
21. Sergeev N. N., Sergeev A. N. Mekhanicheskie svoystva i vnutrennee trenie vysokoprochnykh stalei v korrozionnykh sredakh [Mechanical properties and internal friction of high-strength steels in corrosive environments]. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2018. 430 p.
22. Sergeev N. N., Izvolskij V. V., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Chukanov A. N., Pantyukhin O. V. Vliyanie khimicheskogo sostava stali 23Kh2G2T na stoikost' protiv korrozionnogo rastreskivaniya [The influence of the chemical composition of steel 23Kh2G2T on resistance against corrosion cracking]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki = Izvestiya Tula State University. Technical sciences*, 2018, is. 9, pp. 409–420.
23. Azhogin F. F. Korrozionnoe rastreskivanie i zashchita vysokoprochnykh stalei [Corrosion cracking and protection of high-strength steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974. 256 p.

Информация об авторе / Information about the Author

Кутепов Сергей Николаевич, кандидат педагогических наук, доцент, доцент кафедры Технологии и сервиса, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация,
e-mail: kutepovsn@yandex.ru

Sergey N. Kutepov, Cand. of Sci. (Pedagogical), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation,
e-mail: kutepovsn@yandex.ru

Формирование нанокompозитных структур при лазерном облучении $\lambda = 1,064$ мкм DVD-R, покрытого алюминиевой фольгой

Г. Ф. Копытов¹, А. Ю. Ставцев¹, А. П. Кузьменко² ✉, А. И. Жакин²,
В. В. Филиппов³, Ю. А. Неручев⁴

¹ Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (Первый казачий университет)
ул. Земляной Вал, д. 73, г. Москва 109004, Российская Федерация

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

³ Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского
ул. Ленина, д. 42, г. Липецк 398020, Российская Федерация

⁴ Курский государственный университет
ул. Радищева, д. 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель работы. Получение, характеристика и математическое описание методами Фурье-анализа атомно-силовых микроскопических изображений 1D-мерных висцероподобных нанокompозитных структур, формируемых в условиях высокоинтенсивной лазерной обработки. Формирование из поликарбоната с внутренними тонкими слоями из Al, полупроводниковых металлов Si, Sb, Te, Ge и соединений ZnS и SiO₂ в составе DVD-R-5 диска, покрытого алюминиевой фольгой.

Методы. Использовано импульсно-периодическое лазерное излучение для обработки образцов DVD-R-5. Формируемые структуры были изучены методами конфокальной, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. По атомно-силовым изображениям проведены прямое и обратное преобразование Фурье. Анализ решений уравнения теплового баланса применительно к результатам выполненной лазерной обработки.

Результаты. При высокоскоростном воздействии лазерным излучением (моды TEM₀₁ или TEM₁₀) на образец DVD-R-5, покрытый алюминиевой фольгой, обнаружены и изучены ВНС. С помощью прямого и обратного преобразований Фурье по атомно-силовым изображениям поверхности после лазерной обработки подтверждена периодичность формируемых ВНС. Показано, что процесс лазерной обработки DVD-R-5 является адиабатическим, скорость распространения фронта волны плавления превышает звуковую в поликарбонате. Обоснован вывод о формировании ВНС за счет самофокусировки и филаментации лазерного излучения в отраженных дифрагирующих лучах каждой из составляющих мод.

Вывод. В условиях высокоинтенсивной лазерной обработки импульсно-периодическим лазерным излучением с модами TEM_{01} или TEM_{10} формируются 1D-мерные ВНС с толщиной у основания до 0,5 мкм и высотой свыше 1 мкм, состав которых может включать как проводники, полупроводники, так и их соединения. Полученные ВНС обладают высокоразвитой упорядоченной поверхностной структурой, что может свидетельствовать о перспективности их применения.

Ключевые слова: лазерная обработка; импульсно-периодическое лазерное излучение; поперечные моды излучения; висцероподобные нанокompозитные материалы.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90063\19 и (з/з № 0851-2020-0035) и при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213) Министерства науки и образования Российской Федерации.

Благодарности: Авторы выражают глубокую благодарность М. И. Гозману за внимание к данной работе, обсуждение математических аспектов обработки рельефа.

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

Для цитирования: Формирование нанокompозитных структур при лазерном облучении $\lambda = 1,064$ мкм DVD-R, покрытого алюминиевой фольгой / Г. Ф. Копытов, А. Ю. Ставцев, А. П. Кузьменко, А. И. Жакин, В. В. Филиппов, Ю. А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 120–135. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-120-135>

Поступила в редакцию 28.02.2023

Подписана в печать 20.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Formation of Nanocomposite Structures under Laser Irradiation $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ DVD-R Coated with Aluminum Foil

Gennady E. Kopytov¹, Alexei Yu. Stavtsev¹, Aleksander P. Kuzmenko² ✉,
Anatolii I. Zhakin², Vladimir V. Filippov³, Yurii A. Neruchev⁴

¹ K. G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management
73 Zemlyanoy val Str., Moscow 109004, Russian Federation

² Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

³ Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Memenov-Tyan-Shansky
42 Lenina Str., Lipetsk 398020, Russian Federation

⁴ Kursk State University
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose. Obtaining, characterization and mathematical description of atomic force microscopic images of 1D-dimensional whisker-like nanocomposite structures formed under the conditions of high-intensity laser processing using. Formation of polycarbonate with inner thin layers of Al, semiconductor metals Si, Sb, Te, Ge, and ZnS and SiO₂ compounds in a DVD-R-5 disc covered with aluminum foil.

Methods. Applied pulsed laser radiation for laser processing of DVD-R-5 was used. The methods of confocal, atomic force and scanning electron microscopy to study micro- and nanostructuring after laser processing of DVD-R-5 patterns were used. The direct and inverse Fourier transforms atomic force images were carried out. Analysis of solutions to the heat balance equation as applied to the results of laser processing was performed.

Results. Under high-speed exposure to laser radiation (TEM01 or TEM10 modes) on a DVD-R-5 sample coated with aluminum foil, VNS were detected and studied. With the help of direct and inverse Fourier transforms on atomic force images of the surface after laser processing, the periodicity of the formed VNS was confirmed. It is shown that the process of DVD-R-5 laser processing is adiabatic, the propagation velocity of the melting wave front exceeds the sonic one in polycarbonate. The conclusion about the formation of VNS due to self-focusing and filamentation of laser radiation in the reflected diffracting beams of each of the mode components is substantiated.

Conclusion. Under conditions of high-intensity laser processing by repetitively pulsed laser radiation with the TEM01 or TEM10 modes, 1D-dimensional VNSs are formed with a thickness at the base of up to 0.5 μm and a height of more than 1 μm , the composition of which can include both conductors, semiconductors, and their compounds. The resulting VNSs have a highly developed ordered surface structure, which may indicate that their application is promising.

Keywords: laser processing; pulse-periodic laser radiation; transverse modes of radiation; visco-like nanocomposite materials.

Funding: The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-32-90063\19 and 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).

Acknowledgment: The authors express their deep gratitude to M. I. Gozman for a detailed discussion of the mathematical aspects of relief processing, as well as a general discussion of the article.

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

For citation: Kopytov G. E., Stavtsev A. Yu., Kuzmenko A. P., Zhakin A. I., Filippov V. V., Neruchev Y. A.. Formation of Nanocomposite Structures under Laser Irradiation $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ DVD-R Coated with Aluminum Foil. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 120–135. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-120-135>

Received 28.02.2023

Accepted 20.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Уникальность свойств лазерного излучения (ЛИ) оказалась востребованной как в научном, так и в прикладном аспектах применительно к лазерной обработке (ЛО) материалов, когда отмечается активное формирование, преобразование и развитие их поверхностей с комплексом новых функциональных и эксплуатационных свойств [1–9]. Лазерная обработка материалов, достигаемая за счет эффективного термического воздействия, обусловленного высокой пространственной и спектральной локализацией ЛИ, открывает широкие перспективы задания упорядоченного микрорельефа с определённой фрактальной размерностью и повторяемостью [10–11]. Характерно, что структурирование с разными размерностями (0D,

1D, 2D и 3D) материалов при ЛО отмечается в независимости от их фазового состояния и характерно для жидкофазных [4], аморфных [5–6], твердофазных металлических [7–8] и керамических [9] агрегаций. Так при ЛО формируется минерал шаттукит [12] – 3D, нанопроволоки [13] и рост нанотрубок [14] – 1D, выращивания квазистеклообразных структур, продемонстрированная в работе [15]. Особый интерес представляет лазерная нанолитография (производство степперов нидерландской компанией ASML, японскими Canon и Nikon) как самостоятельная технология создания микрочипов. При модификации поверхностей на границах жидких фаз под действием ЛИ достигается управляемое динамическое перестроение оптических свойств [16]. В работах [17–18] сообщалось об экспериментальном по-

лучении упорядоченных висцероподобных структур на поверхности полимера. В целом, как и ранее [19–23], исследованиям и разработкам в этой области уделялось и продолжает уделяться значительное внимание. Так при лазерной абляции (ЛА) кремния в водной среде, когда под действием импульсов ЛИ с фемтосекундной длительностью формировались наночастицы (объекты с 0D-размерностью), изучена филаментация лазерного луча, вызванная его самофокусировкой, которая снижала результативность получения наночастиц. Однако для целого ряда других приложений как самофокусировка, так и филаментация ЛИ могут служить основой для структурирования материалов, включая формирование висцероподобных нанокompозитных структур, что и стало предметом настоящей работы.

Материалы и методы

Образцами для ЛО служили пластины DVD-R-5, состоящие из двух пластинчатых слоев прозрачного поликарбоната (по 600 мкм). На внутренней стороне верхней из них созданы дорожки, форму и размер которых повторяют 2 буферных слоя из ZnS-SiO₂ с толщинами 10 и 5 мкм с размещенным между ними рабочим записывающим слоем из Ge-Sb-Te толщиной 5 мкм. На нижней пластине DVD-R-5 нанесен отражающий слой из Al 10 нм и связующий слой 50 мкм. Фактически между внешними пластинами поликарбоната создана дифракционная фазовая решётка с отражающим металлическим покрытием. Помимо этого поверхность пластины DVD-R-5 покрывалась алюминиевой фольгой (толщиной 30 мкм). Строение образца для наглядности проиллюстрировано на рисунке 1 и подробно описано в [17–18].

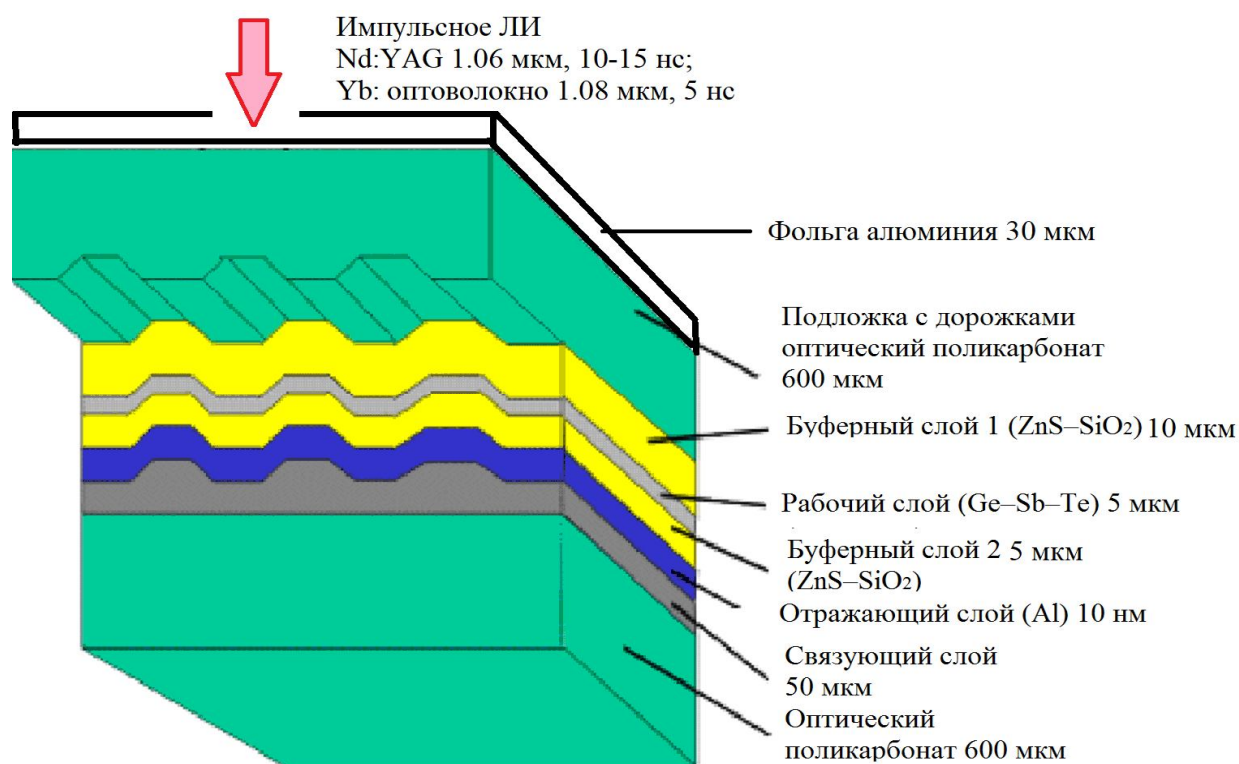


Рис. 1. Иллюстрация образца DVD-R-5 с алюминиевой фольгой на поверхности

Fig. 1. Illustration of a sample DVD-R-5 with aluminum foil on the surface

Источником ЛИ являлся некоммерческий импульсно-периодический твердотельный лазер на YAG: Nd³⁺ ($\lambda = 1,064$ мкм, $\tau_{\text{и}} = 10\text{--}15$ нс). Лазерное излучение имело поперечные моды типа TEM₁₀ или TEM₀₁. Лазерная обработка осуществлялась при перпендикулярном падении ЛИ к поверхности образца (рис. 1). По данным спектрофотометрического анализа (Perkin-Elmer Lambda 45) было установлено, что слои поликарбоната (толщиной 600 мкм) были полностью прозрачны на рабочей длине волны лазера. Для превращения энергии ЛИ в тепловую на внешней поверхности образца была приклеена тонкая алюминиевая фольга (толщиной 30 мкм), которая одновременно служила источником аблирующих микро- и наночастиц алюминия как в

атмосферу, так и в расплавленный в зоне ЛО поликарбонатный образец. Такую же роль мог выполнять и отражающий слой алюминия внутри DVD-R-5.

Для обработанного данным способом образца с помощью микроскопов: конфокального (КМ) Omega Scan, атомно-силовых (АСМ) Certus Light V “Nano Scan Tech” и AistNT и сканирующего электронного (СЭМ) JSM 6610 LV, JEOL – были изучены структурные изменения поверхности описанного образца после ЛО. Типичные изображения, возникающие при ЛО, представлены на рисунке 2. Отметим, что в предшествующих работах [17–18] проводилось лишь качественное описание изменений рельефа без проведения должного анализа и установления механизма их формирования.

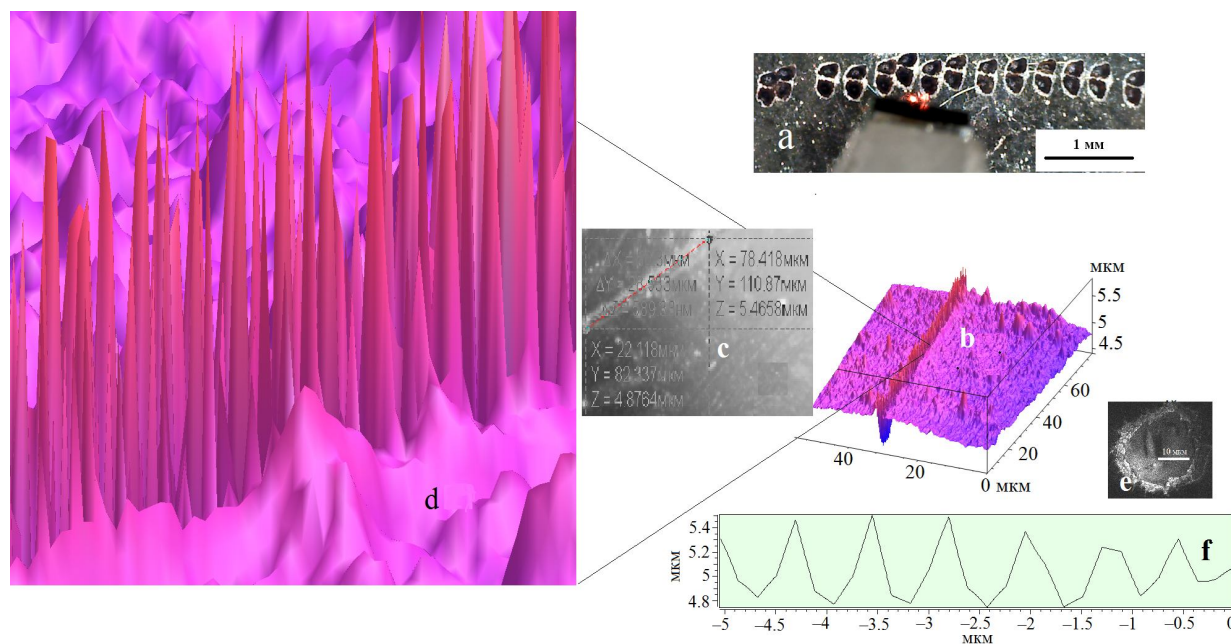


Рис. 2. Структурный анализ упорядоченного массива из ВНС: а – оптическое изображение последовательности следов обработки образцов серией импульсов ЛИ с TEM₁₀ или TEM₀₁; б – типичное АСМ-изображение; в – размерная характеристика ВНС; д – вид ВНС в выделенном фрагменте с увеличением $\times 75$; е – характерное СЭМ-изображение поверхности ЛО излучением с модой TEM₀₀; ф – типичный профиль участка упорядоченного массива ВНС

Fig. 2. Structural analysis of an ordered array of WNS: а – optical image of the sequence of traces of processing of samples by a series of laser pulses with TEM₁₀ or TEM₀₁; б – typical SPM image; в – dimensional characterization of WNS; д – characteristic view of the selected fragment with a magnification of $\times 75$; е – characteristic electron microscopic image of the laser treatment surface by TEM₀₀ LR; ф – typical section profile of the ordered array WNS

Оптическое КМ-изображение следов обработки серий импульсов от YAG: Nd³⁺, показанное на рисунке 2, а, соответствовало модам TEM₁₀ или TEM₀₁ с размерами порядка 200 мкм и расстоянием между ними ~40 мкм. АСМ-изображение структурированной поверхности образцов было получено в области 75×75 мкм на границах между двумя модами. Таким образом, анализировалась зона, включающая воздействие удвоенного пространственно-разделенного пучка ЛИ в соответствии с его модовым составом. Типичное АСМ-изображение приведено на рисунке 2, б. Для него было характерно формирование упорядоченного массива из микроразмерных структур, названных нами ВНС. Размеры ВНС проиллюстрированы АСМ изображением на рисунке 2, с, полученным с помощью программного обеспечения NSpec. В укрупненном масштабе с увеличением ×75 (с помощью электронного зума) приведено АСМ-изображение вида ВНС в выделенном фрагменте их упорядоченного массива (см. рис. 2, d). Отметим, что пики ВНС были не менее 1 мкм и имели наноразмерное острие. Латеральный размер, определяющий толщину ВНС, у основания достигал не более ~500 нм (см. рис. 2, d).

Для подтверждения однозначности вывода о формировании ВНС при ЛО указанного образца из пластины DVD-R-5 пучком ЛИ с модой TEM₁₀ или TEM₀₁ она была обработана с помощью оптоволоконного одномодового лазера с практически той же длиной волны излучения $\lambda = 1,081$ мкм с поперечной модой TEM₀₀. На рисунке 2, е приведено микроскопическое СЭМ-изображение места ЛО этого же образца, полученное на сканиру-

ющем электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV.

В соответствии с профилем ВНС у основания (см. рис. 2, f) по данным АСМ латеральные размеры были одинаковыми и лежали в пределах ~0,5 мкм, что обусловлено расстоянием между интенсивностями в модах TEM₀₁ или TEM₁₀. Однако очевидно, что на формирование ВНС влияет прохождение каждой модовой составляющей сквозь материалы, находящиеся на оптическом пути, с существенно отличными плотностями (см. рис. 1). Это приводило к заметному отличию высот отдельных ВНС, прецизионно измеренных на АСМ (с точностью порядка 30 пм).

Фурье-анализ квазипериодичности полученных ВНС

Рост периодических структур на поверхности полупроводников при импульсном воздействии ЛИ наносекундной длительности наблюдался и ранее [1; 16–17]. Для анализа возникающих в процессе ЛО ВНС был проведён Фурье-анализ полученных АСМ-изображений (см. рис. 2, б).

Для анализа была выбрана высота рельефа поверхности с ВНС в зависимости от координат. Обозначим функцию поверхности $f(x, y)$ с микронной размерностью. Переменные x и y лежат в интервале от 0 до 75 мкм. Для дискретности с шагом 187,5 нм набор значений был задан аналитически в виде

$$\begin{aligned}x_i &= 75 \text{ мкм} \cdot (i - 1) / 399, \\y_j &= 75 \text{ мкм} \cdot (j - 1) / 399, 1 \leq i, j \leq 400.\end{aligned}$$

При таком задании масштабирования были построены ППФ и ОПФ, показанные на рисунках 3, а и с.

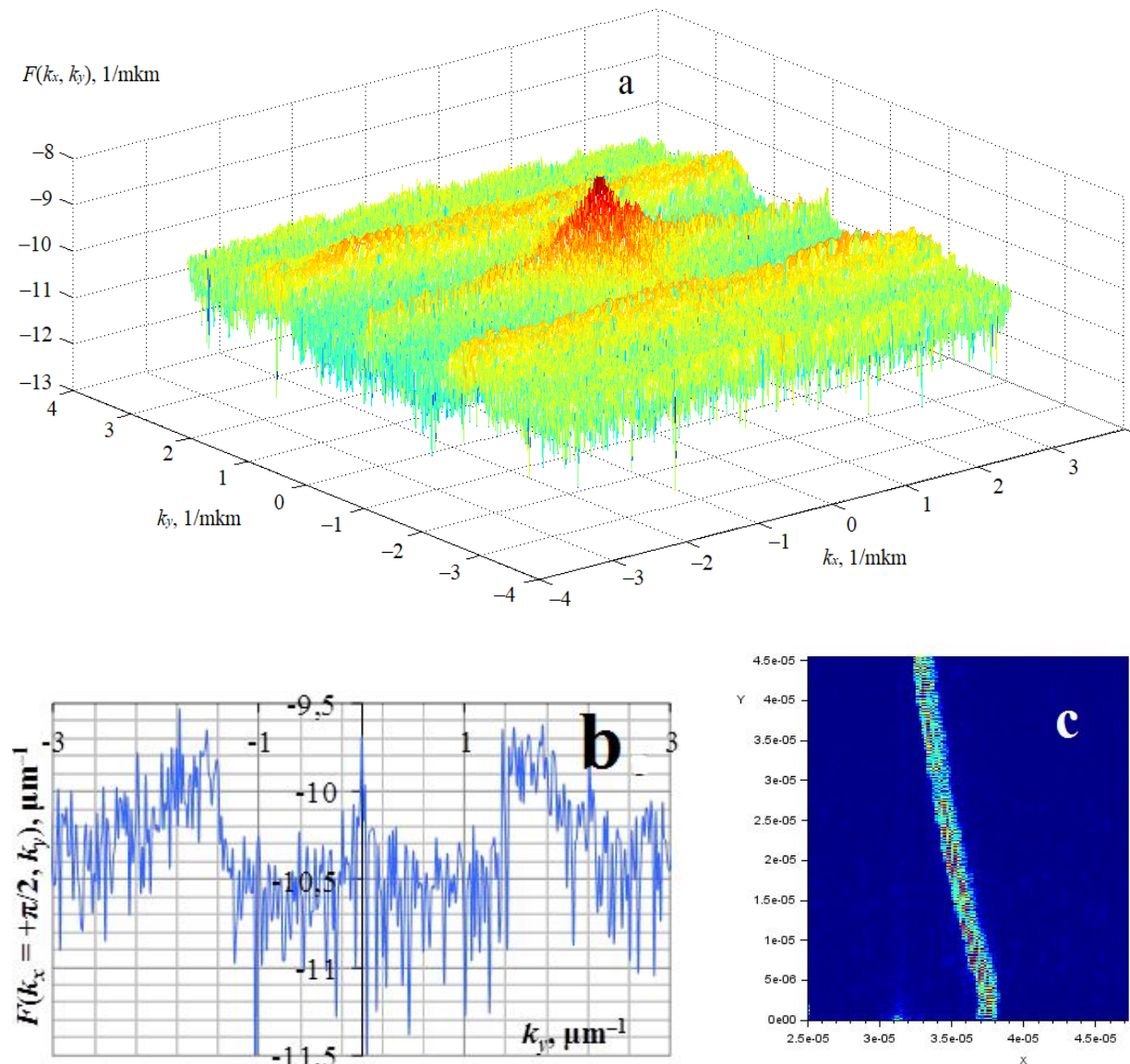


Рис. 3. ППФ для ЗСМ-изображения (вставка б на рис. 2): а – ППФ образ; б – срез Фурье-образа вдоль k_y при $k_x = +\pi/2$; с – восстановленное ОПФ изображения рельефа от Фурье-образа после обрезки

Fig. 3. DFT of the PSM image (fig. 2, b): а – DFT image; б – section of the Fourier-transform along k_y for $k_x = +\pi/2$; с – IFT reconstructed relief image from the Fourier-transform after cutting

Фурье-разложение проводилось по формуле

$$F(k_x, k_y) = \frac{1}{(400)^2} \times \sum_{i=1}^{400} \sum_{j=1}^{400} f(x_i, y_j) \exp(-I(k_x x_i - k_y y_j)). \quad (1)$$

Функции $F(k_x, k_y)$, как и $f(x, y)$, имели микронные размерности. Переменной

I была обозначена мнимая единица $I = (-1)^{1/2}$, т. к. i – индекс суммирования.

Число значений x и y , как и k_x и k_y , составляло 400, задавалось дискретно и имело расчетную погрешность менее 1%:

$$(k_x)_m = \frac{2\pi}{75 \text{ мкм}} \left(\frac{m}{400} - \frac{1}{2} \right), m = 1, 2, \dots, 400; \quad (2)$$

$$(k_y)_n = \frac{2\pi}{75 \text{ мкм}} \left(\frac{n}{400} - \frac{1}{2} \right), n = 1, 2, \dots, 400, (3)$$

т. е. k_x и k_y измерялись в обратных микронах в интервале $-\frac{\pi}{75 \text{ мкм}} < k_x$,

$$k_y \leq \frac{\pi}{75 \text{ мкм}} \text{ с шагом } \frac{\pi/200}{75 \text{ мкм}}.$$

На рисунке 3, а функция $F(k_x, k_y)$ имеет максимум вблизи точки $k_x = k_y = 0$, который отвечал за неровности большого размера. Это подтверждено видом поверхности $f(x, y)$ сбоку (см. рис. 2, б) и видом центрального максимума функции $F(k_x, k_y)$ в точке $k_x = k_y = 0$, которые при анализе пространственного распределения мелких пиков отбрасывались, т. к. были обусловлены аппаратными особенностями АСМ. Две светлые полосы в окрестности $0,02 < k_y < 0,03 \text{ мкм}^{-1}$ и $-0,03 < k_y < -0,02 \text{ мкм}^{-1}$ непосредственно свидетельствовали о квазипериодичности (см. рис. 3, а и б). На рисунке 3, б показан срез Фурье-образа вдоль k_y при $k_x = +\pi/2$, на котором отчётливо видны два максимума при значениях $k_y = \pm\pi/2$.

Для дополнительной проверки периодичности были выделены две полосы $-2,27/L_y < k_y < -1,32/L_y$ и $1,32/L_y < k_y < 2,27/L_y$, отвечающие за периодичность структуры. Интервалы изменений лежали для k_x от $-\pi/L_x$ до $+\pi/L_x$ и k_y от $-\pi/L_y$ до $+\pi/L_y$. В этих обозначениях L_y – полная длина исходного изображения (до преобразования Фурье) по оси Оу, равная 75 мкм. Внутри двух этих полос Фурье-образ $F(k_x, k_y)$ был неизменным. Все остальные значения $F(k_x, k_y)$ приняты за 0 всюду, кроме двух полос. Для такой обрезки Фурье-образа $F(k_x, k_y)$ было построено ОПФ (см. рис. 3, с), т. е. фактически был восстановлен исходный рельеф. Он совпал с профилем упорядоченного массива из микроразмерных структур

типа ВНС, сформированного при ЛО с (см. рис. 2, б и d).

В целом полученные результаты ППФ и ОПФ (см. рис. 3) свидетельствовали о периодичности ВНС, формируемых в процессе ЛО, что хорошо согласовывалось с видом исходного рельефа массива этих структур (см. рис. 2, б).

Был проведен статистический анализ наблюдаемого поверхностного рельефа (см. рис. 2, а) по следующему алгоритму определения распределений максимумов по площади, ширине и высоте ВНС:

1. Задание функции $f(x, y)$ для всех наблюдаемых локальных экстремумов (максимумов и минимумов).

2. Разбиение поверхности на области только с одним экстремумом и задание массивов координат для всех ближайших к нему точек $\{x_i, y_j\}$ и соответствующих значений $\{f(x_i, y_j)\}$.

3. Определение высоты m -го максимума по формуле $h_m = f_m^{\max} - f_m^{\min}$, где $f_m^{\max}$ – значение функции в m -м максимуме, $f_m^{\min} = \min\{f(x_i, y_j)\}$ – в области, относящейся к m -му максимуму.

4. По условию $f(x, y) > f_m^{\min} + h_m/2$ выбирались точки в окрестности m -го максимума. Так как в нашем случае площадь одного пикселя $S_{\text{pxl}} = (75 \text{ мкм}/400)^2$, то площадь m -го максимума с числом окружающих его точек N_m рассчитывалась по формуле $S_m = S_{\text{pxl}} N_m$.

5. Ширина m -го максимума площадью S_m на его полувысоте рассчитывалась по формуле $w_m = 2(S_m/\pi)^{1/2}$. Аналогично определялся диаметр круга.

Представленные на рисунке 4 распределения по указанным характерным размерам сформированных ВНС свидетельствовали об их достаточной гомогенности и воспроизводимости.

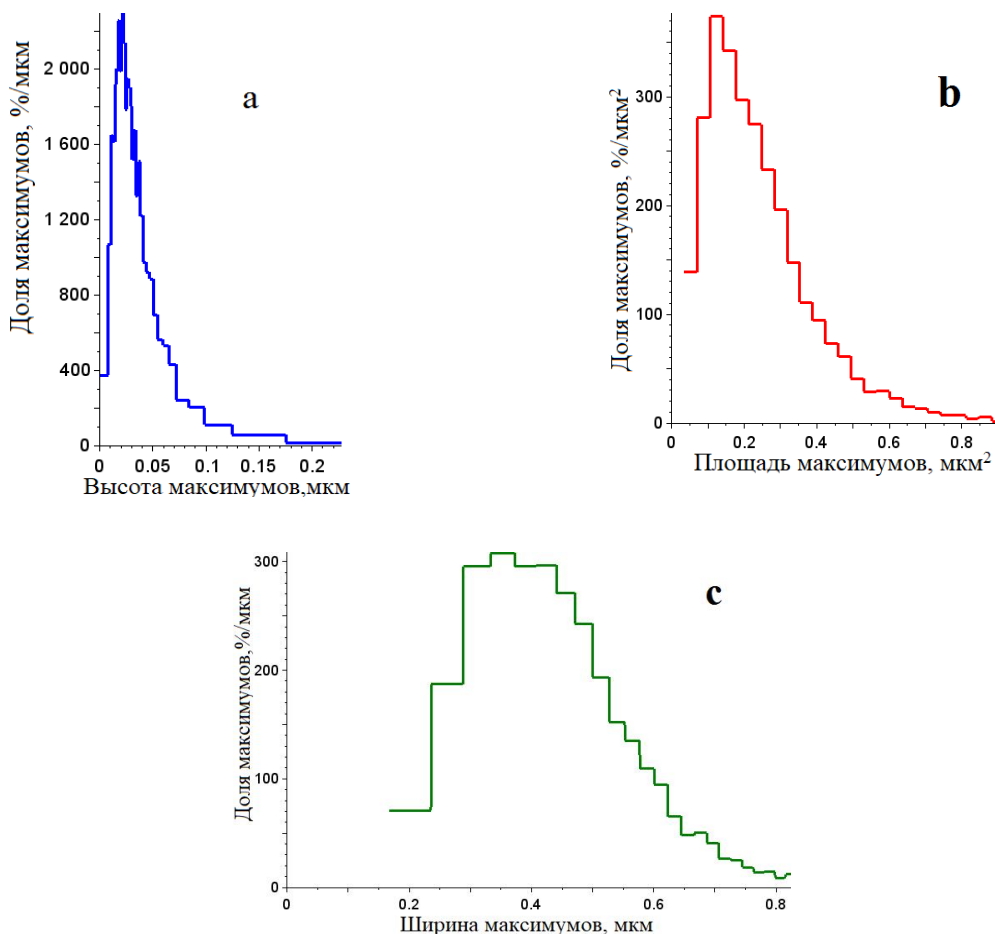


Рис. 4. Распределение размеров полученных структур по: а – высоте; б – площади; с – ширине на половине высоты

Fig. 4. The distribution of the sizes of the received structures on: a – height; b – area; c – width at half height

Результаты и их обсуждение

Для установления механизма формирования ВНС при ЛО учтем ее наиболее значимые параметры. Лазерное излучение (с модами TEM_{01} или TEM_{10} , см. рис. 2, а) фокусировалось в два пятна диаметрами порядка 200 мкм при расстоянии между ними ~40 мкм. Средняя мощность импульса ЛИ достигала 15 Вт, имела длительность 10–15 нс при частоте 3 кГц. Фактически интенсивность в фокусе каждой из мод достигала $I_0/2 \sim 200$ МВт/см², что могло давать скорость изменения температуры $dT/dt \sim 3 \cdot 10^{11}$ °/с. Падение ЛИ с плотностью потока $I_0/2$ на металлическую

фольгу из Al сопровождалось как отражением, так и поглощением.

Проведем анализ процессов ЛО с учетом выводов [24]. Коэффициент поглощения ЛИ на $\alpha \lambda = 1,064$ мкм в Al $\sim 0,07$ очень мал. Высокие температуропроводность a и теплопроводность λ_T Al и малая длительность ЛИ $\tau = 10 \dots 15$ нс обеспечивают достижение расчетной величины критической плотности потока для плавления Al $T_{пл} = 660^\circ\text{C}$:

$$I_1 = 0,885 T_{пл} \lambda_T / (a \tau)^{1/2} \sim 1,3 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2, \quad (4)$$

величина которого оказывается значительно меньше $I_0/2$. Таким образом,

фольга из Al должна мгновенно проплавляться. Лазерное излучение пройдет через верхний слой из прозрачного поликарбоната (см. рис. 1) и будет воздействовать на нижележащие буферные слои из ZnS- и рабочий записывающий слой Ge-Sb-Te.

Помимо плавления при ЛО возникнут потери ЛИ на испарение Al при температуре кипения T_k :

$$I_2 = 0,885 T_k \lambda_T / (a\tau)^{1/2}. \quad (5)$$

При указанной выше начальной интенсивности ЛО $I_0/2$ скорости нагрева $v_n \sim (a/\tau)^{1/2}$ и испарения $v_{и} \sim I_3/(L_{исп} \rho)$ вполне могут сравняться. Отсюда можно рассчитать величину интенсивности ЛИ, теряемой на испарение I_3 :

$$I_3 \cong L_{исп} \rho (a/\tau)^{1/2} 2,7 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2. \quad (6)$$

Фактически величина I_3 оказывается более чем в 1,5 раза меньше I_0 . Здесь $L_{исп} = 28,09 \text{ кДж/см}^2$ – удельная теплота испарения, а ρ – удельная плотность Al. Если учесть, что время электронно-решеточной релаксации в металлах составляет $\tau_{ЭР} \sim 10^{-10} \text{ с}$, то в условиях ЛО с $I_0 = 400 \text{ МВт/см}^2$ и $\tau_{и} \sim 10 \dots 15 \text{ нс}$ может вполне развиваться процесс абляции. Отметим, что помимо этого в зоне расплава могут наблюдаться медленно протекающие конвекционный, диффузионный, капиллярный и термокапиллярный механизмы [24] с временами протекания от 1 мкс до 1 мс. Однако их вклад не принимался во внимание, т. к. мог проявиться только за несопоставимо большее, по сравнению с $\tau_{и} = 10 \dots 15 \text{ нс}$, время. Таким образом, в упрощенном уравнении теплового баланса, учитывались нагрев, теплота испарения $L_{и}$ и скрытая теплота плавления $L_{пл}$ слоя поликарбоната толщиной 600 мкм в составе образца (см. рис. 1):

$$I_0 A = V_{пл} \rho (L_{и} + L_{пл} + C(T_{пл} - T_0)). \quad (7)$$

Влияние всех других слоев с микро-размерной толщиной в составе DVD-R-5

не учитывалось. Из (7) была оценена скорость перемещения фазовой границы плавления при ЛО:

$$V_{пл} = I_0 A / \rho (L_{и} + L_{пл} + C(T_{пл} - T_0)).$$

Отметим, что ее величина в этих нестационарных условиях оказалась выше скорости звука в поликарбонате 2280 м/с. Это означает, что на фронте ударной волны формировалось высокое давление. По оценке времени распространения волны плавления

$$t_{пл} = a\pi((\rho L_{пл} C(T_{пл} - T_0)/(2I_0 L_{пл}))^2$$

было получено, что ее нижняя граница по порядку величины практически совпала с $\tau_{и}$, составив $\sim 10^{-8} \text{ с}$. Подчеркнем, что расчетная оценка $t_{пл}$ процесса ЛО указывала на его адиабатический характер. В таких условиях высокоскоростного (адиабатического) нагрева температура могла превышать 3000°C , что фактически выше температур испарения или сублимации всех химических элементов и соединений в слоях DVD-R-5 (см. рис. 1).

Представленный анализ уравнения теплового баланса процессов при указанных условиях ЛО свидетельствовал о возможности формирования на основе поликарбонатной матрицы нанокompозитной смеси из микро- и наноразмерных частиц со строго сферической формой (минимум свободной энергии) из металлического Al, полупроводниковых элементов Ge, Te, Sb и соединений ZnS и SiO₂. При этом образовавшиеся частицы последовательно встраивались в расплав поликарбоната, выдавливаемый вверх.

Четкая локализация микро- и нанокompозитных структур в виде ВНС строго между двумя пятнами (с модами ТЕМ₀₁ или ТЕМ₁₀; см. рис. 2, а), возможно, происходила в поле дифрагирующих лучей (см. рис. 2, б), отражающихся от внутреннего алюминиевого слоя (см. рис. 1) в виде решетки, показанной на рисунках 1 и для расчета разности хода схематично

проиллюстрированной рисунком 5. В таких условиях рассеяние отраженных лучей сопровождалось как самофокусировкой ЛИ, так и филаментацией [2] с образованием (см. рис. 2, d) ВНС.

Для анализа роли явления дифракции ЛИ в процессе ЛО образцов DVD-R-5 использовалась схема хода лучей, проиллюстрированная рисунком дифракционной решётки в виде ступеней глубиной $h = 100$ нм, покрытых алюминиевой пленкой (см. рис. 1). Отраженные лучи обоих мод (TEM_{01} или TEM_{10}), как от нижних, так и от верхних плоскостей ступеней, со-

храняли когерентность. Согласно рисунку 5 запишем расчетную формулу разности хода лучей для проверки выполнимости условия дифракции:

$$\Delta = nh + nh/\cos\theta + nd\sin\theta = \pm m\lambda, \quad (8)$$

где $n = 1,585$ – показатель преломления поликарбоната (из-за малой толщины других слоев их n не учитывался); $d = 740$ нм – период решетки; $m = 0, 1, 2, \dots$ – целые числа. Дополнительные слагаемые в (8) учитывают отражения от нижней и верхней ступеней при нормальном падении ЛИ.

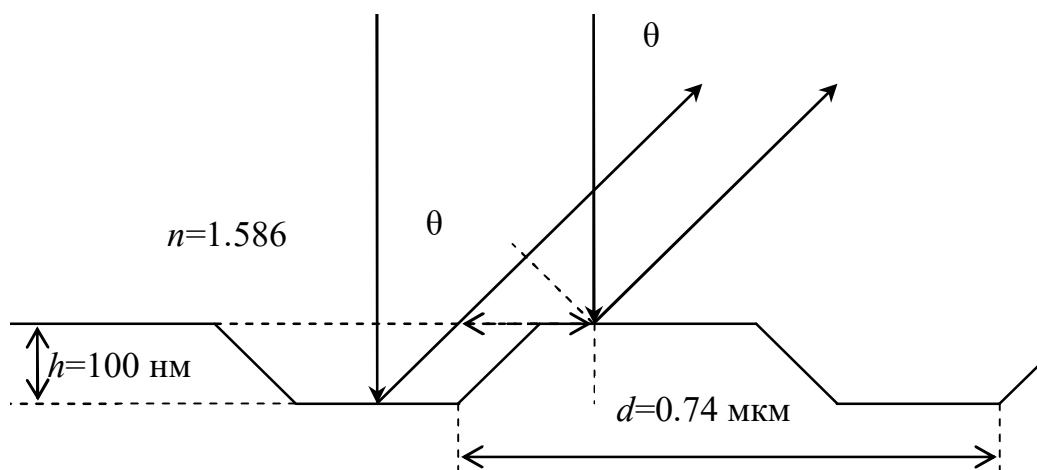


Рис. 5. К расчету разности хода лучей в ступенчатой отражающей дифракционной решётке

Fig. 5. On the calculation of the difference in the path of rays in a stepped reflective diffraction grating

Введением переменной $\cos\theta = y$ уравнение (8) преобразуется

$$n^2x^2y^3 + [(m\lambda)^2 - 2m\lambda nh - (nx)^2]y - 2mnh\lambda = 0. \quad (9)$$

Численное решение уравнения (9) по формулам Кардано при $m = 0$ даёт $\cos\theta = \pm 1$, т. е. в нулевом максимуме интенсивности прошедшего и отраженного ЛИ накладываются. При $m = 1$ и $\cos\theta = 0,8445$, соответственно $\theta = 32,3768^\circ$, что на толщине поликарбоната 600 мкм даёт боковое смещение луча от нормали на 380 мкм, т. е. в пределах диаметра пятен мод ЛИ TEM_{10} или TEM_{01} и перекры-

вается с ними. Кстати, такое решение отличается от расчёта по классической формуле для амплитудной дифракционной решётки с тем же периодом 0,74 мкм, где первый порядок отклонится на угол $64,73^\circ$. Смещение луча при таком отражении в первый порядок составит 1,27 мм и уже выходит за границы размеров обоих мод. Таким образом, наблюдаемый эффект образования ВНС является аддитивным результатом вклада как модового состава ЛИ, так и имеющей место дифракции. Отметим, что начиная с порядка $m = 2$ дифракция ЛИ перестает влиять на формирование ВНС.

Выводы

Обнаруженные ВНС, возникающие при импульсно-периодической ЛО с ЛИ с модами TEM_{10} или TEM_{01} , были проанализированы методами КМ, АСМ и СЭМ. Выполненный по АСМ-изображениям Фурье-анализ ППФ и ОПФ доказал периодичность упорядоченного массива из микроразмерных структур ВНС, что хорошо согласовывается с видом исходного рельефа массива этих структур. Сравнительно малая ширина на половине высоты гранулометрических распределений говорит о воспроизводимости размеров полу-

ченных структур. Анализ решений упрощенного уравнения теплового баланса показал, что процесс ЛО является адиабатическим, характеризуется сверхзвуковой скоростью распространения волны плавления. Под действием ударной волны и высокой температуры в зоне ЛО происходит испарение и абляция как поликарбоната, так и элементов в составе внутренних слоев DVD-R-5. Предложено, что рост ВНС обусловлен самофокусировкой и филаментацией ЛИ, отраженных и дифрагирующих лучей с модами TEM_{10} или TEM_{01} .

Список литературы

1. Аксёнов В. П., Журкин Б. Г. Образование периодической структуры при воздействии мощного когерентного излучения на поверхность полупроводников // Доклады АН СССР. 1982. Т. 265, № 6. С. 1365–1366.
2. Смирнов Н. А., Кудряшов С. И., Ионин А. А. Роль протяжённого филаментационного фокуса при абляции поверхности кремния в водной среде ультракороткими лазерными импульсами // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2022. Т. 162, вып. 1 (7). С. 55–59.
3. Grigoropoulos C. P. Laser synthesis and fictionalization of nanostructures // International Journal of Extreme Manufacturing. 2019. Vol. 1. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ab0eca>.
4. Kudryashov S. I., Lyon K., Allen S. D. Near-field thermal radiative transfer and thermoacoustic effects from vapor plumes produced by pulsed CO₂ laser ablation of bulk water // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 100(12). P. 124908. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2402388>.
5. Zohuri B. Laser surface processing // Thermal effects of high power laser energy on materials. Springer Cham, 2021. P. 331–362. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63064-5_6.
6. Honma T. Laser-induced crystal growth of nonlinear optical crystal on the glass surface // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2010. Vol. 118(1374). P. 71–76. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.71>.
7. Фемтосекундная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана / Е. В. Голосов, В. И. Емельянов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачёв, Ю. Н. Новосёлов, Л. В. Селезнёв, Д. В. Сеницын // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Т. 90, вып. 2. С. 116–120.
8. Модификация поверхности титана импульсным лазерным излучением фемтосекундной длительности / Е. В. Голосов, В. И. Емельянов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачёв, Ю. Н. Новосёлов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 2. С. 10–14.
9. Nanosecond laser surface processing of AlN ceramics / Qibiao Yang, Yang Chen, Zhihui Lv, Lie Chen [et al.] // Journal of Materials Science. 2019. Vol. 54(6). P. 13874–13882. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03888-9>.

10. Соцков В. А. О явлениях самоорганизации в электрофизике макросистем // Журнал технической физики. 2009. Т. 79, вып. 8. С. 129–132.
11. Османов О. М. Наглядное моделирование фрактальных структур // Успехи физических наук. 1995. Т. 165, № 9. С. 1095–1097.
12. Shattuckite Synthesis and the Pattern Formation by the Scanning Laser Beam / S. Maximovskii, A. Turyanskiy, K. Bogonosov, S. Gizha, V. Senkov, I. Pirshin // *Tecnol. Metal. Mater. Miner.* 2016. Vol. 13, no. 3. P. 248–251. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0988>.
13. Kiyotaka Miura, Kazuyuki Hirao, Yasuhiko Shimotsuma. Nanowire formation under femtosecond laser radiation in liquid // *Nanowires – Fundamental Research*; ed. by Abbas Hashim. Intech Open, 2011. <https://doi.org/10.5772/17720>.
14. Laser-Assisted Growth of t-Te Nanotubes and their Controlled Photo-induced Unzipping to ultrathin core-Te/sheath-TeO₂ / T. Vasileiadis, V. Dracopoulos, M. Kollia, S. N. Yannopoulos // *Nanowires. Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. P. 1209. [https://doi.org/10.1038/srep01209\(2013\)](https://doi.org/10.1038/srep01209(2013)).
15. Квазистеклообразная наноструктура, изготовленная методом лазерной нанолитографии / И. И. Шишкин, К. Б. Самусев, М. В. Рыбин, М. В. Лимонов, Ю. С. Кишвар, А. Гайдукевичуте, Р. В. Киян, В. Н. Чичков // *Физика твёрдого тела*. 2012. Т. 54, вып. 10. С. 1852–1857.
16. Жаров А. А., Жарова Н. А. Светоиндуцированные дифракционные решётки на метаповерхностях на основе жидкого метаматериала // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2022. Т. 162, вып. 6 (12). С. 844–849.
17. Maximovsky S. N., Stavtsev A. U., Nedelkin V. I. Interaction of pulsed laser radiation with a polycarbonate-based composite // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2017. Vol. 44, no. 12. P. 374–379. <https://doi.org/10.3103/S1068335617120089>.
18. Maksimovsky S. N., Stavtsev A. Yu., Ovsyannikova A. V. Growth of coherent whiskers on polycarbonate substrates by laser radiation // *Journal of Russian Laser Research*. Vol. 40, no. 2. 2019. P. 197–204. <https://doi.org/10.1007/s10946-019-09789-1>.
19. Аскарьян Г. А., Мороз Е. П. Давление при испарении вещества в луче радиации // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1962. Т. 43, № 6. С. 2319–2320.
20. Аскарьян Г. А. Эффект самофокусировки // *Успехи физических наук*. 1973. Т. 111, вып. 2. С. 249–260.
21. Луговой В. Н., Прохоров А. М. Теория распространения мощного лазерного излучения в нелинейной среде // *Успехи физических наук*. 1973. Т. 111, вып. 2. С. 203–247.
22. Townes C. H. Self-trapping of optical beams // *Physical Review Letters*. 1964. Vol. 13, is. 15. P. 479.
23. Чао Р., Гаймар Е., Таунс К. Самофокусировка луча оптического мазера // *Действие лазерного излучения: сборник статей / пер. с англ. Ю. П. Райзер. М.: Мир, 1968. 187 с.*
24. Виноградов Б. А., Гавриленко В. Н., Либенсон М. Н. Теоретические основы воздействия лазерного излучения на материалы. Благовещенск: Благовещенский политехн. ин-т, 1993. 344 с.

References

1. Aksenov V. P., Zhurkin B. G. Obrazovanie periodicheskoi struktury pri vozdествii moshchnogo kogerentnogo izlucheniya na poverkhnost' poluprovodnikov [Formation of a periodic structure under the influence of powerful coherent radiation on the surface of semiconductors].

Doklady AN SSSR = Reports of the USSR Academy of Sciences, 1982, vol. 265, no. 6. pp. 1365–1366.

2. Smirnov N. A., Kudryashov S. I., Ionin A. A. Rol' protyazhennogo filamentatsionnogo fokusa pri ablyatsii poverkhnosti kremniya v vodnoi srede ul'trakorotkimi lazernymi impul'sami [The role of an extended filament focus in the ablation of a silicon surface in an aqueous medium by ultrashort laser pulses]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2022, vol. 162, no. 1 (7), pp. 55–59.

3. Grigoropoulos C. P. Laser synthesis and fictionalization of nanostructures. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, vol. 1, pp. 012002. <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ab0eca>

4. Kudryashov S. I., Lyon K., Allen S. D. Near-field thermal radiative transfer and thermo acoustic effects from vapor plumes produced by pulsed CO₂ laser ablation of bulk water. *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 100(12), pp. 124908. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2402388>

5. Zohuri B. Laser surface processing. Thermal effects of high power laser energy on materials. Springer Cham, 2021, pp. 331–362. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63064-5_6.

6. Honma T. Laser-induced crystal growth of nonlinear optical crystal on the glass surface. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, pp. 71–76. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.71>

7. Golosov E. V., Emelyanov V. I., Ionin A. A., Kolobov Yu. R., Kudryashov S. I., Ligachev A. E., Novoselov Yu. N., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Femtosekundnaya zapis' subvolnovykh odnomernykh kvaziperiodicheskikh nanostruktur na poverkhnosti titana [Femtosecond recording of subwavelength one-dimensional quasi-periodic nanostructures on a titanium surface]. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = JETP Letters*, 2009, vol. 90, is. 2, pp. 116–120.

8. Golosov E. V., Emelyanov V. I., Ionin A. A., Kolobov Yu. R., Kudryashov S. I., Ligachev A. E., Novoselov Yu. N., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Modifikatsiya poverkhnosti titana impul'snym lazernym izlucheniem femtosekundnoi dlitel'nosti [Modification of the titanium surface by femtosecond pulsed laser radiation]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and chemistry of material processing*, 2010, no. 2, pp. 10–14.

9. Qibiao Yang, Yang Chen, Zhihui Lv, Lie Chen, eds. Nanosecond laser surface processing of AlN ceramics. *Journal of Materials Science*, 2019, vol. 54(6), pp. 13874–13882. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03888-9.76>

10. Sotskov V. A. O yavleniyakh samoorganizatsii v elektrofizike makrosistem [On the phenomena of self-organization in the electrophysics of macrosystems]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of Technical Physics*, 2009, vol. 79, no. 8, pp. 129–132.

11. Osmanov O. M. Naglyadnoe modelirovanie fraktal'nykh struktur [Visual modeling of fractal structures]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*, 1995, vol. 165, no. 9, pp. 1095–1097.

12. Maximovskii S., Turyanskiy A., Bogonosov K., Gizha S., Senkov V., Pirshin I. Shattuckite synthesis and the pattern formation by the scanning laser beam. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, 2016, vol. 13, no. 3, pp. 248–251. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0988>

13. Kiyotaka Miura, Kazuyuki Hirao, Yasuhiko Shimotsuma. Nanowire formation under femtosecond laser radiation in liquid. *Nanowires – Fundamental Research*; ed. by Abbas Hashim. Intech Open, 2011. <https://doi.org/10.5772/17720>

14. Vasileiadis T., Dracopoulos V., Kollia M., Yannopoulos S. N. Laser-Assisted Growth of t-Te Nanotubes and their Controlled Photo-induced Unzipping to ultrathin core-Te/sheath-TeO₂. *Nanowires. Scientific Reports*, 2013, vol. 1209, pp. 1209. [https://doi.org/10.1038/srep01209\(2013\)](https://doi.org/10.1038/srep01209(2013))

15. Shishkin I. I., Samusev K. B., Rybin M. V., Limonov M. V., Kishvar Yu., Gajdukevich A., Kiyan R. V., Chichkov V. N. Kvizistekloobraznaya nanostruktura, izgotovlennaya metodom lazernoi nanolitografii [Quasi-glass-like nanostructure made by laser nanolithography]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2012, vol. 54, no. 10, pp. 1852–1857.
16. Zharov A. A., Zharova N. A. Svetoinducirovannye difraktsionnye reshetki na metapoverkhnostyakh na osnove zhidkogo metamateriala [Light-induced diffraction gratings on metasurfaces based on liquid metamaterial]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2022, vol. 162, no. 6 (12). pp. 844–849.
17. Maximovsky S. N., Stavtsev A. U., Nedelkin V. I. Interaction of pulsed laser radiation with a polycarbonate-based composite. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2017, vol. 44, no. 12, pp. 374–379. <https://doi.org/10.3103/S1068335617120089>
18. Maksimovsky S. N., Stavtsev A. Yu., Ovsyannikova A. V. Growth of coherent whiskers on polycarbonate substrates by laser radiation. *Journal of Russian Laser Research*, 2019, vol. 40, no. 2, pp. 197–204. <https://doi.org/10.1007/s10946-019-09789-1>
19. Askaryan G. A., Moroz E. P. Davlenie pri isparenii veshchestva v luce radiatsii [The pressure during the evaporation of a substance in a beam of radiation]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1962, vol. 43, no. 6, pp. 2319–2320.
20. Askaryan G. A. Effekt samofokusirovki [Self-focusing effect]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of Physical Sciences*, 1973, vol. 111, is. 2, pp. 249–260.
21. Lugovoi V. N., Prokhorov A. M. Teoriya rasprostraneniya moshchnogo lazernogo izlucheniya v nelineinoy srede [Theory of high-power laser radiation propagation in a nonlinear medium]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*, 1973, vol. 111, is. 2, pp. 203–247.
22. Townes C. H. Self trapping of optical beams. *Physical Review Letters*, 1964, vol. 13, is. 15, p. 479.
23. Chao R., Gaimar E., Townes K. Samofokusirovka luchu opticheskogo mazera [Self-focusing of an optical maser beam]. *Deistvie lazernogo izlucheniya. Sbornik statei* [The action of laser radiation. Collection of articles]. Moscow, Mir Publ., 1968. 187 p.
24. Vinogradov B. A., Gavrilenko V. N., Libenson M. N. Teoreticheskie osnovy vozdeistviya lazernogo izlucheniya na materialy [Theoretical foundations of the impact of laser radiation on materials]. Blagoveshchensk, Blagoveshchensk Polytech, Institute Publ., 1993. 344 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Копытов Геннадий Филиппович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики, Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского (Первый казачий университет), г. Москва, Российская Федерация, e-mail: g137@mail.ru, ORCID: 0000-0003-1378-576X

Gennady P. Kopytov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Physics, K. G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management, Moscow, Russian Federation, e-mail: g137@mail.ru, ORCID: 0000-0003-1378-576X

Ставцев Алексей Юрьевич, старший преподаватель кафедры физики, Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского (Первый казачий университет), г. Москва, Российская Федерация,
e-mail: a.stavtsev@mgutm.ru,
ORCID: 0000-0002-6942-2688

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

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

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

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

Alexei Yu. Stavtsev, Senior Lecturer of the Department of Physics, K. G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management, Moscow, Russian Federation,
e-mail: a.stavtsev@mgutm.ru,
ORCID: 0000-0002-6942-2688

Aleksandr P. Kuzmenko, Dr. of Sci. (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

Anatoly I. Zhakin, Dr. of Sci. (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

Vladimir V. Filippov, Dr. of Sci. (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

Yury A. Neruchev, Dr. of Sci. (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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-136-149>



К разработке инжекционных катодных электродов для ЭГД-преобразователей

А. Е. Кузько¹ ✉, А. И. Жакин¹, А. В. Кузько¹, Н. М. Игнатенко¹, Е. С. Барсук¹,
М. О. Зубарева¹, М. А. Бондарев¹

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

✉ e-mail: kuzko@mail.ru

Резюме

Цель. Изучить возможность изменения катодной инжекции в сеточном осесимметричном электрогидродинамическом преобразователе с плоскопараллельными модифицированными электродами.

Методы. Методом численного моделирования получена оценка влияния краевого эффекта электродных сеток на поверхностную проводимость в периферии межэлектродного промежутка и определена оптимальная геометрия держателей электродов сеточного ЭГД-преобразователя. Методом численного расчёта в программной среде Agros 2D, а также с помощью анализа сканов растрового электронного микроскопа (РЭМ) и метода оценки форм-фактора структур получены параметры локальных электрических полей структур поверхностей проволок сеточных электродов, подвергнутых модификации при лазерном скрайбировании.

Результаты. Приводятся результаты разработки сеточной системы электродов для электрогидродинамических преобразователей с усилением катодной инжекции зарядов. Анализируется влияние краевого эффекта на работу ЭГД-преобразователей. Описана возможность усовершенствования сеточной электродной системы модельного ЭГД-насоса. Исследован состав, форма микро- и наноструктур после скрайбирования на лазерном маркирующем комплексе FMark-20RL. Сделана качественная оценка значения напряжённости локального электрического поля на наноструктурах, полученных лазерным скрайбированием латунных сеток, с характерным радиусом 50 нм, которая свидетельствует об усилении катодной инжекции отрицательных зарядов в ЭГД-системе. При расстоянии между электродами 1,5 мм и разности потенциалов между электродами 1,5 кВ/см величина локальной напряжённости на вершине наноструктуры радиусом кривизны порядка 50 нм может достигать $5,5 \cdot 10^7$ В/см.

Заключение. Лазерное скрайбирование в виде концентрических окружностей латунных сеточных электродов позволяет интенсифицировать катодную инжекцию зарядов за счёт усиления локальных электрических полей с микро- и наноструктур. Использование диэлектрических держателей из плексигласа способно уменьшать поверхностные токи утечки на периферии сеточных электродов.

Ключевые слова: инжекция зарядов; электрогидродинамический преобразователь; модифицирование электродов; лазерное скрайбирование; статический напор; наноструктуры.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (з/з 2020 № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

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

© Кузько А. Е., Жакин А. И., Кузько А. В., Игнатенко Н. М., Барсук Е. С., Зубарева М. О.,
Бондарев М. А., 2023

Для цитирования: К разработке инжекционных катодных электродов для ЭГД-преобразователей / А. Е. Кузько, А. И. Жакин, А. В. Кузько, Н. М. Игнатенко, Е. С. Барсук, М. О. Зубарева, М. А. Бондарев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 12. С. 136–149. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-136-149>

Поступила в редакцию 10.03.2023

Подписана в печать 21.04.2023

Опубликована 30.05.2023

On the Development of Injection Cathode Electrodes for EHD Transducers

Andrey E. Kuzko¹ ✉, Anatoly I. Zhakin¹, Anna V. Kuzko¹, Nikolai M. Ignatenko¹, Elizaveta S. Barsuk¹, Maria O. Zubareva¹, Mikhail A. Bondarev¹

¹ Southwest State University

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

✉ e-mail: kuzko@mail.ru

Abstract

Purpose To study the possibility of changing cathode injection in a grid axisymmetric EHD transducer with plane-parallel modified electrodes.

Methods. An estimate of the influence of the edge effect of electrode grids on the surface conductivity in the periphery of the interelectrode gap was obtained by numerical simulation, and the optimal geometry of the electrode holders of the grid EHD transducer was determined. Using the method of numerical calculation in the software environment Agros 2D, as well as using the analysis of SEM scans and the method of estimating the form factor of structures, the parameters of local electric fields of the structures of the surfaces of wires of grid electrodes modified during laser scribing were obtained.

Results. The results of the development of a grid system of electrodes for electrohydrodynamic converters with enhanced cathodic charge injection are presented. The influence of the edge effect on the operation of EHD transducers is analyzed. The possibility of improving the grid electrode system of a model EHD pump is described. The composition and shape of micro- and nanostructures after scribing on the FMark-20RL laser marking complex have been studied. A qualitative estimate of the local electric field strength on nanostructures obtained by laser scribing of brass grids with a characteristic radius of 50 nm is made, which indicates an increase in the cathode injection of negative charges in the EHD system. With a distance between the electrodes of 1.5 mm and a potential difference between the electrodes of 1.5 kV/cm, the magnitude of the local tension at the top of the nanostructure with a curvature radius of about 50 nm can reach $5.5 \cdot 10^7$ V/cm.

Conclusion. Laser scribing in the form of concentric circles of brass grid electrodes makes it possible to intensify cathodic charge injection by amplifying local electric fields from micro- and nanostructures. The use of plexiglass dielectric holders can reduce surface leakage currents at the periphery of grid electrodes.

Keywords: charge injection; electrohydrodynamic converter; electrode modification; laser scribing; static head; nanostructures.

Financing: The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (g/z 2020 No. 0851-2020-0035), as part 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: Kuzko A. E., Zhakin A. I., Kuzko A. V., Ignatenko N. M., Barsuk E. S., Zubareva M. O., Bondarev M. A. On the Development of Injection Cathode Electrodes for EHD Transducers. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 136–149. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-136-149>

Received 10.03.2023

Accepted 21.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Важным практическим приложением электрогидродинамики (ЭГД) является создание действующих ЭГД-преобразователей, работающих в устройствах тепло- и массообмена, в химических реакторах для эффективного перемешивания реагентов, в устройствах автоматики в качестве исполнительных элементов. Сеточные, или решётчатые, ЭГД-преобразователи с сеточными, или решётчатыми, электродами привлекают исследователей их высокими [1; 2], по сравнению с игольчатыми, расходными характеристиками и меньше выраженными деструктивными процессами поверхности электродов вследствие электрохимических процессов [3]. Однако, несмотря на кажущуюся простоту реализации и совокупность положительных свойств, широкого применения ЭГД-преобразователей до сегодняшнего дня не наблюдается. Важной причиной этого является сложность в задании инжекции зарядов с поверхностями электродов вследствие её зависимости от реальной микро- и наноструктуры инжектирующих электродов. В связи с этим наблюдаются два актуальных направления в исследовании повышения эффективности ЭГД-преобразователей, связанных с наличием размерных эффектов, под которыми понимают комплекс процессов, протекающих с изменением свойств материалов (например, механических, сегнетоэлектрических, ферромагнитных и др.) при переходе к микронному и нанометровому диапазону [4–6].

Одним из них является изучение возможности управления зарядообразованием путём создания поверхности, на которой будут находиться организованные в

определённом порядке микро- и наноструктуры [7], геометрией и расположением которых при поверхностной модификации электродов можно контролировать инжекционный процесс [8–10]. Искусственное создание упорядоченных структур в настоящее время наукоёмко и дорогостояще, т. к. требует уникального оборудования. Поэтому для управления зарядообразованием следует исследовать возможность использования свойств самоорганизованных ансамблей наносистем, полученные в специально организованных условиях [7; 11; 12]. Так, самоорганизованные модифицированием поверхности электродов в определённом порядке микро- и наноструктуры, на вершинах которых в электрическом поле будут образовываться области с высокой напряжённостью, выступают в качестве центров инжекции и разрядки зарядов [11–13], а также влияют на неравновесность диссоционно-рекомбинационных процессов в объёме рабочей диэлектрической жидкости в межэлектродном промежутке [14].

Другое направление связано с функционализацией диэлектрических жидкостей наномасштабными объектами (добавлением в оптимальной концентрации многостенных и функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ), гибридного SiO_2 – графена, наночастиц Al_2O_3 и др.) и влиянием этих примесных добавок на электрофизические свойства рабочих жидкостей, в частности на интенсификацию ЭГД-течений, перенос зарядов и электрохимические процессы на межфазной границе жидкий диэлектрик – металлический электрод [15–17]. Необходимо

отметить сложность в теоретическом описании и предсказании влияния размерных эффектов на электрофизические свойства систем, что показывает важность экспериментальных исследований подобных ЭГД-систем. Наличие эрозивных процессов деградации структур электродов при электрохимических процессах на границе раздела фаз объясняет использование антикоррозионных покрытий типа TiN [18].

Материалы и методы

Реальные диэлектрические системы имеют конечные размеры, которые обуславливают возникновение искажений поля у краев плоских электродов вследствие краевого эффекта. В этой области напряжённость неоднородна, а силовые линии искривлены [19]. Учёт краевого эффекта приводит к изменению распределения поля в окрестности торцов проводников, поскольку наличие электрического заряда на концах пластин способствует усилению электрического поля между ними и его выходу за пределы системы. Для ЭГД-течений это создаёт дополнительные проблемы – значительные течения жидкого диэлектрика реализуются не в основном межэлектродном промежутке, а на периферии электродов, или возникают токи утечки из-за поверхностной проводимости по стенкам канала или держателей электродов. Так как для ЭГД-преобразователей характерны подобные явления и использование высоких напряжений, то, кроме того, возникает опасность пробоя, а также возникновения коронного разряда. В связи с этим является актуальным усовершенствование электродных систем таких устройств за счёт правильно подобранной геометрии расположения электродов и использования специальных диэлектрических материалов

для держателей электродов и соответственно их формы. Так, например, в работе [20] предлагается конструктивное усовершенствование электродных систем типа «провод – провод» для ослабления выноса заряда за пределы межэлектродного промежутка и повышения интенсивности ЭГД-течений.

На рисунке 1 представлена модель осесимметричного сеточного ЭГД-преобразователя с электродами, впаянными на одинаковую глубину в диэлектрические держатели из полиметилметакрилата $(C_5O_2H_8)_n$ с удельной проводимостью 10^{-15} См/м, так что торцы проволочек сетки оказываются погруженными в диэлектрик (рис. 1, б). В качестве электродов использованы латунные сетки диаметром 12 мм, размером квадратной ячейки 1 мм, при толщине проволоки 515 мкм (рис. 1, в). Для дополнительного подавления краевых неоднородностей электрического поля и исключения токовых утечек периферия сеточных электродов покрывалась двумя слоями полиуретанового лака URETHANE CLEAR (фирмы CRAMOLIN) с электрической прочностью 82,9 кВ/мм и удельным объёмным сопротивлением $5,1 \cdot 10^{14}$ Ом·см.

Оценка влияния диэлектрических держателей для сеток на распределение электрического поля между электродами была выполнена в программной среде Agros 2D, которая позволяет решать задачу в планарной и осесимметричной области методом конечных элементов [22]. Среда имеет несколько программных модулей, осуществляющих процесс моделирования и визуализации полученного решения (поддерживает поля: электростатику, электрические токи, магнитные поля, радиочастотные поля (RF-поля), теплопередачу, структурные, механику, акустику, поток жидкости).

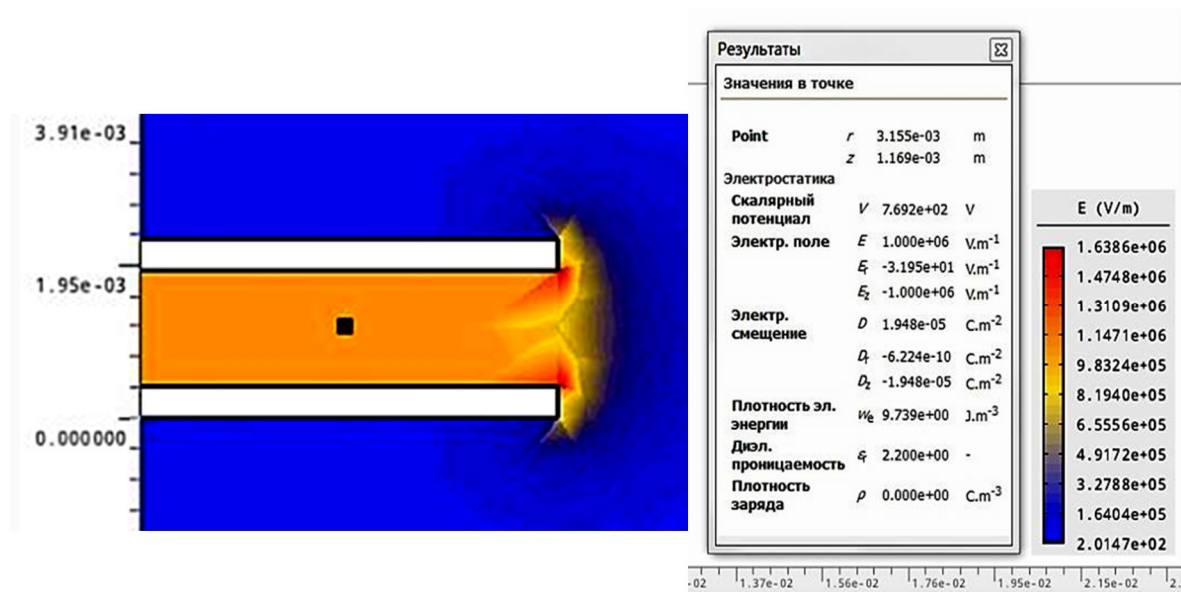


Рис. 2. Визуализация электрического поля межэлектродного промежутка без держателей

Fig. 2. Visualization of the electric field of the interelectrode gap without holders

На рисунке 2 показано, что края электродов создают напряженность электрического поля в 1,7 раза выше, чем средняя напряжённость однородного поля в центре промежутка. Для снижения краевого эффекта прибегают к увеличению радиуса кривизны на периферии электродов (электроды Роговского), однако малые размеры диаметра проволочек этого не позволяют сделать. Уменьшения краевого эффекта можно добиться помещением электродов, не изменяя их формы, в держатели специальной формы из диэлектрических материалов, которые, с одной стороны, будут нивелировать влияние краевых эффектов, с другой – уменьшать величину поверхностной проводимости по стенкам канала.

При тех же самых геометрических параметрах и жидкости для визуализации электрического поля электродов с держателями в Agros 2D была построена аналогичная модель, материал держателей – плексиглас (диэлектрическая проницаемость 3,5). После дискретизации области

решения задачи сеточной функцией при запуске постпроцессора поле провизуализировано с помощью цвета (рис. 3). Картина визуализации электрического поля показывает, что увеличения напряжённости электрического поля на периферии сеток не происходит. Использование диэлектрических держателей позволяет сгладить краевой эффект, уменьшить величину пробивного напряжения и поверхностных токов. Усиления ЭГД-течений из-за краевого эффекта не будет возникать.

Повышение локальной напряженности на зарядообразующих центрах в виде обнаруженных наноструктур [23] вплоть до нескольких десятков киловольт на сантиметр может сопровождаться, согласно эффекту Вина, сильной нелинейной зависимостью плотности тока от напряжённости электрического поля и, как следствие, достижением режима развитой электроконвекции при значениях намного меньших средних стандартных $\sim 1 \text{ кВ/см}$.

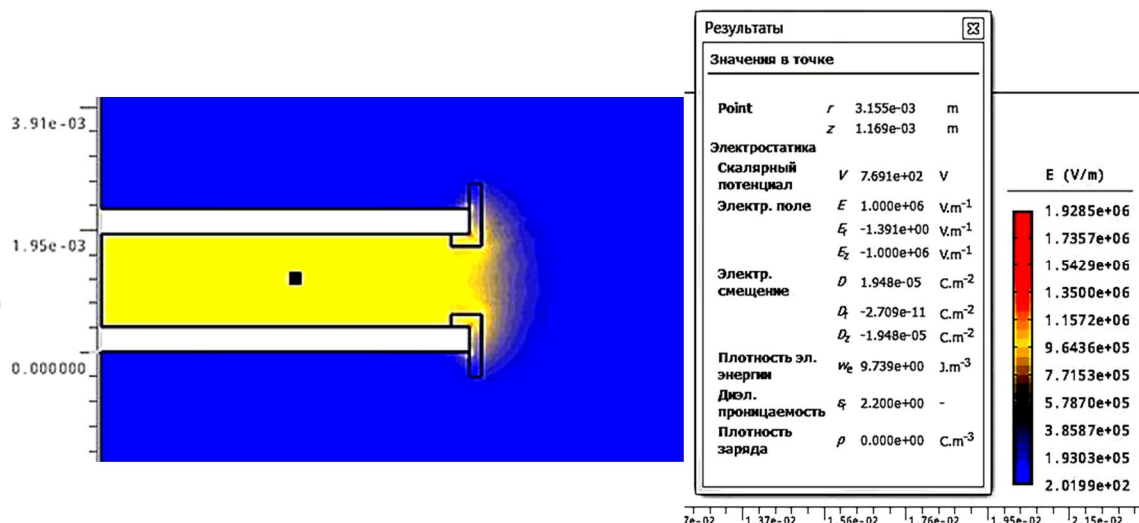


Рис. 3. Визуализация электрического поля межэлектродного промежутка с держателями электродов из плексигласа

Fig. 3. Visualization of the Electric Field of the Interelectrode Gap with Plexiglas Electrode Holders

Проведём оценку локальных напряжённостей электрических полей, создаваемых начиная с макроуровня (выпуклостей проволоки сетки из-за изгиба на их пересечениях) и заканчивая наноструктурами, возникшими в результате лазерного скрайбирования на лазерном комплексе FMark-20RL или магнетронного напыления на установке МВУ ТМ Магна Т.

На рисунке 4, а показан результат моделирования локальных электрических полей на изгибах плетения проволоки сетки (рис. 4, в) в программной среде Agros 2D. Для оценки средней напряжённости E_0 в межэлектродном промежутке анод-катод, с учётом малости размеров изгиба сетки по сравнению с расстоянием между электродами, принято, что противозлектрод имеет плоскую поверхность. Выступы переплетений проволоки неструктурированного сеточного электрода имеют профиль, близкий к параболическому. Радиус закругления вершины выступа нижнего электрода равен порядка 58 мкм (рис. 4, а). Расстояние между электродами бралось 1,5 мм, рабочим напряжением для оценки в системе анод-катод считалось 1,5 кВ. Расчёты проведены без учёта двойных электрических слоёв.

Элементный анализ используемых в электродах сеток до и после лазерного скрайбирования показал одинаковый состав (рис. 4, б), что соответствует латуни марки Л-63 (Cu – атомный вес ~64%, Zn –34%).

Зарядообразование и интенсивность электроконвекции со структур электродов, обладающих развитой поверхностью, будет посредством эффекта Вина существенно определяться форм-фактором β (см⁻¹) [2; 14]:

$$\beta = \frac{E_{loc}}{U}, \quad (1)$$

где E_{loc} – локальная напряженность на вершине структуры; U – разность потенциалов электрического поля между катодом и анодом. Значение β определяется формой и размерами отдельной структуры электрода и определяет локальное усиление электрического поля на её выступающей части (вершине) [23]:

$$\beta = \frac{2}{R \ln(2H / R)}, \quad (2)$$

где H – расстояние между эмитирующей частью и плоским противозлектродом; R – радиус кривизны на вершине структуры.

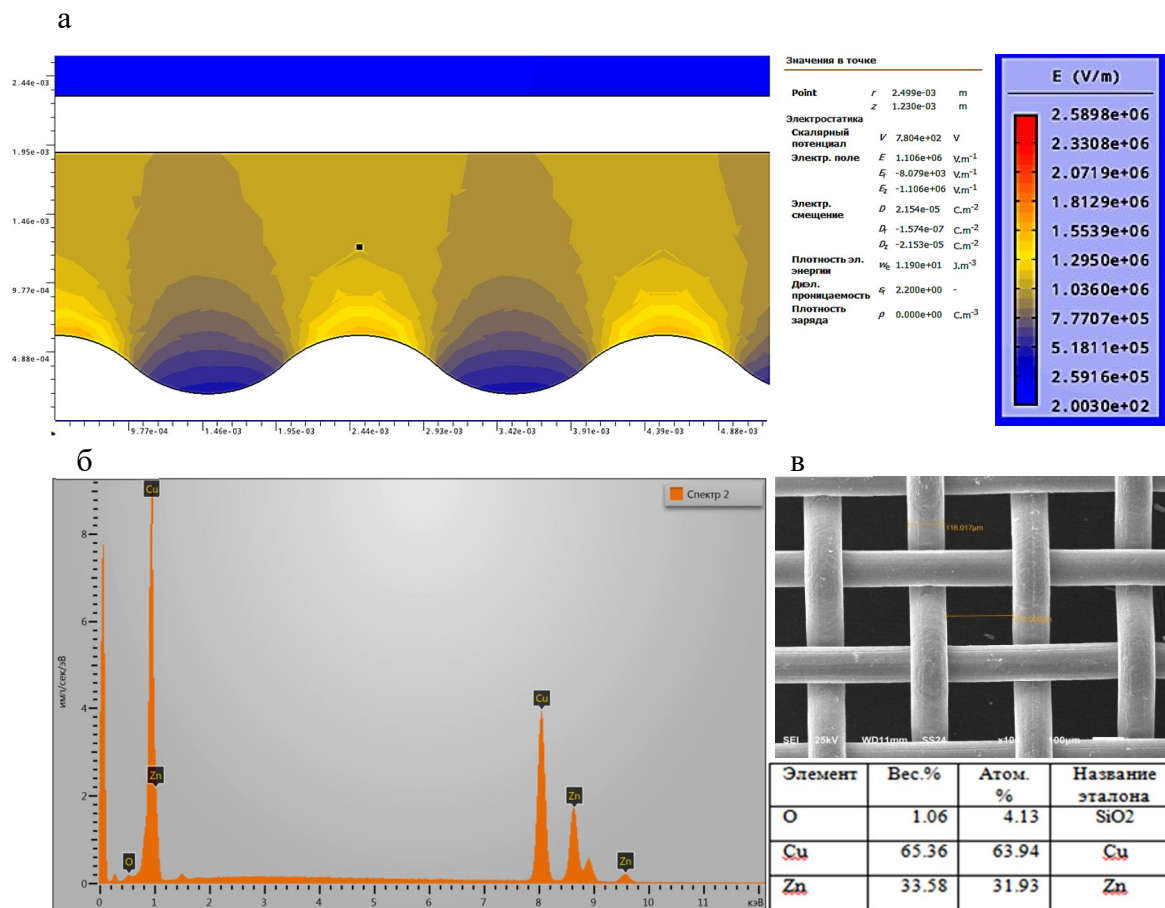


Рис. 4. Макроскопическая модель сеточного электрода: а – визуализация локальных электрических полей на изгибах проволочек сетки; б – энергодисперсионный спектр элементного состава электродов; в – РЭМ-изображение решеточного электрода с размером ячейки 0,2 мм при увеличении в 100 раз (РЭМ JEOL JSM 6610 Iv)

Fig. 4. Macroscopic model of the grid electrode: а – visualization of local electric fields at the bends of the grid wires; б – energy-dispersive spectrum of the elemental composition of the electrodes; в – REM image of a grating electrode with a cell size of 0.2 mm at a magnification of 100 times (REM JEOL JSM 6610 Iv)

Для радиуса кривизны $R_1 = 58$ мкм (см. рис. 4, а) по выражению (2) для усиления поля выступом проволочки имеем значение форм-фактора $\beta_1 \cong 9,1 \cdot 10^3$ м⁻¹. Тогда из (1) найдём величину локальной напряженности на вершине выступа $E_{loc1} \cong 136$ кВ/см (при средней напряжённости в межэлектродном промежутке (см. рис. 4, а) $E_0 = 11$ кВ/см). Таким образом, получаем коэффициент усиления поля (E_{loc1}/E_0) на изгибах проволочки порядка 12.

Теперь проведём вычисления для локальных полей поверхности электродов

после структурирования посредством лазерной абляции. На поверхности сетки, на случай пуазейлевского ЭГД-течения, скрайбирование произведено по концентрическим окружностям с шагом 50 мкм (рис. 5, а). В результате абляции образованы «бороздки» (рис. 5, б), средний радиус закругления вершин («гребней») которых определён оценочно по РЭМ-сканам (JEOL JSM 6610 Iv) и равен $R_2 \cong 15$ мкм (рис. 5, в).

Для каждой отдельной микроструктуры в виде «гребня» получаем форм-фактор β_2 (см.) 1:

$$\beta_2 \approx \frac{2}{1,5 \cdot 10^{-5} \ln(2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} / 1,5 \cdot 10^{-5})} \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}.$$

Откуда найдём величину локальной напряженности на вершине «гребня» $E_{\text{loc2}} = \beta_2 U \approx 380 \text{ кВ/см}$, а для коэффициента усиления поля, посчитав E_{loc1} в качестве E_0 , получим $E_{\text{loc2}} / E_{\text{loc1}} \approx 2,9$.

Для микроструктур, которыми покрыты вершины «гребней», характерный радиус кривизны оценочно определён из РЭМ-сканов (x20000) и имеет значения порядка $R_3 \approx 2,5 \text{ мкм}$ (см. рис. 5, в, г). Соответственно расчёт даёт значение β_3 , полученное из (2): $1,15 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $E_{\text{loc3}} \approx 1,7 \cdot 10^3 \text{ кВ/см}$, $E_{\text{loc3}} / E_{\text{loc2}} \approx 4,5$.

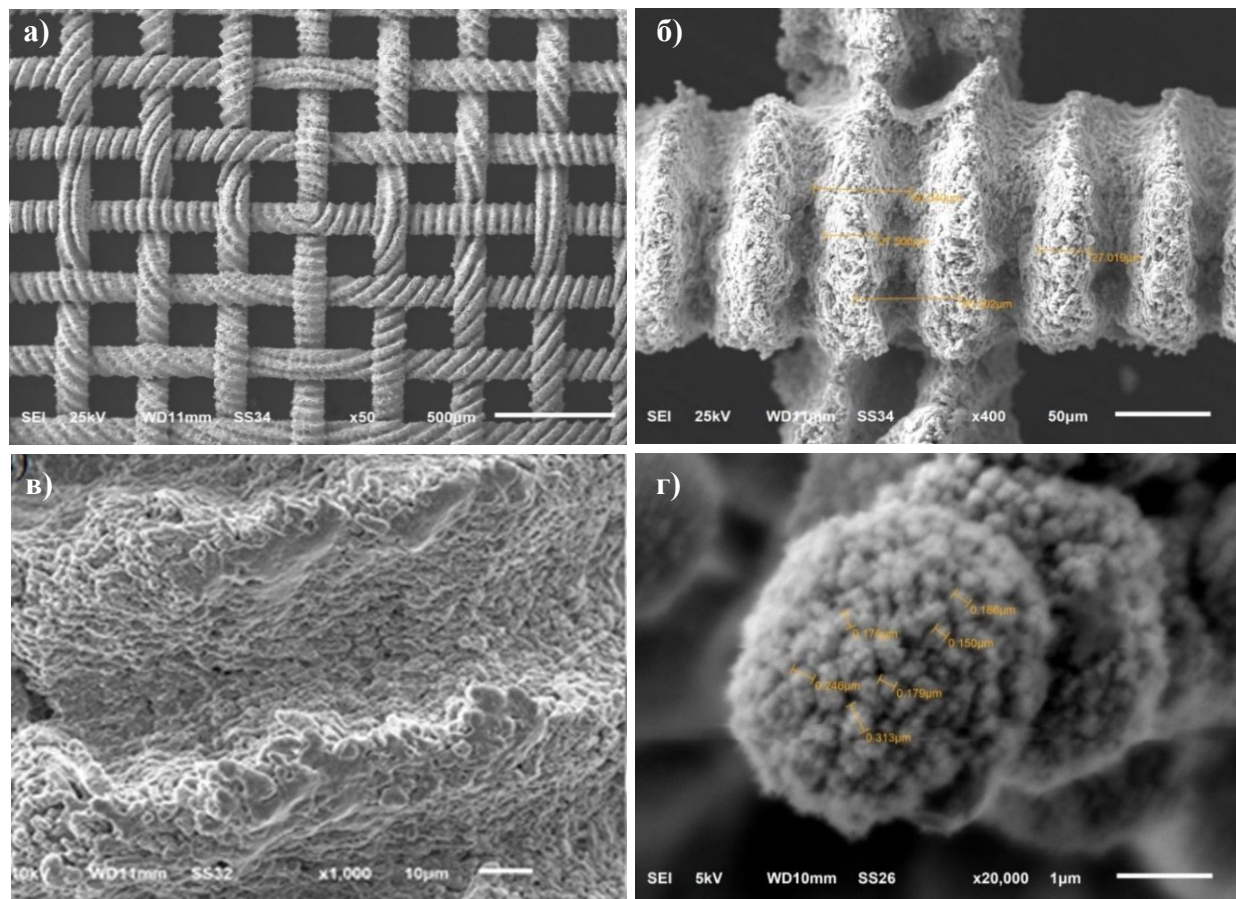


Рис. 5. Микро- и наноструктурирование сеточных латунных электродов после лазерного скрайбирования (размер ячейки 0,2 мм): а – общий вид скрайбированного центра сетки концентрическими проходами лазерного луча (увеличение x50); б – РЭМ-изображение структурирования проволочек сетки (x400); в – СЭМ-изображение микроструктур (x1000); г – наноструктурирование микроструктур (x20000) (РЭМ JEOL JSM 6610 Iv)

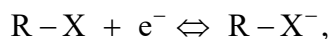
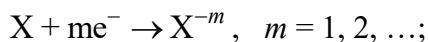
Fig. 5. Micro- and nanostructuring of mesh brass electrodes after laser scribing (cell size 0.2 mm): а – General view of the scribed center of the mesh with concentric laser beam passages (x50 magnification); б – REM image of the structuring of the mesh wires (x400); в – REM image of microstructures (x1000); г – nanostructuring of microstructures (x20000) (REM JEOL JSM 6610 Iv)

Перейдя к наноструктурам, которые обнаруживаются на поверхности микроструктур (см. рис. 5, г), рассмотренных последними, можем оценить характер-

ный радиус вершин этих наноструктур $R_4 \approx 50 \text{ нм}$. Тогда для форм-фактора усиления электрического поля отдельной наноструктурой имеем

$$\beta_4 \approx \frac{2}{5 \cdot 10^{-8} \ln(2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-8})} \approx \\ \approx 3,6 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}.$$

Окончательно для локального поля наноструктуры $E_{\text{loc4}} = \beta_4 U \approx 5,5 \cdot 10^7 \text{ В/см}$, усиление поля может достигать $E_{\text{loc4}} / E_{\text{loc3}} \approx 32$. Порядок степени для напряжённости показывает, что поля, возникающие на наноструктурах, создают возможность для автоэлектронной эмиссии электронов с вершин наноструктур в диэлектрическую жидкость, способствующей с эффектом Вина усилению катодно-электронной инжекции. Очевидно, что эмитировавшие с поверхности наноструктур катода электроны сразу захватываются молекулами жидкости, или примесными молекулами, превращающимися в ионы по схеме



где X – электроноакцептор либо функциональная группа электроотрицательного вещества; R – некоторый радикал.

Образующиеся при поляризации ионом прилегающих молекул жидкости сольваты осуществляют в итоге транспорт диэлектрической жидкости.

Проведённые выше оценки не учитывают ещё одного эффекта усиления зарядообразования – наличия двойных электрических полей на границе раздела сред [14], которые имеют нанометровые размеры и, с одной стороны, препятствуют разрядке ионов на поверхности, с другой – создают дополнительные локальные поля, помимо полей на вершинах структур, способствующие туннелированию электронов на межфазной границе электрод – жидкий диэлектрик. Нужно сказать, что сам двойной электрический слой подвижен и является функцией от напряжённости, и его влияние на инжекционные токи зависит от соотношения его текущих раз-

меров с размерами микро- и наноструктур.

Выводы

Визуализацией электрического поля межэлектродного промежутка в Agros 2D для сеточных плоскопараллельных электродов ЭГД-преобразователя показано, что вплавление торцов проволок сеток в кольцевые держатели из плексигласа нивелируют краевые эффекты и позволяют в подобной конструкции электродов уменьшить поверхностные токи по стенкам цилиндрического рабочего канала ЭГД-преобразователя, а также уменьшить вероятность электрического пробоя.

Расчёты локальных электрических полей в программной среде Agros 2D, а также РЭМ-сканы поверхностей проволок сеточных электродов, подвергнутых модификации при лазерном скрайбировании, показывают, что уже при расстоянии между электродами 1,5 мм и разности потенциалов между электродами 1,5 кВ/см величина локальной напряжённости на вершине наноструктуры радиусом кривизны порядка 50 нм составляет $5,5 \cdot 10^7 \text{ В/см}$, а значение коэффициента усиления на наноструктурах достигает 32. Порядок степени локальной напряжённости говорит, что данные поля соответствуют холодной эмиссии электронов, способствующей усилению катодно-электронной инжекции.

Таким образом, расположением данных структур, как нано, так и микро, их геометрией можно контролировать инжекционный процесс и разрядку ионов на противoeлектродах, что способствует прокачиваемому, актуальному для сеток ЭГД-преобразователей эффекту. Более того, структурирование поверхности, например лазерным скрайбированием, которое создаёт микро- и наноструктурирование, позволяет регулировать образование либо положительных, либо отрицательных зарядов на катоде или на аноде.

Список литературы

1. Жакин А. И. О некоторых расчетных схемах ЭГД-насосов на основе редокс-систем // *Электронная обработка материалов*. 1988. № 3. С. 35–37.
2. Стишков Ю. К. Электрофизические процессы в жидкостях при воздействии сильных электрических полей. СПб.: Юстицинформ, 2019. 259 с.
3. Кожевников И. В. Теплообмен в замкнутых циркуляционных контурах под воздействием электрического поля: дис. ... канд. техн. наук. Кишинев, 1993. 207 р.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований [пер. с англ.] / Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс [и др.]; под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
5. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев // *Успехи физических наук*. 2009. Т. 179, № 1. С. 35–64.
6. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Книжный дом «Либроком», 2009. 592 с.
7. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // *Успехи химии*. 2004. Т. 73, № 2. С. 123–156.
8. Liu M., Yang Q., Wu S. Space charge injection behaviors and dielectric characteristics of nano - modified transformer oil using different surface condition electrodes // *AIP Adv.* 2019. Vol. 9 (3). P. 035319.
9. Effect of surface modification of electrodes on charge injection and dielectric characteristics of propylene carbonate / S. Wu, Q. Yang, T. Shao, Z. Zhang, L. Huang // *High Voltage*, 2020. Vol. 5 (1). P. 15–23.
10. Russel M., Selvaganapathy P., Ching C. Effect of electrode surface topology on charge injection characteristics in dielectric liquids: an experimental study // *J. Electrostat.* 2014. Vol. 72 (6). P. 487–492.
11. Кузько А. Е. Особенности изменения микрорельефа поверхностей электродов при электроконвекции в ПМС-50 // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия*. 2014. № 1. С. 24–30.
12. Кузько А. Е., Кузьменко А. П., Лазарев А. Н. Использование АСМ в расчёте инжекции зарядов при электроконвекции // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия*. 2013. № 2. С. 32–37.
13. Opportunities of AFM in the description of charge formation from the nanostructured electrode at electroconvection / S. G. Emelyanov, A. E. Kuz'ko, A. V. Kuz'ko, A. P. Kuzmenko, D. I. Timakov // *Журнал нано- и электронной физики*. 2013. Т. 5, № 4. С. 4040.
14. Жакин А. И. Электрогидродинамика заряженных поверхностей // *Успехи физических наук*. 2013. Т. 183, № 2. С. 153–177.
15. Stability, thermo-physical and electrical properties of naphthenic/POME blended transformer oil nanofluids / R. Walvekar, D. A. Zairin, M. Khalid, P. Jagadish [et al.] // *Therm. Sci. Eng. Prog.* 2021. Vol. 23. P. 100878.
16. Transformer oil based multi-walled carbon nanotube–hexylamine coolant with optimized electrical, thermal and rheological enhancements / A. Amiri, S. N. Kazi, M. Shanbedi [et al.] // *RSC Adv.* 2015. No. 130. P. 107222.
17. Beheshti A., Shanbed M., Heris S. Z. Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. Vol. 118, no. 3. P. 1451.

18. Барсук Е. С., Пожидаева В. В., Кузько А. Е. К разработке сеточных электродов с управляемой катодной инжекцией // Молодежь и системная модернизация страны: сборник научных статей 6-й Международной научной конференции студентов и молодых ученых: в 5 т. Т. 3 / отв. ред. М. С. Разумов. Курск: Университетская книга. С. 208–211.
19. Кучинский Г. С., Назаров Н. И. Силовые электрические конденсаторы. М.: Энергоатомиздат, 1992. Т. 3. С. 320.
20. Афанасьев С. Б., Стишков Ю. К. ЭГД-устройства // Электрофизические процессы в жидкостях и газах. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2007. 87 с.
21. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 827 с.
22. Макарянц Г. М., Прокофьев А. Б. Основы метода конечных элементов. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2013. 80 с.
23. Kuz'menko A. P., Kuz'ko A. E., Timakov D. I. Effect of electric fields on the surface of nanostructured electrodes on charge formation // Technical Physics. Vol. 58, is. 2, 2013. P. 239–244.

References

1. Zhakin A. I. O nekotorykh raschetnykh skhemakh EGD nasosov na osnove redoks-sistem [On some design schemes for EHD pumps based on redox systems]. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic processing of materials*, 1988, no. 3, pp. 35–37.
2. Stishkov Yu. K. Elektrofizicheskie protsessy v zhidkostyakh pri vozdествii sil'nykh elektricheskikh polei [Electrophysical processes in liquids under the influence of strong electric fields]. Moscow, Yustitsinform Publ., 2019. 262 p.
3. Kozhevnikov I. V. Teploobmen v zamknutykh tsirkulyatsionnykh konturakh pod vozdествiem elektricheskogo polya. Diss. kand. techn. nauk [Heat transfer in closed circulation circuits under the influence of an electric field]. Cand. eng. sci. dis. Kishinev, 1993. 207 p.
4. Whitesides J., Eigler D., Anders R., eds. Nanotekhnologiya v blizhaishem desyatiletii. Prognoz napravleniya issledovaniy [Nanotechnology in the next decade. Forecast of the direction of research]; ed. M. K. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos. Moscow, Mir Publ., 2002. 292 p.
5. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svoystva tverdykh i sverkhtverdykh nanokompozitnykh pokrytii [Structure and properties of hard and superhard nano-composite coatings]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in Physical Sciences*, 2009, vol. 179, no. 1, pp. 35–64.
6. Suzdalev I. P. Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials]. Moscow, Book house "Libro-com", 2009. 592 p.
7. Roldugin V. I. Samoorganizatsiya nanochastits na mezhfaznykh poverkhnostyakh [Self-organization of nanoparticles on interfacial surfaces]. *Uspekhi khimii = Advances in chemistry*, 2004, vol. 73, no. 2 pp. 123–156.
8. Liu M., Yang Q., Wu S. Space charge injection behaviors and dielectric characteristics of nano-modified transformer oil using different surface condition electrodes. *AIP Adv.*, 2019, no. 9 (3), pp. 035319.
9. Wu S., Yang Q., Shao T., Zhang Z., Huang L. Effect of surface modification of electrodes on charge injection and dielectric characteristics of propylene carbonate. *High Voltage*, 2020, vol. 5 (1), pp. 15–23.

10. Russel M., Selvaganapathy P., Ching C. Effect of electrode surface topology on charge injection characteristics in dielectric liquids: an experimental study. *J. Electrostat.*, 2014, vol. 72, (6), pp. 487–492.
11. Kuzko A. E. Osobennosti izmeneniya mikrorel'efa poverkhnosti elektrodov pri elektrokonveksii v PMS-50 [Peculiarities of changes in the microrelief of electrode surfaces during electroconvection in PMS-50]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2014, no. 1, pp. 24–30.
12. Kuzko A. E., Kuzmenko A. P., Lazarev A. N. Ispol'zovanie ASM v raschete inzhetskii zaryadov pri elektrokonveksii [The use of AFM in the calculation of charge injection during electroconvection]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2013, no. 2, pp. 32–37.
13. Emelyanov S. G., Kuz'ko A. E., Kuz'ko A. V., Kuzmenko A. P., Timakov D. I. Opportunities of AFM in the description of charge formation from the nanostructured electrode at electroconvection [Opportunities of AFM in the description of charge formation from the nanostructured electrode at electroconvection]. *Zhurnal nano- i elektronnoi fiziki = Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2013, vol. 5, is. 4, pp. 4040.
14. Zhakin A. I. Elektrogidrodinamika zaryazhennykh poverkhnosti [Electrohydrodynamics of charged surfaces]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in Physical Sciences*, 2013, vol. 183, no. 2, pp. 153–177.
15. Walvekar R., Zairin, D. A., Khalid M., Jagadish P., eds. Stability, thermo-physical and electrical properties of naphthenic/POME blended transformer oil nanofluids. *Therm. Sci. Eng. Prog.*, 2021, vol. 23, pp. 100878.
16. Amiri A., Kazi S. N., Shanbedi M., eds. Transformer oil based multi-walled carbon nanotube–hexylamine coolant with optimized electrical, thermal and rheological enhancements. *RSC Adv.*, 2015, no. 130, p. 107222.
17. Beheshti A., Shanbedi M., Heris S. Z. Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 118, no. 3, p. 1451.
18. Barsuk E. S., Pozhidaeva V. V., Kuzko A. E. [Development of grid electrodes with controlled cathode injection]. *Molodezh' i sistemnaya modernizatsiya strany. Sbornik nauchnykh statei 6-i Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii studentov i molodykh uchenykh* [Youth and system modernization of the country. Collection of scientific articles of the 6th International Scientific Conference of Students and Young Scientists]; ed. by M. S. Razumov. Kurks, Universitetskaya kniga Publ., 2021, vol. 3, pp. 208–211. (In Russ.)
19. Kuchinsky G. S., Nazarov N. I. Silovye elektricheskie kondensatory [Power electric capacitors]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1992, vol. 3, pp. 320.
20. Afanasiev S. B., Stishkov Yu. K. EGD-ustroistva [EHD devices]. *Elektrofizicheskie protsessy v zhidkostyakh i gazakh* [Electrophysical processes in liquids and gases]. St.-Petersburg, St.-Petersburg St. Univ. Publ., 2007. 87 p.
21. Vargaftik N. B. Spravochnik po teplofizicheskim svoistvam gazov i zhidkosti [Reference book on thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 827 p.
22. Makaryants G. M., Prokofiev A. B. Osnovy metoda konechnykh elementov [Fundamentals of the finite element method]. Samara, Samara St. Aerospace Univ., 2013. 80 p.
23. Kuz'menko A. P., Kuz'ko A. E., Timakov D. I. Effect of electric fields on the surface of nanostructured electrodes on charge formation. *Technical Physics*, vol. 58, is. 2, 2013, pp. 239–244.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кузько Андрей Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4202-277X, Researcher ID: 7801324495

Andrey E. Kuzko, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4202-277X, Researcher ID: 7801324495

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, Dr. of Sci. (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

Кузько Анна Витальевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: avkuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9966-9625, Researcher ID: 55975380100

Anna V. Kuzko, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: avkuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9966-9625, Researcher ID: 55975380100

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

Ignatenko Nikolay M., Dr. of Sci. (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

Барсук Елизавета Сергеевна, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: barsuk_l@mail.ru

Elizaveta S. Barsuk, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: barsuk_l@mail.ru

Зубарева Мария Олеговна, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: mari.zubareva13@mail.ru

Maria O. Zubareva, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: mari.zubareva13@mail.ru

Бондарев Михаил Алексеевич, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: misha.bondarev.2003@mail.ru

Mikhail A. Bondarev, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: misha.bondarev.2003@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-150-163>

Форма и устойчивость локального теплопередающего магнитожидкостного покрытия на пластине

А. А. Залетило¹, А. Г. Рекс¹ ✉

¹ Белорусский национальный технический университет
пр. Независимости, д. 65, г. Минск 220013, Республика Беларусь

✉ e-mail: agreks@tut.by

Резюме

Цель. Исследовать форму и устойчивость магнитожидкостного покрытия на плоской поверхности в неоднородном магнитном поле постоянного магнита.

Методы. В экспериментах использованы магнитные жидкости на основе трансформаторного масла ММТ-44 и ММТ-21 с намагниченностью насыщения соответственно 43,8 и 21,2 кА/м. Магнитожидкостное покрытие формировалось на поверхности горизонтальной и вертикальной немагнитных пластин в локально неоднородном магнитном поле постоянных магнитов. Источник неоднородного магнитного поля – система из двух магнитов прямоугольной формы. Размер магнитной системы 40×12×10 мм. Максимальные значения напряженности магнитного поля и градиента достигают соответственно 180 кА/м и $8 \cdot 10^4$ кА/м². Проведено исследование формы и устойчивости сидячего и подвешенного магнитожидкостного покрытия при различных ориентациях пластины.

Результаты. Изучена форма и устойчивость магнитожидкостного покрытия на горизонтальной и вертикальной пластинах. Установлены экспериментальные зависимости высоты и длины покрытия от объема магнитной жидкости. Установлено, что покрытие может иметь некоторый максимальный объем. При превышении этого объема происходит растекание жидкости по поверхности пластины либо отрыв части объема жидкости. Предельный объем покрытия определяется магнитными характеристиками магнитной жидкости и магнитного поля.

Вывод. Установлена возможность формирования сидячего и подвешенного локального магнитожидкостного покрытия на горизонтальной и вертикальной пластинах. Высота и длина магнитожидкостного покрытия на пластине зависят от объема магнитной жидкости, а также от характеристик магнитной системы и намагниченности магнитной жидкости. Полученные результаты могут быть использованы при формировании магнитожидкостных покрытий охлаждаемых участков нагретых поверхностей.

Ключевые слова: магнитная жидкость; свободная поверхность; магнитное поле; магнитожидкостное покрытие.

Финансирование: Публикация подготовлена при выполнении Задания 2.15 государственной программы научных исследований «Энергетические и ядерные процессы и технологии» (2021–2025 гг.).

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

Для цитирования: Залетило А. А., Рекс А. Г. Форма и устойчивость локального теплопередающего магнитожидкостного покрытия на пластине // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 150–163. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-150-163>

Поступила в редакцию 18.03.2023

Подписана в печать 25.04.2023

Опубликована 30.05.2023

© Залетило А. А., Рекс А. Г., 2023

Shape and Stability of a Local Heat-Transfer Magnetofluid Coating on a Plate

Alexandra A. Zaliatsila¹, Alexander G. Reks¹

¹ Belarusian National Technical University
65 Nezavisimosti Ave., Minsk 220013, Republic of Belarus

✉ e-mail: agreks@tut.by

Abstract

Purpose. Investigate the shape and stability of a magnetic fluid coating on a flat surface in a non-uniform magnetic field of a permanent magnet.

Methods. Magnetic fluids based on transformer oil MMT-44 and MMT-21 with saturation magnetization of 43.8 and 21.2 kA/m, respectively, were used in the experiments. A magnetic-fluid coating was formed on the surface of horizontal and vertical non-magnetic plates in a locally inhomogeneous magnetic field of permanent magnets. The source of the inhomogeneous magnetic field is a system of two rectangular magnets. The size of the magnetic system is 40×12×10 mm. The maximum values of the magnetic field strength and gradient reach 180 kA/m and $8 \cdot 10^4$ kA/m², respectively. The shape and stability of a sessile and suspended magnetic fluid coating were studied for various plate orientations.

Results. The shape and stability of the magnetic fluid coating on horizontal and vertical plates are studied. The experimental dependences of the height and length of the coating on the volume of the magnetic fluid are established. It is established that the coating can have a certain maximum volume. When this volume is exceeded, the liquid spreads over the surface of the plate or a part of the liquid volume is separated. The limiting volume of the coating is determined by the magnetic characteristics of the ferrofluid and the magnetic field.

Conclusion. The possibility of forming a sessile and suspended local magnetic fluid coating on horizontal and vertical plates is established. The height and length of the magnetic fluid coating on the plate depend on the volume of the magnetic fluid, as well as on the characteristics of the magnetic system and the magnetization of the magnetic fluid. The results obtained can be used in the formation of magnetic fluid coatings of cooled sections of heated surfaces.

Keywords: magnetic fluid; free surface; magnetic field; magnetic fluid coating.

Funding: The publication was prepared in the course of completing Task 2.15 of the State Scientific Research Program "Energy and Nuclear Processes and Technologies" (2021–2025).

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

For citation: Zaliatsila A. A., Reks A. G. Shape and Stability of a Local Heat-Transfer Magnetofluid Coating on a Plate. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 150–163. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-150-163>

Received 18.03.2023

Accepted 25.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Интенсивность теплоотдачи от нагретых поверхностей в жидкие среды значительно выше, чем в газообразные, благодаря лучшим условиям теплоотвода [1–2]. Поэтому интенсивное охлаждение производится обычно погружением охлаждаемых тел и поверхностей в жидкости. Однако при необходимости создания лучших

условий теплоотдачи отдельных локальных участков поверхности возникает проблема с невозможностью нанесения ограниченных объемов жидкости на эти участки из-за ее растекания по всей поверхности в виде тонкого слоя.

Высокая чувствительность магнитных жидкостей к магнитным полям создает уникальные возможности формирования необходимой геометрии их объемов

за счет выбранной конфигурации магнитного поля [3–7]. Использование магнитных жидкостей в качестве теплопередающей среды и соответствующих магнитных систем позволяет сформировать локальные покрытия необходимой конфигурации, поскольку неоднородным магнитным полем эти покрытия надежно удерживаются на охлаждаемых участках поверхности.

В неоднородном магнитном поле объемная магнитная сила, действующая на магнитную жидкость, может в сотни раз превышать гравитационную силу, и этот факт позволяет сформировать магнито-жидкостное покрытие на твердых поверхностях, имеющих любую ориентацию – горизонтальную, вертикальную, наклонную.

Магнито-жидкостное покрытие, помещенное на теплоотдающую поверхность, позволяет реализовать два механизма управления магнитным полем процессом теплопереноса.

Во-первых, в магнитном поле возможно развитие неустойчивости свободной поверхности магнитной жидкости, результатом которой является развитая теплоотдающая поверхность в виде периодической системы пиков, распределенных по поверхности жидкости [4; 8–9]. Теплоотдающая поверхность магнитной жидкости увеличивается, и в результате повышается интенсивность отдачи тепла в окружающую среду [10–14].

Во-вторых, магнитная жидкость, контактирующая с нагретой поверхностью, является неоднородно нагретой, и в неоднородном магнитном поле помимо гравитационного механизма конвективного движения в жидкости возникает еще и специфический термомагнитный механизм конвективного движения [4; 5; 15–17].

Созданное неоднородным магнитным полем магнито-жидкостное покрытие мо-

жет явиться основой создания магнитоуправляемых жидких контактов для передачи тепловой, акустической и электрической энергии [18–20].

Значительный интерес также имеет использование системы покрытий внутренних стенок каналов для снижения их гидравлического сопротивления с одновременным увеличением теплоотдачи от твердых поверхностей [21].

Нужно отметить, что возможно создание локального магнито-жидкостного покрытия даже в однородных магнитных полях в виде нарастающей капли магнитной жидкости как на твердой поверхности, так и на жидкой подложке [4–5; 22–23]. Данные покрытия могут быть реализованы в некотором диапазоне магнитных полей и устойчивы в гравитационном и даже в ультразвуковых полях.

Цель исследования – исследование формы и устойчивости магнито-жидкостного покрытия на плоской поверхности в неоднородном магнитном поле постоянного магнита.

Материалы и методы

Геометрия рассматриваемой задачи показана на рисунке 1. Рассматривается локальное магнито-жидкостное покрытие на поверхности пластины горизонтальной (рис. 1, а, б) и вертикальной (рис. 1, в) ориентации. Покрытие представляет собой объем магнитной жидкости, удерживаемый на пластине постоянным магнитом. Удержание магнитной жидкости происходит за счет действия на нее объемной магнитной силы в локально неоднородном магнитном поле магнита с градиентом напряженности, направленным к пластине.

В зависимости от расположения магнита по отношению к пластине возможно формирование сидячего на пластине покрытия (рис. 1, а) либо подвешенного на ней покрытия (рис. 1 а, в).

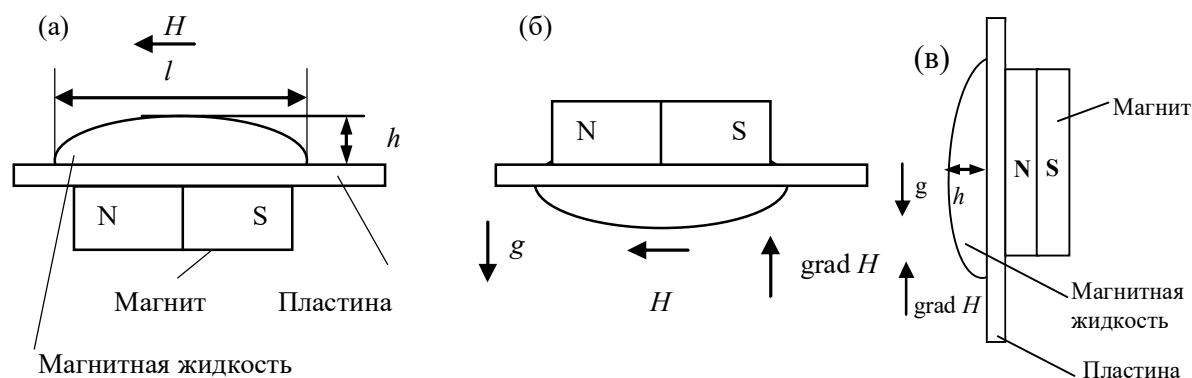


Рис. 1. Геометрия задачи

Fig. 1. Geometry of problem

Рассматриваемое покрытие характеризуется геометрическими размерами: высотой h и длиной основания l .

Направление напряженности магнитного поля в области магнитожидкостного покрытия задается соответствующей ориентацией магнита. Если магнит касается пластины своей боковой поверхностью (см. рис. 1, а, б), то в области покрытия создается поле с преобладающей тангенциальной компонентой поля. В таком поле поверхность покрытия гладкая. При касании пластины полюсом магнита в области покрытия преобладает нормальная к пластине компонента поля. В таком случае возможно развитие неустойчивости на поверхности магнитной жидкости, в резуль-

тате чего она приобретает более развитую форму, представляющую систему распределенных вертикальных пиков.

В экспериментах использовались магнитные жидкости ММТ-44 и ММТ-21 с различной намагниченностью насыщения, синтезированные методом эмульгирования [24]. Жидкая основа – трансформаторное масло, магнитная фаза – частицы магнетита, стабилизированные поверхностно-активным веществом – олеиновой кислотой.

Основные свойства используемых образцов магнитных жидкостей представлены в таблице 1, кривые намагничивания – на рисунке 2.

Таблица 1. Физические свойства исследуемых магнитных жидкостей

Table 1. Physical properties of the studied magnetic fluids

Свойства жидкостей Properties of fluids	ММТ-44	ММТ-21
Жидкая основа Liquid base	Трансформаторное масло Transformer oil	
Намагниченность насыщения M_s , кА/м Saturation magnetization M_s , kA/m	43,8	21,2
Магнитная концентрация частиц φ_m , % Magnetic concentration of particles φ_m , %	9,13	4,4
Плотность ρ , кг/м ³ Density ρ , kg/m ³	1400	1180
Поверхностное натяжение σ , мН/м Surface tension σ , mN/m	28,3	28,8

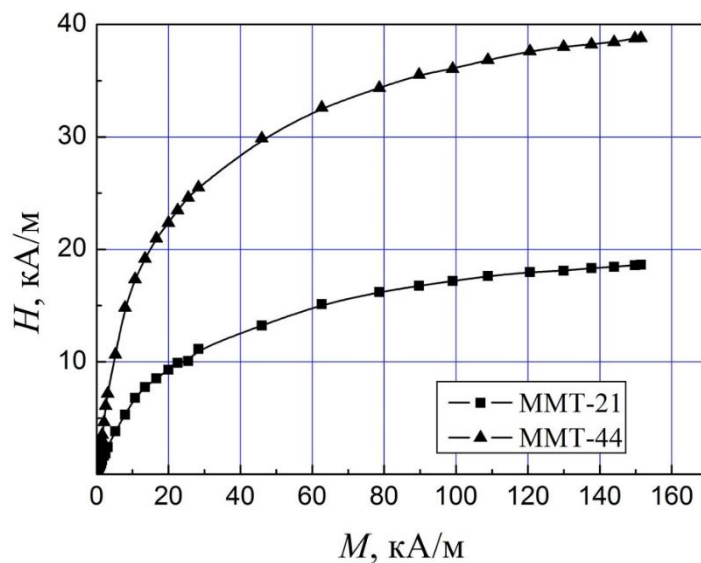


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов магнитной жидкости

Fig. 2. Magnetization curves of magnetic fluid samples

Выбор магнитной жидкости ММТ-21 с малой концентрацией магнитной фазы обусловлен тем, что ее намагниченность в диапазоне напряженностей используемых магнитных полей не достигает критического значения [4], при котором развивается неустойчивость свободной поверхности. Тем самым обеспечивается получение гладкой поверхности покрытия при любых направлениях напряженности магнитного поля.

Схема экспериментальной установки показана на рисунке 3. Основой установки являются две тонкие плексиглазовые горизонтальные пластины 1 и 2, закрепленные на вертикальных неподвижных опорах. Эти пластины имеют возможность перемещаться в вертикальном направлении с помощью микрометрических винтов 3 и 4.

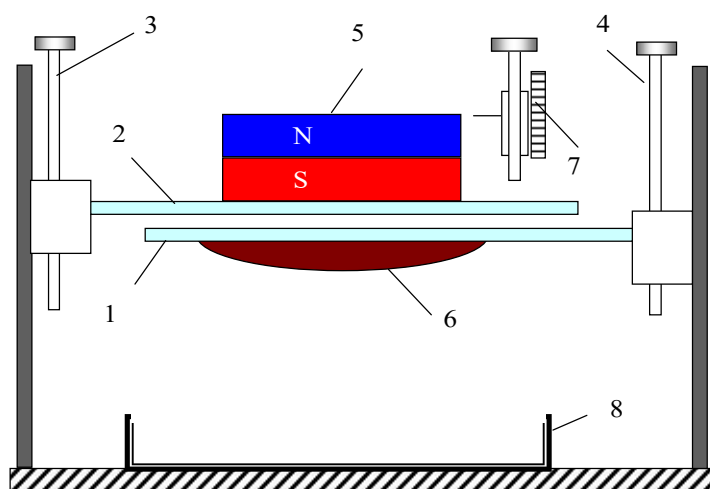


Рис. 3. Экспериментальная установка

Fig. 3. Experimental setup

При изучении формы подвешенного покрытия, как показано на приведенном рисунке, постоянный магнит 5 устанавливается на верхней пластине 2, а магнито-жидкостное покрытие 6 формируется на нижней поверхности нижней пластины 1. За счет вертикального перемещения одной из пластин в области формирования покрытия создается магнитное поле с необходимыми параметрами.

Для формирования лежащего покрытия магнит устанавливается на нижней пластине 1, а магнитная жидкость известного объема наносится на верхнюю поверхность верхней пластины 2. Вертикальное положение пластин регистрируется горизонтальным щупом 7 на координатнике с микрометрическим винтом. Под пластинами размещается сосуд 8 для улавливания и сбора магнитной жидкости.

Регистрация формы покрытия осуществляется цифровой фотокамерой с последующей обработкой на компьютере.

Вертикальным перемещением магнита изменяется его положение относительно объема магнитной жидкости и тем

самым задается конфигурация магнитного поля, определяющая форму создаваемого покрытия и устойчивость.

Для создания локально неоднородного магнитного поля наиболее подходящей оказалась система из двух последовательно соединенных кобальт-самариевых магнитов прямоугольной формы. Размер магнитной системы 40x12x10 мм. Такая система выбрана с целью обеспечения магнитного поля высокой напряженности в значительной области пространства вокруг магнита.

Распределение напряженности и градиента напряженности магнитного поля в направлении, перпендикулярном поверхности магнитной системы, показано на рисунке 4. На поверхности магнита максимальные значения напряженности магнитного поля и градиента достигают соответственно 180 кА/м и $8 \cdot 10^4$ кА/м². При удалении от поверхности магнита напряженность поля значительно снижается, соответствующим образом снижается и градиент поля.

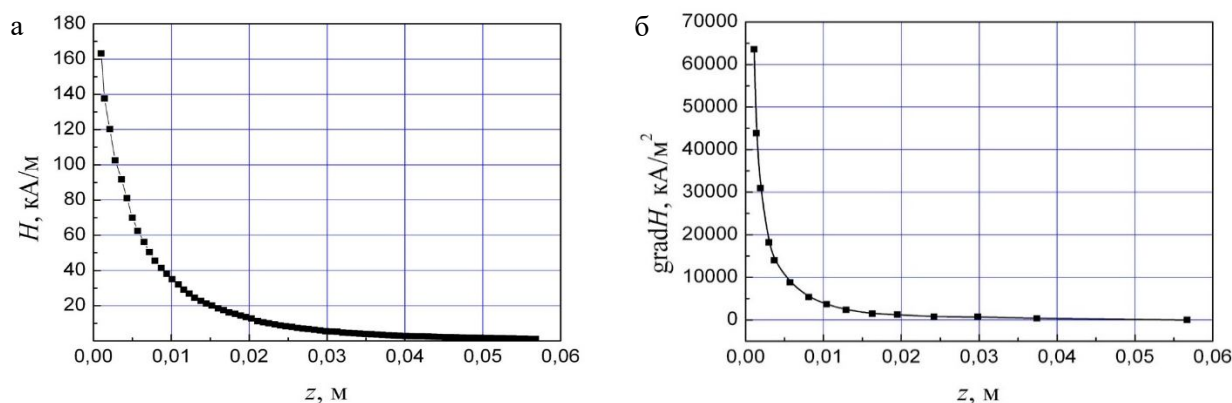


Рис. 4. Распределение напряженности (а) и градиента напряженности (б) магнитного поля магнитной системы

Fig. 4. The distribution of the strength (a) and gradient of the magnetic field (б) of the magnetic system

Выполненная оценка величины объемной магнитной силы для использованных магнитных жидкостей ММТ-44 и ММТ-21 и магнитной системы показала, что отношение $\mu_0 MVH/\rho g$ может достигать значения 260.

Для изучения формы покрытия использованы две методики исследования. В соответствии с первой методикой при постоянном положении магнита относительно пластины (постоянной величине градиента магнитного поля) добавлялись

фиксированные порции магнитной жидкости и определялись геометрические характеристики покрытия в широком диапазоне объемов жидкости. Предельным принимался объем, проявляющий склонность к растеканию жидкости на поверхности пластины.

Вторая методика основана на формировании начального исходного покрытия при максимальном градиенте поля. Затем велось наблюдение за изменением формы покрытия при квазистатическом уменьшении градиента поля при перемещении магнита относительно пластины.

Таблица 2. Форма магнитожидкостного покрытия различного объема

Table 2. The shape of the magnetic fluid coating of various volumes

Тангенциальное поле Tangential field		Нормальное поле Normal field
Сидячее покрытие Sitting cover	Подвешенное покрытие Suspended coating	Сидячее покрытие Sitting cover
		

Приведенные в таблице 2 фотографии свидетельствуют, что в поле с тангенциальным направлением напряженности на поверхности пластины образуются сидячее и подвешенное покрытия с гладкой поверхностью.

В магнитном поле с нормальной компонентой поверхность покрытия не является гладкой, а представляет собой систему распределенных по поверхности пиков. Появление пиков обусловлено развитием поверхностной неустойчивости при достижении намагниченностью жидкости критических значений [4]. Нужно отметить, на покрытии магнитной жидкостью ММТ-21 пики не образуются, поскольку в диапазоне магнитных полей, создаваемых магнитом, намагниченность данной жидкости не достигает критического значения.

При фиксированных параметрах магнитного поля с увеличением объема жидкости растут высота и длина покрытия.

Результаты и их обсуждение

Покрытие на горизонтальной пластине

Характерные формы покрытия магнитной жидкостью ММТ-44 объемом 13500 мм³ на горизонтальной пластине в магнитном поле с градиентом $\text{grad } H = 25400 \text{ кА/м}^2$ для различных направлений магнитного поля иллюстрируются таблицей 2.

Покрытия обладают симметрией относительно магнита и имеют протяженность вдоль длинной стороны магнита.

Зависимости высоты h и длины основания l от объема сидячего покрытия в магнитном поле с тангенциальной компонентой с градиентом напряженности 78500 кА/м² приведены на рисунке 5.

Высота сидячего покрытия с увеличением объема жидкости пропорционально растет, и для магнитной жидкости ММТ-44 достигает 13 мм (рис. 5, а). Магнитная жидкость с более слабыми магнитными свойствами ММТ-21 образует покрытие несколько меньшей высоты, но с более протяженным основанием по сравнению с жидкостью ММТ-44 (рис. 5, а, б). Такое различие форм обусловлено разной намагниченностью жидкостей, из-за которой отличаются магнитные силы, противодействующие гравитационным силам.

Длина основания покрытия для больших объемов жидкости превышает длину магнита до полутора раз.

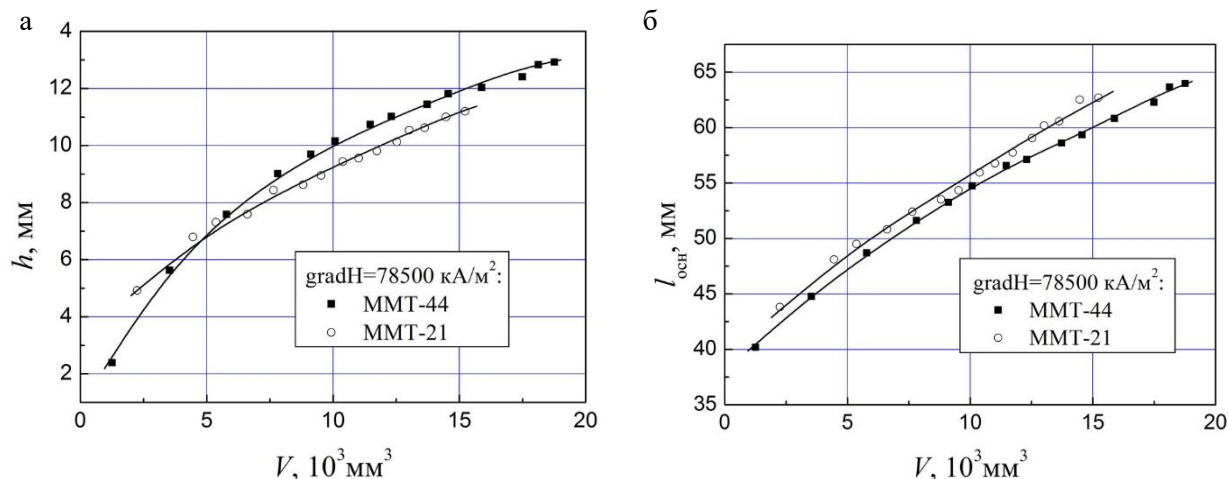


Рис. 5. Зависимость геометрических параметров от объема сидячего покрытия в тангенциальном магнитном поле

Fig. 5. Dependence of geometrical parameters on the volume of the sessile coating in a tangential magnetic field

Объем жидкости при формировании сидячего покрытия имеет некоторый предел, обусловленный растеканием жидкости вблизи его основания, поскольку часть объема жидкости оказывается в области более слабых полей.

Особенность формирования подвешенного покрытия в том, что действующая вниз гравитационная сила более значительно увеличивает высоту покрытия по сравнению с лежащим покрытием (рис. 6).

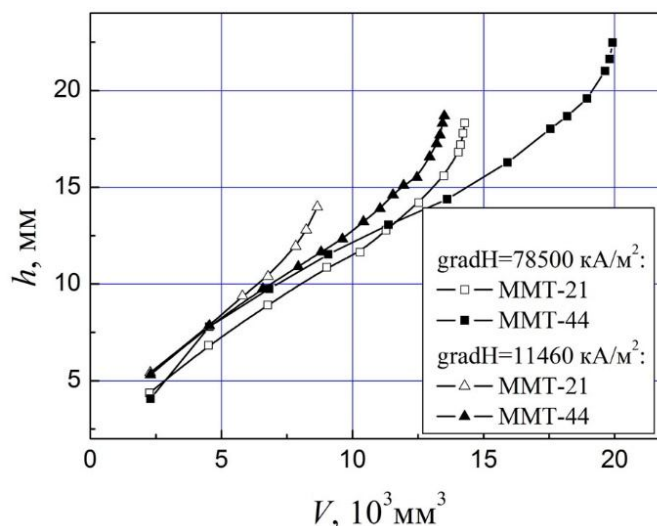


Рис. 6. Зависимость высоты от объема подвешенного покрытия

Fig. 6. Dependence of height on the volume of the suspended coating

Магнитные жидкости с более сильными магнитными характеристиками (ММТ-44) позволяют подвесить на пластину устойчивое покрытие большего

объема, имеющее высоту большей величины. Увеличению геометрических параметров покрытия значительно способствует увеличение градиента напряженности магнитного поля из-за роста объемной

магнитной силы, удерживающей покрытие на нижней поверхности пластины.

Высота растет пропорционально объему жидкости, затем при некотором объеме на зависимости появляется перегиб, скорость изменения высоты возрастает и достигает некоторого предела. При дальнейшем увеличении объема происходит отрыв части покрытия.

При дальнейшем увеличении объема развивается неустойчивость, в результате которой нарушается целостность покрытия и происходит отрыв части его вершины. Область вершины находится в области более слабых магнитных полей.

Градиент поля недостаточен для создания удерживающей жидкость магнитной силы, и под действием силы тяжести происходит отрыв.

Предельный удерживаемый объем жидкости зависит как от характеристик поля, так и от магнитных свойств магнитных жидкостей. Учет этих факторов позволил получить обобщенную зависимость предельного объема подвешенного покрытия от соотношения магнитной и гравитационной сил (рис. 7). Как свидетельствует рисунок, условия устойчивости хорошо совпадают для жидкостей с различной намагниченностью насыщения.

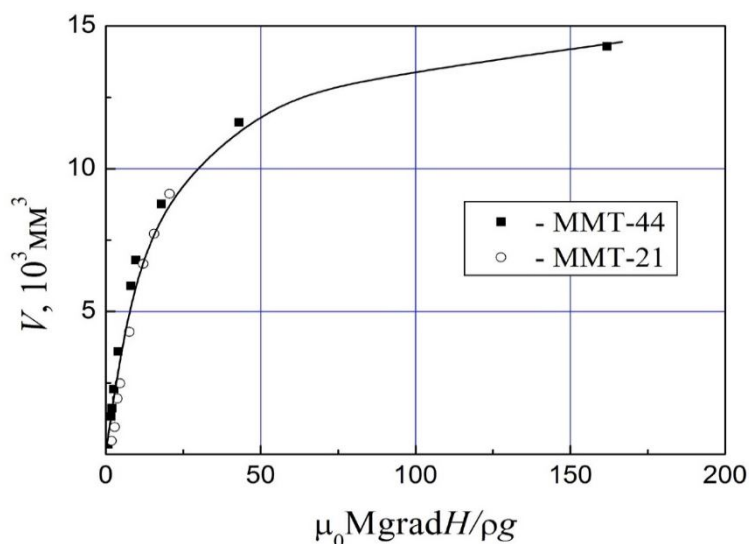


Рис. 7. Зависимость предельного объема подвешенного покрытия от соотношения магнитной и гравитационной сил

Fig. 7. Dependence of the limiting volume of a suspended coating on the ratio of magnetic and gravitational forces the liquid surface above the cylinder on the field strength H for MMT-10 and MMT-44 liquids

Покрывание на вертикальной пластине

Как показано на рисунке 1, б, покрытие магнитной жидкости формируется и удерживается на вертикальной поверхности пластины с помощью постоянного магнита, расположенного на другой поверхности пластины.

Для формирования магнитожидкостного покрытия на вертикальной пластине требуется создание, прежде всего, силы, противодействующей силе тяжести, а также силы, прижимающей покрытие к

пластине. В соответствии с этим существенное значение имеют градиенты напряженности магнитного поля, перпендикулярные поверхности магнита, а также и вдоль него. Анализ продольного распределения напряженности магнитного поля вдоль длинной оси магнита показал, что градиент имеет максимальное значение $40 \cdot 10^3 \text{ кА/м}^2$ в области торцевых кромок магнита.

Характерные формы магнитожидкостного покрытия на вертикальной пластине иллюстрируются фотографиями на

рисунке 8. На представленных фотографиях показаны покрытия различных объемов магнитной жидкости ММТ-44 в магнитном поле с одинаковым постоянным

градиентом напряженности на поверхности пластины $10,1 \cdot 10^3 \text{ кА/м}^2$; направление поля – тангенциальное.

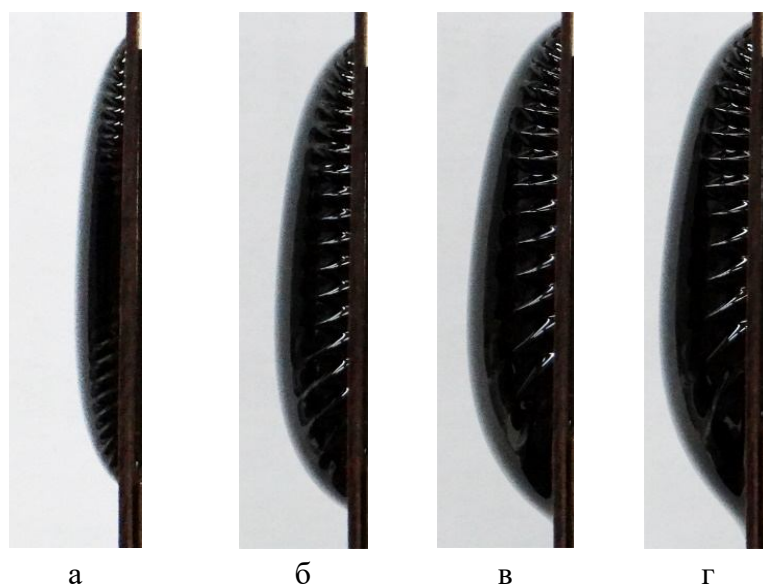


Рис. 8. Покрытия различных объемов на вертикальной пластине: а – $V = 2,6 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$; б – $V = 6,3 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$; в – $V = 9,4 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$; г – $V = 10,3 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$

Fig. 8. Coatings of various volumes on a vertical plate: а – $V = 2,6 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$; б – $V = 6,3 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$; в – $V = 9,4 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$; г – $V = 10,3 \cdot 10^3 \text{ мм}^3$

При небольших объемах жидкости площадь основания покрытия меньше площади магнита. При увеличении объема жидкости габариты покрытия увеличиваются и, начиная с некоторого объема, длина и ширина покрытия начинают превышать размеры магнита. Поверхность покрытия гладкая.

Если на горизонтальной пластине покрытие характеризуется симметрией формы в продольном и поперечном направлениях, то на вертикальной пластине из-за силы тяжести, направленной вдоль пластины, симметрия вдоль длинной оси нарушается. Покрытие смещено вниз относительно магнитной системы, максимальная его толщина также смещена вниз относительно центра магнита. Для магнитной жидкости с намагниченностью насыщения $43,8 \text{ кА/м}$ высота покрытия достигает значения порядка 10 мм .

Устойчивое подвешенное покрытие на вертикальной пластине может суще-

ствовать лишь в некотором диапазоне неоднородности магнитных полей. Существует поле с минимальной неоднородностью, когда градиент поля не может обеспечить магнитную силу, противодействующую силе тяжести.

Для каждого положения магнита существует некоторый максимальный объем жидкости, при превышении которого нарушается его целостность, и происходит стекание с пластины некоторой части объема жидкости. Перед достижением максимального объема форма покрытия претерпевает изменения, состоящие в удлинении нижней части покрытия и резком уменьшении нижнего угла контакта и пластиной. На рисунке 8, г фотография соответствует предкритическому объему покрытия.

Зависимости предельного объема покрытия, удерживаемого на пластине, от градиента магнитного поля приведены на рисунке 9. Видно, что предельный объем

зависит как от характеристик поля, так и от намагниченности жидкости. Это объясняется тем, что объемная магнитная сила

$\mu_0 M \nabla H$ определяется намагниченностью M магнитной жидкости и градиентом поля.

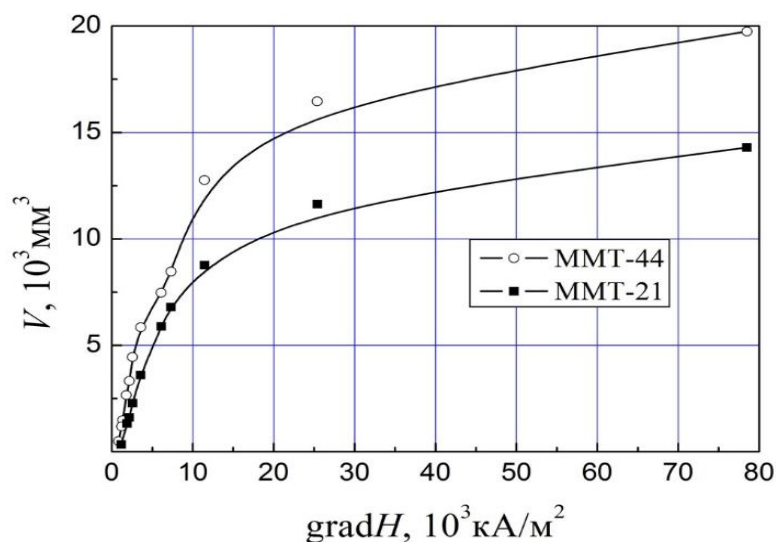


Рис. 9. Влияние градиента магнитного поля на максимальный удерживаемый объем покрытия

Fig. 9. Influence of the magnetic field gradient on the maximum retention volume of the coating

Покрытие большего объема на вертикальной пластине можно получить при использовании магнитных жидкостей с более сильными магнитными свойствами, т. е. с большей намагниченностью.

Закключение

Установлена возможность формирования сидячего и подвешенного локального магнитожидкостного покрытия на горизонтальной и вертикальной пластинах.

Получены зависимости высоты и длины магнитожидкостного покрытия на

пластине от объема магнитной жидкости, которые определяются магнитными характеристиками магнитной системы и намагниченностью магнитной жидкости.

Установлены зависимости предельного объема магнитной жидкости, подвешенного на горизонтальной и вертикальной пластинах, от вертикального градиента магнитного поля, а также от соотношения магнитной и гравитационной сил.

Полученные результаты могут быть использованы при формировании магнитожидкостных покрытий охлаждаемых участков нагретых поверхностей.

Список литературы

1. Кутателадзе С. С., Накоряков В. Е.. Теплообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1984. 302 с.
2. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. 5-е изд., стер. М.: АРИС, 2014. 417 с.
3. Rosensweig R. E. Ferrohydrodynamics. Cambridge, USA: Cambridge University Press, 1985. 344 p.
4. Баштовой В. Г., Берковский Б. М., Вислович А. Н. Введение в термомеханику магнитных жидкостей. М.: ИВТАН СССР, 1985. 188 с.
5. Берковский Б. М., Медведев В. Ф., Краков М. С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.

6. Magnetic fluids and applications handbook / editor-in-chief: B. Berkovski, ed. V. Bashtovoi. New York, USA: Begell House Inc. Publishers, 1996. 851p.
7. Рекс А. Г. Некоторые вопросы механики магнитожидкостных систем со свободной поверхностью. Минск: Белорус. нац. техн. ун-т, 2005. 256 с.
8. Nonlinear waves on the magnetic fluid surface / V. Bashtovoi, A. Reks, E. Taits, R. Foiguel // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1987. Vol. 65. P. 321–323.
9. Баштовой В. Г., Краков М. С., Рекс А. Г. Неустойчивость плоского слоя магнитной жидкости в закритической области магнитного поля // Магнитная гидродинамика. 1985. № 1. С. 19–24.
10. А.С. 1472746 СССР, МПК F28F 13/02. Способ регулирования теплообмена / В. Г. Баштовой, Ю. А. Волков, Н. Е. Волкова, А. Г. Рекс, Е. М. Тайц, В. А. Чернобай (СССР). № 4153563/24-06; заявл. 01.12.86; опубл. 15.04.89, Бюл. № 14.
11. Баштовой В. Г., Краков М. С., Тайц Е. М. Управление теплообменом в системах с границей раздела магнитной и немагнитной жидкостей // Магнитная гидродинамика. 1989. № 4. С. 60–66.
12. Баштовой В. Г., Волкова О. Ю., Рекс А. Г. Влияние ориентации магнитного поля на процесс теплопереноса при кипении магнитных жидкостей // Магнитная гидродинамика. 1992. № 2. С. 27–31.
13. Controlled heat transfer in two-component magnetofluid systems / V. Bashtovoi, S. Pogiritskaya, A. Reks, O. Volkova // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1993. Vol. 122. P. 309–311.
14. Bashtovoi V., Chernobai V. Nguyen Quyet Thang. Experimental study of heat transfer control in rectangular channel with magnetofluid coating // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1993. Vol. 122. P. 294–296.
15. Агеев В. А., Бельбердин В. В., Веприк И. Ю. Конвекция магнитных жидкостей в неоднородных магнитных полях // Магнитная гидродинамика. 1990. № 2. С. 61–65.
16. Krakov M. S., Nikiforov I. V., Kamiyama S. Three-dimensional thermomagnetic convection in a cubic cavity in the presence of an external uniform magnetic field // Magnetohydrodynamics. 2004. Vol. 40, no. 3, P. 285–296.
17. Koskov M. Technical framework for studying thermomagnetic convection in an extended closed loop // Magnetohydrodynamics 2022. Vol. 58, no. 3. P. 267–274.
18. Patent 5,135,048 US. Active temperature differential control / Behrle R., Lenski H. Appl. 12, Aug. 4, 1992; Aug. 4, 1992.
19. А.С. 697916 СССР, МКЛ G01N 29/04. Способ создания акустического контакта при ультразвуковых измерениях / А. Р. Баев, В. Г. Баштовой, Г. Е. Коновалов, П. П. Прохоренко, Н. В. Дежкунов (СССР). № 2603751/25-28; заявл. 13.04.78; опубл. 15.11.79, Бюл. № 42.
20. А.С. 904009 СССР, МПК H01P 1/66. Коммутационное устройство / Н. А. Дубровин, Н. И. Дюповкин, Ю. А. Митькин, Д. В. Орлов (СССР). № 29377599; заявл. 06.10.80; опубл. 02.07.82, Бюл. № 5.
21. Корделюк А. С., Краков М. С. Влияние формы магнитожидкостного покрытия на гидравлическое сопротивление круглых труб // Магнитная гидродинамика. 1989. № 4. С. 112–117.
22. Topological instability of semi-bounded magnetic fluid drop under influence of magnetic and ultrasound fields / V. Bashtovoi, A. Reks, A. Baev, Al-Jhaish Taha Malik Mansoor // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 431. P. 42–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.055>.

23. Бушуева К. А., Костарев К. Г., Шмырова А. И. Деформация капли феррожидкости, лежащей на жидкой подложке, в однородном вертикальном магнитном поле // Конвективные течения. 2015. № 7. С. 143–157.

24. Патент 18260 Республики Беларусь, МПК H01F1/44, C01G 49/08. Способ получения магнитной жидкости / Сулоева Л. В., Баштовой В. Г., Рекс А. Г., Моцар А. А., Кузир П. П. № 20120314; заявл. 02.03.2021; опубл. 30.14.2013.

References

1. Kutateladze S. S., Nakoryakov V. E. *Teplomassoobmen i volny v gazozhidkostnykh sistemakh* [Heat and mass transfer and waves in gas-liquid systems]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. otd-nie, 1984. 302 p.

2. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S. *Teploperedacha* [Heat transfer]. 5th ed., ster. Moscow, ARIS Publ., 2014. 417 p.

3. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, USA, Cambridge University Press, 1985. 344 p.

4. Bashtovoy V. G., Berkovskiy B. M., Vislovich A. N. *Vvedenie v termomekhaniku magnitnykh zhidkosti* [Introduction to Thermomechanics of Magnetic Fluids]. New York, USA, Hemisphere Publishing Corporation, 1988. 216 p.

5. Berkovskiy B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. *Magnitnye zhidkosti* [Magnetic Fluids]. Moscow, Khimiya Publ., 1993. 243 p.

6. *Magnetic fluids and Applications Handbook*; editor-in-chief: B. Berkovski; ed. V. Bashtovoi. New York, USA, Begell House Inc. Publ., 1996. 851 p.

7. Reks A. G. *Nekotoryye voprosy mekhaniki magnitozhidkostnykh sistem so svobodnoy poverkhnost'yu* [Some questions of mechanics of magnetofluidic systems with a free surface]. Minsk, Belarusian National Technical Univ. Publ., 2005. 256 p.

8. Bashtovoi V., Reks A., Taits E., Foiguel R. Nonlinear waves on the magnetic fluid surface. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 65, pp. 321–323.

9. Bashtovoi V. G., Krakov M. S., Reks A. G. Neustoichivost' ploskogo sloya magnitnoi zhidkosti v zakriticheskoi oblasti magnitnogo polya [Instability of a flat layer of magnetic liquid for supercritical magnetic fields]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*, 1985, vol. 21, no. 1, pp. 14–18.

10. Bashtovoi V. G., Volkov Yu. A., Volkova N. E., Reks A. G., Taits E. M., Chernobay V. A. *Sposob regulirovaniya teploobmena* [Method for regulating heat transfer]. A.S. USSR, no. 1472746, 1989.

11. Bashtovoi V. G., Krakov M. S., Taits E. M. *Upravlenie teploobmenom v sistemakh s granitsej razdela magnitnoi i nemagnitnoi zhidkosti* [Controlling the exchange of heat in systems with a boundary of separation between magnetic and nonmagnetic fluids]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*, 1989, vol. 25, no. 4, pp. 465–470.

12. Bashtovoi V. G., Volkova O. Yu., Reks A. G. *Vliyanie orientatsii magnitnogo polya na protsess teploperenosa pri kipenii magnitnykh zhidkosti* [The effect of magnetic-field orientation on the heat-transfer process when magnetic fluids are brought to a boil]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*, 1992, vol. 28, no. 2, pp. 126–129.

13. Bashtovoi V., Pogiritskaya S., Reks A., Volkova O. Controlled heat transfer in two-component magnetofluid systems. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 1993, vol. 122, pp. 309–311.

14. Bashtovoi V., Chernobai V., Nguyen Quyet Thang. Experimental study of heat transfer control in rectangular channel with magnetofluid coating. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 1993, vol. 122, pp. 294–296.

15. Ageev V. A., Balyberdin V. V., Veprik I. Yu. Konvektsiya magnitnykh zhidkosti v ne-
odnorodnykh magnitnykh polyakh [Magnetic-fluid convection in a nonuniform magnetic field].
Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics, 1990, vol. 26, no. 2, pp. 184–188.
16. Krakov M. S., Nikiforov I. V., Kamiyama S. Three-dimensional thermomagnetic convec-
tion in a cubic cavity in the presence of an external uniform magnetic field. *Magnetohydrodyna-
mics*, 2004. vol. 40. no. 3, pp. 285–296.
17. Koskov M. Technical framework for studying thermomagnetic convection in an extended
closed loop. *Magnetohydrodynamics*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 267–274.
18. Behrle R., Lenski H. Active temperature differential control. Patent US, no. 5135048,
1992.
19. Baev A. R., Bashtovoi V. G., Konovalov G. E., Prokhorenko P. P., Dezhkunov N. V.
Sposob sozdaniya akusticheskogo kontakta pri ul'trazvukovykh izmereniyakh [Method for crea-
ting acoustic contact during ultrasonic measurements]. A.S. USSR, no. 697916, 1979.
20. Dubrovin N. E., Dyupovkin N. I., Mitkin Yu. A., Orlov D. V. Kommutatsionnoe
ustroistvo [Switching device]. A.S. USSR, no. 904009, 1982.
21. Kordelyuk A. S., Krakov M. S. Vliyanie formy magnitozhidkostnogo pokrytiya na
gidravlichesкое soprotivlenie kruglykh trub [The effect of the shape of a magnetofluid coating on
the hydraulic resistance of circular tubes]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*,
1989, vol. 25, no. 4, pp. 512–516.
22. Bashtovoi V., Reks A., Baev A., Al-Jhaish Taha Malik Mansoor. Topological instability
of semi-bounded magnetic fluid drop under influence of magnetic and ultrasound fields. *J. Mag-
netism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 431, pp. 42–45. [http://dx.doi.org/10.1016/
j.jmmm.2016.09.055](http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.055)
23. Bushuyeva K. A., Kostarev K. G., Shmyrova A. I. Deformatsiya kapli ferrozhidkosti,
lezhashchei na zhidkoi podlozhke, v odnorodnom vertikal'nom magnitnom pole [Deformation of
a ferrofluid droplet lying on a liquid substrate in a uniform vertical magnetic field]. *Konvektivnyye
techeniya = Magnitnaya gidrodinamika*, 2015, no. 7, pp. 143–157.
24. Suloyeva L. V., Bashtovoi V. G., Reks A. G., Motsar A. A., Kuzhir P. P. Sposob polu-
cheniya magnitnoy zhidkosti [Method of obtaining magnetic fluid]. Patent BY, no. 18260, 2014.

Информация об авторах / Information about the Authors

Залетило Александра Анатольевна, маги-
странт кафедры ЮНЕСКО «Энергосбережение
и возобновляемые источники энергии»,
Белорусский национальный технический уни-
верситет, г. Минск, Беларусь,
e-mail: zagadskaya01@mail.ru

Alexandra A. Zaliatsila, Undergraduate of the
UNESCO Chair "Energy Saving and Renewable
Energy Sources", Belarusian National Technical
University, Minsk, Belarus,
e-mail: zagadskaya01@mail.ru

Рекс Александр Георгиевич, доктор физико-
математических наук, профессор, профессор
кафедры ЮНЕСКО «Энергосбережение и
возобновляемые источники энергии»,
Белорусский национальный технический
университет, г. Минск, Беларусь,
e-mail: agreks@tut.by

Alexander G. Reks, Dr. of Sci. (Physics and Ma-
thematics), Professor, Professor of the UNESCO
Chair "Energy Saving and Renewable Energy
Sources", Belarusian National Technical Univer-
sity, Minsk, Belarus,
e-mail: agreks@tut.by

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-164-176>

Формирование кластерных систем в хаотичных конденсированных средах

Г. А. Мельников¹, Н. М. Игнатенко¹ ✉, В. В. Сучилкин¹, А. С. Громков¹

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

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Резюме

Цель. Изучение формирования кластеров в системе хаотично движущихся и взаимодействующих частиц с учетом эффекта Ефимова и «золотого» сечения.

Методы. Применялись методы математического моделирования, квантовой механики, модель твердых сфер, кластерная модель.

Результаты. В рамках предлагаемой работы отмечается, что в трехчастичной системе частиц возможно образование их пространственной конфигурации в виде «золотого» треугольника, причем в случае возбужденного состояния двух частиц третья частица находится достаточно далеко от двух других, именно такая конфигурация соответствует условиям возникновения эффекта Ефимова в трехчастичной системе.

Основываясь на математическом формализме описания процессов самоорганизации, в работе показано, что в хаотичных средах в рамках модели Ефимова с привлечением «золотого» сечения во взаимном расположении трех взаимодействующих частиц возможно образование дискообразных кластеров, содержащих в своем составе «магическое» число частиц. В структуре этих кластеров возможно образование квантово-размерных областей в виде тора. Определены параметры таких областей.

Заключение. Описанная модель формирования и распада дискообразных кластеров с учетом эффекта Ефимова и правила «золотого» сечения позволяет, не прибегая к сложному решению уравнений в задаче трех тел, получить важные соотношения, следующие из строгих теорий. Из предлагаемого подхода в работе следует возможность самоорганизации кластеров и образования в их структуре квантово-размерных областей, например в виде тора, обладающих потенциальной ямой, способных захватывать заряженные частицы и определять их энергетический спектр, а также объяснять появление спектральных полос в ИК-спектрах веществ.

Предложенный подход может иметь практическое значение, например, для предсказания ИК-спектров жидкостей, наличия в жидкостях квантовых точек с широким спектром возбуждения от УФ- до ИК-излучения.

Ключевые слова: кластер; структура; «золотое» сечение; хаотичная среда; эффект Ефимова; торообразные области.

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

Для цитирования: Формирование кластерных систем в хаотичных конденсированных средах / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, В. В. Сучилкин, А. С. Громков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 164–176. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-164-176>

Поступила в редакцию 17.03.2023

Подписана в печать 26.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Formation of Cluster Systems in Chaotic Condensed Media

Gennady A. Melnikov¹, Nikolay M. Ignatenko¹ ✉, Vadim V. Suchilkin¹,
Andrey S. Gromkov¹

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

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Abstract

Purpose. The study of cluster formation in a system of chaotically moving and interacting particles taking into account the Efimov effect and the "golden" section.

Methods. Methods of mathematical modeling, quantum mechanics, a model of solid spheres, and a cluster model were used.

Results. Within the framework of the proposed work, it is noted that in a three-particle system of particles, it is possible to form their spatial configuration in the form of a "golden" triangle, and in the case of an excited state of two particles, the third particle is far enough away from the other two, it is this configuration that corresponds to the conditions for the occurrence of the Efimov effect in a three-particle system.

Based on the mathematical formalism of the description of self-organization processes in the work, it is shown that in chaotic environments within the framework of the Efimov model, with the involvement of the "golden" section in the mutual arrangement of three interacting particles, it is possible to form disk-shaped clusters containing a "magic" number of particles. In the structure of these clusters, the formation of quantum-dimensional regions in the form of a torus is possible. The parameters of such areas are defined.

Conclusion. The described model of the formation and decay of disk-shaped clusters, taking into account the Efimov effect and the "golden" section rule, allows us, without resorting to a complex solution of equations in the three-body problem, to obtain important relations following from strict theories. The proposed approach implies the possibility of self-organization of clusters and the formation of quantum-dimensional regions in their structure, for example, in the form of a torus with a potential well, capable of capturing charged particles and determining their energy spectrum, as well as explaining the appearance of spectral bands in the IR spectra of substances.

The proposed approach may be of practical importance, for example, for predicting the IR spectra of liquids, the presence of quantum dots in liquids with a wide spectrum of excitation from UV to IR radiation.

Keywords: cluster; structure; "golden" section; chaotic environment; Efimov effect; torus-shaped areas.

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

For citation: Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Suchilkin V. V., Gromkov A. S. Formation of Cluster Systems in Chaotic Condensed Media. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 164–176. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-164-176>

Received 17.03.2023

Accepted 26.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Эффект образования связанного состояния между частицами в трехчастичной системе впервые был обнаружен Ефимовым [1; 2]. Подробный анализ эффекта Ефимова с обширной библиографией (более 400 ссылок) проведен в обзоре [3]. Динамические взаимодействия в рамках эффекта Ефимова имеют *иерархическую*

природу: вначале формируются элементы структуры, служащие зародышами для образования более сложных архитектурных мотивов. Второй стадией является ассоциация некоторых элементов вторичной структуры. Следующий этап – образование специфических взаимодействий между участками, значительно удаленными один от другого, причем специфические динамические взаимодействия не

свойственны обычным парным статическим взаимодействиям типа кулоновских или ван-дер-ваальсовских. В системе, состоящей из множества частиц, эти специфические взаимодействия приводят к образованию иерархии взаимодействий [4; 18].

В рамках предлагаемой работы отмечается, что в трехчастичной системе частиц возможно образование их пространственной конфигурации в виде «золотого» треугольника, причем *в случае возбужденного состояния двух частиц, третья частица находится достаточно далеко от двух других*, именно такая конфигурация соответствует условиям возникновения эффекта Ефимова в трехчастичной системе [1–6].

Изучение процессов самоорганизации в конденсированных средах ведется на протяжении длительного времени [7]. К этому направлению относятся исследования законов синергетики (Г. Хакен [8]), теория неравновесной термодинамики (И. Р. Пригожин [9], Ю. Л. Климонтович [10]) и теория катастроф (Р. Том [11]). Самоорганизация частиц в кластерные системы наблюдается также в кристаллических структурах (самосборка) [12], в биологических веществах [13], в жидкостях (в том числе квантовых), газах и плазме [14], полимерах [15].

Материалы и методы

В исследовании использовались методы математического моделирования, квантовой механики, модель твердых сфер, кластерная модель.

Оператор полной энергии системы $\hat{H}$, состоящей из трех частиц, записывается в стандартном виде [1–6]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_3^2 + V(r_{12}) + V(r_{13}) + V(r_{23}), \quad (1)$$

где $\hbar$ – приведённая постоянная Планка; ∇ – оператор набла; m – масса частицы; $V(r_{12})$, $V(r_{13})$, $V(r_{23})$ – парные потенциалы взаимодействия частиц; r_{12} , r_{13} , r_{23} – расстояния между частицами, $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$.

Решение этой задачи для сил нулевого радиуса действия было выполнено Г. В. Скорняковым и К. А. Тер-Мартirosяном [4]:

$$\left(-\frac{3}{4} \nabla_R^2 - \nabla_r^2 + k^2 \right) \Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_{ij}) = 4\pi \left(F_1(R_1) \delta^3(r_{23}) + F_2(R_2) \delta^3(r_{13}) + F_3(R_3) \delta^3(r_{12}) \right), \quad (2)$$

$$\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_{ij}) \rightarrow_{r_{ij} \rightarrow 0} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{a_{ij}} \right) F_k(\vec{R}_k), \quad (3)$$

где k – относительное волновое число между двумя частицами; $\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_{ij})$ – волновая функция; $F_1(R_1)$, $F_2(R_2)$, $F_3(R_3)$ – гиперрадиальные функции; R_1 , R_2 , R_3 – гиперрадиусы; $\delta(r_{12})$, $\delta(r_{13})$, $\delta(r_{23})$ – фазовые сдвиги; a – длина рассеяния.

Уравнение (2) было обобщено Л. Д. Фаддеевым для потенциалов конечного радиуса [5; 6]. Расширение модели (2), оставляющее взаимодействие между частицами точечным, приводит к волновым функциям рассеяния, удовлетворяющим при всех $k > 0$ равенству [1–6]

$$\frac{d}{dr} \ln [r \Psi(k)] \downarrow_{r \rightarrow 0} = k \operatorname{ctg} \delta(k). \quad (4)$$

Решение системы уравнений типа уравнений Фаддеева для трех частиц было найдено В. И. Ефимовым [1–6].

Уравнение Шредингера в гиперсферических координатах имеет вид

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_n(R) - k^2\right) \sqrt{R} F_n(R) = 0, \quad (5)$$

$$V_n(R) = \frac{s_n^2 - 1/4}{R^2}, \quad (6)$$

где $V_n(R)$ – гиперрадиальный потенциал Ефимова; R – гиперрадиус.

Как показали расчеты, при значении параметра $s_n = s_0 \approx \pm 1,00624i$ решение системы уравнений (5) и (6) является мнимым. В этом случае потенциал (6) становится отталкивающим и трактуется как центробежный барьер для свободного движения трехчастичной системы, при этом R_0 приводит к эффективному притяжению трех тел [16; 17].

Теория Ефимова содержит некоторые важные положения.

1. Эффект Ефимова проявляется наиболее четко, если третья частица в трехчастичной системе оказывается меньше двух остальных по массе и размерам.

2. В конфигурационном пространстве положение трех частиц описывается параметрами приведенных координат Якоби $(\vec{x}_\alpha, \vec{y}_\alpha)$, причем $(\alpha = 1, 2, 3)$ они образуют циклическую перестановку индексов $(1, 2, 3)$. Набор координат α описывает разбиение трех частиц на пару частиц-димер (β, γ) и отдельную частицу α [3; 17].

$$\begin{aligned} \vec{x}_\alpha &= \left[\frac{2m_\beta m_\gamma}{m_\beta + m_\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} (\vec{r}_\beta - \vec{r}_\gamma), \\ \vec{y}_\alpha &= \left[\frac{2m_\alpha (m_\beta + m_\gamma)}{m_\alpha + m_\beta + m_\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \left(\vec{r}_\alpha - \frac{m_\beta \vec{r}_\beta + m_\gamma \vec{r}_\gamma}{m_\beta + m_\gamma} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где $m_\alpha, m_\beta, m_\gamma$ – массы частиц; $\vec{r}_\alpha, \vec{r}_\beta, \vec{r}_\gamma$ – радиусы-векторы, определяющие положение частиц в пространстве.

Полная волновая функция в этом случае представляется в виде суммы функций Фаддеева [1–6].

3. В системе трех частиц, взаимодействующих с силами малого радиуса (r_0), с длиной рассеяния a , возникают специфические уровни энергии, не зависящие от радиуса действия сил взаимодействия – уровни Ефимова. Приближенно их число можно найти по формуле [1–6]

$$N \approx \frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{a}{r_0} \right). \quad (8)$$

Отличие энергий соседних энергетических уровней Ефимова можно найти по формуле

$$\frac{E_n}{E_{n+1}} = \exp(2\pi). \quad (9)$$

Если $r_0 \rightarrow 0$, то $N \rightarrow \infty$, тогда согласно уравнениям Скорнякова – Тер-Мартirosяна энергетические уровни являются наблюдаемыми и имеют физический смысл. Ефимов предсказал, что для трех одинаковых бозонов с резонансным взаимодействием двух тел существует набор связанных состояний (тример).

Интересно отметить, что эффект Ефимова для системы трех квантовых частиц при квантово-механическом описании прогнозирует, что трехчастичные «связанные состояния» становятся собственными векторами в теории эффекта, при этом на решетке «выделенного центра масс» системы реализация гамильтониана как «расслоенного оператора», т. е. «прямого интеграла семейства операторов» $H(K)$, зависят от полного квазиимпульса $K \in T^3$, где T^3 – трехмерный тор [18; 19], т. е. три связанные частицы образуют сферическую квантово-размерную область. В

случае образования дискообразного кластера эти сферы преобразуются в тор. В случае захвата в тороидальную квантоворазмерную область заряженной частицы эта область становится «квантовой точкой» с излучением электромагнитной волны определенной частоты [20].

Результаты и их обсуждение

Геометрический фактор и «золотая» пропорция в эффекте Ефимова

Если расстояние между двумя частицами соответствует минимуму потенциальной энергии взаимодействия, но для образования связанного состояния частиц ее недостаточно, то появление третьей частицы на расстоянии, превышающем расстояние между тесной парой, приводит к возникновению эффекта Ефимова (рис. 1) [1–5].

В хаотической системе частиц в результате случайных процессов центры масс трех связанных частиц могут образовывать равнобедренный треугольник, стороны и углы которого соответствуют «золотому» сечению. В этом случае диаметр одной из двух взаимодействующих частиц σ (в димере) и расстояние до третьей возмущающей частицы L_1 определится на основе свойств «золотого» треугольника формулой (рис. 1)

$$L_1 = \frac{\sigma}{2 \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (10)$$

где $L_1 = \Phi \sigma$ для угла 36° ; θ – «золотой» угол; $\Phi = 1,6180339\dots$ – значение «золотой» пропорции («золотое» сечение).

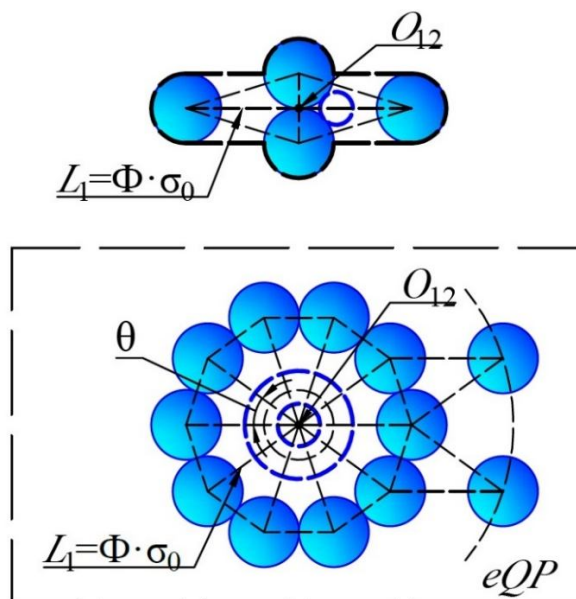


Рис. 1. Формирование дискообразного кластера абсолютно твердых сфер на основе «золотого» правила

Fig. 1. Formation of a disk-shaped cluster of absolutely solid spheres based on the "golden" rule

Плоскость, перпендикулярную плоскости равнобедренного треугольника и проходящую через его вершину и центр масс двух частиц (димер) его основания, назовем *экваториальной плоскостью формирующегося кластера eQP*. Путем

поворота трехчастичной системы (m_1, m_2, m_3) вокруг оси Z на «золотой» угол формируется также «золотой» треугольник с вершинами в центре масс димера и центрами частиц диаметром σ_0 в экваториальной плоскости (см. рис. 1).

Количество плотноупакованных абсолютно твердых сфер N_1 , располагающихся в плоскости eQP , зависит от «золотого» угла θ :

$$N_1 = \frac{360^\circ}{\theta}. \quad (11)$$

Расчеты параметров равнобедренных треугольников, лежащих в плоскости eQP , представлены в таблице 1.

Под «золотым» углом в настоящей работе понимается угол при вершине од-

ного из равнобедренных треугольников, лежащих в экваториальной плоскости, под которым виден диаметр третьей частицы. При делении полного угла в 360° на «золотой» угол должно получиться целое число, задающее количество частиц на периферии дискообразного кластера. Формирование дискообразного кластера, а также образование первоначального «золотого» треугольника из трех связанных частиц определяется условиями (10) и (11).

Таблица 1. Параметры «золотых» треугольников

Table 1. Parameters of the "golden" triangles

№	θ	$N_1 = \frac{360^\circ}{\theta} \quad (11)$	$2 \sin \frac{\theta}{2}$	$\frac{L_1}{\sigma} \quad (10)$
1	72°	5	1,17557...	0,85065...
2	36°	10	0,61803...	$\Phi = 1,618033...$
3	18°	20	0,31287...	$2\Phi = 3,23607...$
4	12°	30	0,20906...	$3\Phi = 4,85410...$
5	9°	40	0,15692...	$4\Phi = 6,47213...$
6	6°	60	0,10462...	$6\Phi = 9,70820...$
7	3°	120	0,052354...	$12\Phi = 19,4164...$
8	2°	180	0,034905...	$18\Phi = 29,1246...$
9	1°	360	0,017453...	$35\Phi = 56,6312...$ 57,2967...

При «золотом» угле равном 1° расстояние между центром масс димера и центром масс третьей частицы, т. е. расстояние, при котором происходит образование связанного состояния трех частиц, максимально и равно

$$L_{cap} = 57,2938... \cdot \sigma_0, \quad (12)$$

где σ_0 – диаметр третьей частицы в трехчастичном треугольнике в экваториальной плоскости.

В работе [21] показано, что для He_3 в случае основного состояния система He_3

образует равносторонний треугольник, в случае возбужденного состояния один из атомов находится достаточно далеко от двух других, причем именно эта конфигурация соответствует условиям возникновения эффекта Ефимова в трехчастичной системе. В рассматриваемом приближении вид парных потенциалов взаимодействия не оказывает существенного влияния на результаты расчетов.

Для трехчастичной системы He_4 , диаметр атома которого в модели абсолютно твердой сферы составляет $2,10 \text{ \AA}$, следовательно, в рамках предложенной модели

согласно формуле (12) захват третьей частицы димером Ne_4 произойдет на расстоянии приблизительно в $120 \text{ \AA}$, что коррелирует с длиной рассеяния в модели Ефимова ($L = 104 \text{ \AA}$ [21]).

Формирование дискообразных кластеров в системе хаотично движущихся и взаимодействующих частиц происходит в несколько этапов.

I этап: в результате эффекта Ефимова возникает связанное состояние трех частиц. При этом их центры масс могут образовать равнобедренный треугольник, стороны и углы которого соответствуют «золотому» сечению.

II этап: получившийся треугольник становится основой для дальнейшего процесса самоорганизации. В плоскости, перпендикулярной плоскости равнобедренного треугольника и проходящей через его вершину и центр масс двух частиц (димер) его основания, формируются равнобедренные «золотые» треугольники, подобные друг другу, имеющие одну общую вершину в центре масс димера. В получившемся дискообразном кластере (рис. 2) число частиц на периферийном круге зависит от величины «золотого» угла в равнобедренном треугольнике (см. табл. 1).

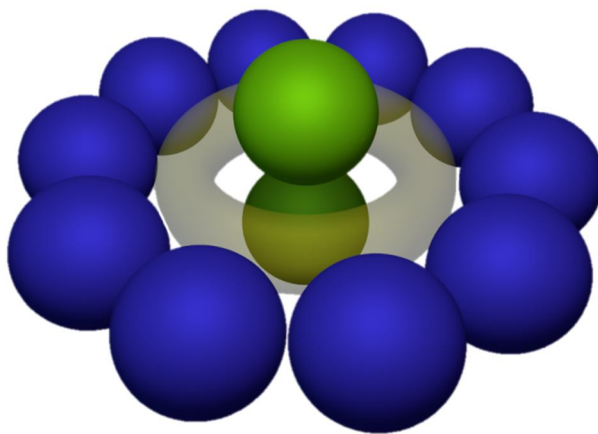


Рис. 2. Тороидальная квантово-размерная область в структуре дискообразного кластера

Fig. 2. A toroidal quantum-dimensional region in the structure of a disk-shaped cluster

В работе [22] сообщается о существовании дискообразных кластеров и об обнаружении магических чисел в двумерных кластерах Ag , выращенных на квантовых подложках Pb .

При изучении масс-спектрограмм кластеров натрия [23] выявлены кластеры с числом атомов $N = 8, 20, 40, 58$ и 92 , которые являются магическими.

III этап: в результате самоорганизации элементов ефимовских тримеров формируется дискообразный кластер, в экваториальной плоскости которого образован планарный кластер с центром в центре масс димерного образования и числом частиц, кратных одному из «золотых» углов,

причем число частиц в планарном кластере являются магическими числами и связаны с правилом Цекендорфа.

В настоящей работе авторы придерживаются классической трактовки магических чисел, которая следует из ряда чисел Фибоначчи, при этом кластеры с числом частиц, соответствующих одному из магических чисел, являются наиболее устойчивыми.

Если параметры структуры кластера удовлетворяют «золотому» сечению, то взаимодействие между частицами происходит по определенному закону. Действительно, воспользуемся наиболее общим

степенным потенциалом Г. Ми (Mie) $\varphi(r_{ij})$ [24]:

$$\varphi(r_{ij}) = C_{ij} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^m \right], \quad (13)$$

$$C_{ij} = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}}, \quad \sigma_0 = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}} R_1, \quad (14)$$

где ε_0 – глубина потенциальной ямы; σ_0 – эффективный диаметр взаимодействующих частиц; $n \geq m$ – целочисленные показатели степени; R_1 – радиус первой координационной сферы.

Из (10) и (13) вытекает соотношение, связывающее показатели m и n потенциала с «золотым» сечением Φ (при угле 36°):

$$\left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} = \Phi. \quad (15)$$

Для случая $m = 2$, $n = 3$ в (15) выражение потенциала (13) примет вид

$$\varphi(r_{ij}) = \frac{9}{4} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^3 - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

Выбор потенциала в виде (16) позволяет предсказать в системе частиц возникновение иерархии взаимодействий, когда слабые взаимодействия вызывают более сильные взаимодействия в системе частиц [1–6; 17].

Если в потенциале (13) принять $m = 1$, $n = 2$, тогда

$$\varphi(r_{ij}) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^2 - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right) \right]. \quad (17)$$

Потенциал (17) является частным случаем потенциала Кратцера [25].

Если взаимодействие между частицами описывается потенциалом Кратцера в виде

$$V(r) = -2D_e \left(\frac{\sigma_0}{r} - \frac{1}{2} \frac{\sigma_0^2}{r^2} \right), \quad (18)$$

где D_e – глубина потенциальной ямы, то в этом случае уравнение Шредингера допускает точное решение и позволяет получить формулу для собственных значений энергии колебательно-вращательных движений и описывается уравнением Данхэма [26]:

$$E_{nl} = -\frac{2m}{\hbar^2} D_e^2 \sigma_0^2 \times \left[n + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{2m D_e}{\hbar^2} \sigma_0^2} \right]^{-2}. \quad (19)$$

IV этап: диаметр дискообразного кластера определяется радиусом действия ефимовских сил и геометрически однозначно связан с боковыми сторонами равнобедренного ефимовского треугольника, величина которого определяется «золотой» пропорцией (рис. 2).

Параметры квантово-размерной области в структуре дискообразного кластера в виде тора можно вычислить из геометрических соображений:

$$R_{Tor} = \left(\frac{m_0}{2m + m_0} \right) \frac{\sigma}{2} \operatorname{ctg} \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (20)$$

Если масса m трех связанных частиц в «золотом» треугольнике одинакова, то большой радиус тора

$$R_{Tor} = \frac{\sigma}{6} \operatorname{ctg} \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (21)$$

а малый

$$r_{Tor} = \varphi \frac{\sigma}{2}. \quad (22)$$

Из (21) и (22) следует

$$V_{Tor} = \frac{(\pi\varphi)^2}{12} \sigma^3 \cdot \operatorname{ctg}\left(\frac{\theta}{2}\right) = 0,3137\sigma^3 \operatorname{ctg}\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (23)$$

Тор в результате математических преобразований можно получить из прямоугольника отождествлением точек на противоположных сторонах. Очевидно, справедливо обратное утверждение, поэтому движение заряженной частицы в объеме тора можно трактовать как движение этой частицы в плоской потенциальной яме шириной $l = 2\pi r_{Tor}$ и конечной глубины $h = 2\pi R_{Tor}$. Такой подход делает возможным использовать уже существующую теорию (квантовую) движения заряженных частиц в потенциальной яме и расчета их энергетического спектра [27].

Кластерная модель, предлагаемая авторами, позволяет объяснить появление спектральных полос в ИК-спектрах углеводородных жидкостей [28; 29].

Выводы

1. Благодаря эффекту Ефимова в неупорядоченных конденсированных средах возможно образование связанных состояний трех частиц. Если расстояния между этими частицами удовлетворяют «золотой» пропорции, то возможно образование дискообразных кластеров.

2. При использовании потенциала Кратцера для описания взаимодействия частиц в структуре кластера собственные значения энергии колебательно-вращательных движений молекул описываются уравнением Данхэма.

3. Выявлены новые алгоритмы в процессах формирования и распада дискообразных кластерных систем на основе эффекта Ефимова с привлечением теоремы Цекендорфа и правила «золотой» пропорции при делении кластеров. Предложенная модель позволяет, не прибегая к сложному решению уравнений в задаче трех тел, получить важные соотношения, следующие из строгих теорий.

Список литературы

1. Ефимов В. И. Слабосвязанные состояния трёх резонансно взаимодействующих частиц // Ядерная физика. 1970. Т. 12. С. 1080–1090.
2. Efimov V. Energy levels of three resonantly interacting particles // Nucl. Phys. A. 1973. Vol. 210. P. 157–188.
3. Naidon P., Endo S. Efimov physics: a review // Reports on Progress in Physics. 2017. Vol. 80, no. 5. P. 056001. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa50e8>.
4. Скорняков Г. В., Тер-Мартirosян К. А. Задача трех тел при короткодействующих силах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1956. Т. 31, вып. 5. С. 775–790.
5. Фаддеев Л. Д. Теория рассеяния для системы из трех частиц // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1960. Т. 39, вып. 5. С. 1459–1467.
6. Макаров К. А., Мележик В. В., Мотовилов А. К. Точечные взаимодействия в задаче трех квантовых частиц с внутренней структурой // Теоретическая и математическая физика. 1995. Т. 102, № 2. С. 258–282.
7. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / пер. с англ. В. Ф. Пастушенко; под ред. Ю. А. Чизмаджева. М.: Мир, 1979. 512 с.
8. Хакен Г. Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / пер. с англ. Ю. А. Данилова; под ред. [и с предисл.] Ю. Л. Климонтовича. М.: Мир, 1985. 419 с.

9. Пригожин И. Р. Введение в термодинамику необратимых процессов / пер. с англ. В. В. Михайлова; под ред. Н. С. Акулова. Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. 160 с.
10. Климонтович Ю. Л. Введение в физику открытых систем. М.: Янус-К, 2002. 284 с.
11. Манин Ю. И. Математика как метафора. М.: МЦНМО, 2010. 424 с.
12. Илюшин Г. Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
13. Исаева В. В. Самоорганизация биологических систем // Известия РАН. Серия Биологическая. 2012. № 2. С. 144–153.
14. Гончаров А. В. Процессы роста кластеров в кластерной плазме // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т. 6. URL: <https://chemphys.edu.ru/media/published/2008-01-25-001.pdf> (дата обращения: 13.03.2023).
15. Волынский А. Л., Баженов С. Л., Бакеев Н. Ф. Неустойчивость и самоорганизация в полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2002. Т. 44, № 12. С. 2352–2374.
16. Mark P., Taylor J., Lipson E. G. A site–site Born–Green–Yvon equation for hard sphere dimmers // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 518–527. <https://doi.org/10.1063/1.466966>.
17. Позднеев С. А. Многочастичная теория возникновения резонансного взаимодействия, приводящего к новому типу химической связи // Краткие сообщения по физике. ФИАН. 2003. № 5. С. 3–19.
18. Лакаев С. Н. О бесконечном числе трехчастичных связанных состояний системы трех квантовых решетчатых частиц // Теоретическая и математическая физика. 1991. Т. 89, № 1. С. 94–104.
19. Quantum field theory on toroidal topology: algebraic structure and applications / F. C. Khanna, A. P. C. Malbouisson, J. M. C. Malbouisson, A. E. Santana // Physics Reports. 2014. Vol. 539(3). P. 135–224. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.02.002>.
20. Wandering quantum dots (WQDs) in the structure of disordered condensed matter / G. A. Melnikov, V. V. Suchilkin, N. M. Ignatenko, P. A. Krasnykh // 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). Tomsk: IEEE, 2020. P. 998–1003. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241961>.
21. Determination of the bond length and binding energy of the helium dimer by diffraction from a transmission grating / R. E. Grisenti, W. Schollkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Kohler, M. Stoll // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85(11). P. 2284–2287. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.2284>.
22. Magic numbers of atoms in surface-supported planar clusters / Y.-P. Chiu, L.-W. Huang, C.-M. Wei, C.-S. Hang, T.-T. Tsong // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97(16). P. 165504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.165504>.
23. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters / W. D. Knight, Keith Clemenger, Walt A. de Heer, Winston A. Saunders, M. Y. Chou, Marvin L. Cohen // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52(24). P. 2141–2143. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2141>.
24. Mie G. Zur kinetischen theorie der einatomigen korper // Annalen der Physik. 1903. Vol. 316(8). P. 657–697. <https://doi.org/10.1002/andp.19033160802>.
25. Kratzer A. Die ultraroten rotationsspektren der halogenwasserstoffe // Zeitschrift für Physik. 1920. Vol. 3(5). P. 289–307. <https://doi.org/10.1007/BF01327754>.
26. Dunham J. L. The energy levels of a rotating vibrator // Phys. Rev. 1932. Vol. 41(6). P. 721–731. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>.

27. Мельников Г. А., Игнатенко Н. М., Громков А. С. Самоорганизация малых кластерных систем в рамках модели Ефимова // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2022. № 3. С. 5–18.

28. Характерные особенности низкочастотной области инфракрасных спектров и кластерная модель строения жидкостей / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, К. Н. Болдырев, О. А. Манжос, А. С. Громков // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131, вып. 3. С. 361–369.

29. Melnikov G. A. Clusters of Fibonacci in the structure of condensed medium // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 9-2(729). С. 207–210.

References

1. Efimov V. I. Slabosvyazannyye sostoyaniya trokh rezonansno vzaimodeystvuyushchikh chastits [Loosely coupled states of three resonantly interacting particles]. *Yadernaya fizika = Nuclear Physics*, 1970, vol. 12, pp. 1080–1090.

2. Efimov V. Energy levels of three resonantly interacting particles. *Nucl. Phys. A*, 1973, vol. 210, pp. 157–188.

3. Naidon P., Endo S. Efimov physics: a review. *Reports on Progress in Physics*, 2017, vol. 80, no. 5, pp. 056001. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa50e8>

4. Skorniyakov G. V., Ter-Martirosyan K. A. Zadacha trekh tel pri korotkodeystvuyushchikh silakh [The problem of three bodies with short-acting forces]. *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki = Journal of experimental and theoretical physics*, 1956, vol. 31, is. 5, pp. 775–790.

5. Faddeev L. D. Teoriya rasseyaniya dlya sistemy iz trekh chastits [Scattering theory for a system of three particles]. *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki = Journal of experimental and theoretical physics*, 1960, vol. 39, is. 5, pp. 1459–1467.

6. Makarov K. A., Melezhik V. V., Motovilov A. K. Tochechnyye vzaimodeystviya v zadache trekh kvantovykh chastits s vnutrenney strukturoy [Point interactions in the problem of three quantum particles with an internal structure]. *Teoreticheskaya i matematicheskaya fizika = Theoretical and mathematical physics*, 1995, vol. 102, no. 2, pp. 258–282.

7. Nikolis G., Prigozhin I. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh. Ot dissipativnykh struktur k uporyadochennosti cherez fluktuatsii [Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to orderliness through fluctuations]. Moscow, Mir Publ., 1979. 512 p.

8. Haken G. Sinergetika: iyerarkhii neustoychivostey v samoorganizuyushchikhsya sistemakh i ustroystvakh [Synergetics: hierarchies of instabilities in self-organizing systems and devices]. Moscow, Mir Publ., 1985. 419 p.

9. Prigozhin I. R. Vvedeniye v termodinamiku neobratimyykh protsessov [Introduction to the thermodynamics of irreversible processes]. Izhevsk, Regular and chaotic dynamics Publ., 2001. 160 p.

10. Klimontovich Yu. L. Vvedeniye v fiziku otkrytykh sistem [Introduction to the physics of open systems]. Moscow, Janus-K Publ., 2002. 284 p.

11. Manin Yu. I. Matematika kak metafora [Mathematics as a metaphor]. Moscow, MCCME Publ., 2010. 424 p.

12. Ilyushin G. D. Modelirovaniye protsessov samoorganizatsii v kristalloobrazuyushchikh sistemakh [Modeling of self-organization processes in crystal-forming systems]. Moscow, Editorial URSS Publ., 2003. 376 p.

13. Isaeva V. V. Samoorganizatsiya biologicheskikh sistem [Self-organization of biological systems]. *Izvestiya RAN. Seriya Biologicheskaya = Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Series Biological*, 2012, no. 2, pp. 144–153.
14. Goncharov A. V. Protsessy rosta klasterov v klasternoy plazme [Processes of cluster growth in cluster plasma]. *Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoy dinamike = Physico-chemical kinetics in gas dynamics*, 2008, vol. 6. Available at: <https://chemphys.edu.ru/media/published/2008-01-25-001.pdf> (accessed 03.13.2023).
15. Volynsky A. L., Bazhenov S. L., Bakeev N. F. Neustoychivost' i samoorganizatsiya v polimernykh sistemakh [Instability and self-organization in polymer systems]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya C = High-molecular compounds. Series C*, 2002, vol. 44, no. 12, pp. 2352–2374.
16. Mark P., Taylor J., Lipson E. G. A site–site Born–Green–Yvon equation for hard sphere dimmers. *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 100, pp. 518–527. <https://doi.org/10.1063/1.466966>
17. Pozdnev S. A. Mnogochastichnaya teoriya vznikhoveniya rezonansnogo vzaimodeystviya, privodyashchego k novomu tipu khimicheskoy svyazi [Multiparticle theory of the occurrence of resonant interaction leading to a new type of chemical bond]. *Kratkiye soobshcheniya po fizike. FIAN = Brief reports on physics. PhIAS*, 2003, no. 5, pp. 3–19.
18. Lakaev S. N. O beskonечnom chisle trekhchastichnykh svyazannykh sostoyaniy sistema trekh kvantovykh reshchatykh chastits [On the infinite number of three-particle bound states of a system of three quantum lattice particles]. *Teoreticheskaya i matematicheskaya fizika = Theoretical and mathematical physics*, 1991, vol. 89, no. 1, pp. 94–104.
19. Khanna F. C., Malbouisson A. P. C., Malbouisson J. M. C., Santana A. E. Quantum field theory on toroidal topology: algebraic structure and applications. *Physics Reports*, 2014, vol. 539 (3), pp. 135–224. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.02.002>
20. Melnikov G. A., Suchilkin V. V., Ignatenko N. M., Krasnykh P. A. Wandering quantum dots (WQDs) in the structure of disordered condensed matter. *2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*. Tomsk, IEEE, 2020, pp. 998–1003. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241961>
21. Grisenti R. E., Schollkopf W., Toennies J. P., Hegerfeldt G. C., Kohler T., Stoll M. Determination of the bond length and binding energy of the helium dimer by diffraction from a transmission grating. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 85 (11), pp. 2284–2287. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.2284>.
22. Chiu Y.-P., Huang L.-W., Wei C.-M., Hang C.-S., Tsong T.-T. Magic numbers of atoms in surface-supported planar clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97 (16), pp. 165504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.165504>
23. Knight W. D., Clemenger K., de Heer W. A., Saunders W. A., Chou M. Y., Cohen M. L. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 52 (24), pp. 2141–2143. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2141>
24. Mie G. [The kinetic theory of monatomic solids]. *Annals of Physics*, 1903, vol. 316 (8), pp. 657–697. (In Germany) <https://doi.org/10.1002/andp.19033160802>
25. Kratzer A. [The ultra-red rotational spectra of hydrogen halides]. *Journal of Physics*, 1920, vol. 3 (5), pp. 289–307. (In Germany) <https://doi.org/10.1007/BF01327754>
26. Dunham J. L. The energy levels of a rotating vibrator. *Phys. Rev.*, 1932, vol. 41 (6), pp. 721–731. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>
27. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Gromkov A. S. Samoorganizatsiya malyykh klasternykh sistem v ramkakh modeli Yefimova [Self-organization of small cluster systems within the framework of the Efimov model]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Tekhnika i Tekhnologii*, 2023, 13(2): 164–176.

riya: *Fizika. Matematika* = *Bulletin of the Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2022, no. 3, pp. 5–18.

28. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Boldyrev K. N., Manzhos O. A., Gromkov A. S. *Kharakternyye osobennosti nizkochastotnoy oblasti infrakrasnykh spektrov i klasternaya model' stroeniya zhidkostey* [Characteristic features of the low-frequency region of infrared spectra and a cluster model of the structure of liquids]. *Optika i spektroskopiya* = *Optics and spectroscopy*, 2023, vol. 131, is. 3, pp. 361–369.

29. Melnikov G. A. Clusters of Fibonacci in the structure of condensed medium. *Izvestiya vuzov. Fizika* = *Proceedings of Universities. Physics*, 2018, vol. 61, no. 9-2 (729), pp. 207–210.

Информация об авторах / Information about the Authors

Мельников Геннадий Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: melnikovga@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9017-6285

Gennady A. Melnikov, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: melnikovga@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9017-6285

Игнatenко 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

Ignatenko Nikolay M., Dr. of Sci. (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

Сучилкин Вадим Викторович, старший преподаватель кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: svadim07@rambler.ru

Vadim V. Suchilkin, Senior Lecturer of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: svadim07@rambler.ru

Громков Андрей Сергеевич, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: andrei_gromkov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6710-9949

Andrey S. Gromkov, Post-Graduate Student of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: andrei_gromkov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6710-9949

Инфракрасные сенсорные свойства многослойных нанокомпозитных пленок CuO/CNPs, полученных электрофоретическим синтезом

Ней Вин Аунг¹, М. А. Пугачевский¹ ✉, В. В. Филиппов², В. М. Емельянов¹

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

² Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семёнова-Тян-Шанского
ул. Ленина, д. 42, г. Липецк 398020, Российская Федерация

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Резюме

Цель. Получение и исследование сенсорных свойств многослойных нанокомпозитных электрофоретических пленок CuO/CNPs в инфракрасном диапазоне.

Методы. Исследование морфологии и размерного состава нанокомпозитных пленок CuO/CNPs с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии; установление химического состава с помощью рентгеновской дифрактометрии, исследование сенсорной чувствительности при инфракрасном облучении оптоволоконным лазерным источником с длиной волны $\lambda = 1064$ нм; изучение временных характеристик наведенной фотоэлектродвижущей силы с помощью оптоэлектрических измерений (ADC L-CARD E2010D), сопряженных с персональным компьютером.

Результаты. Методом электрофоретического синтеза на стеклянной подложке получены нанокомпозитные пленки CuO/CNPs толщиной от 0,1 до 1 мкм. Установлено, что нанокомпозитные пленки CuO/CNPs формируются за счет упорядоченного структурирования углеродных наночастиц вдоль направления электрического поля под действием электрофоретических сил. Одновременно за счет электролитического процесса на поверхности углеродных частиц образуется слой оксида меди с металлических электродов. Предельный размер углеродных частиц составил 50–70 нм в зависимости от параметров получения пленок. Разработана методика получения многослойных композитных пленок CuO/CNPs толщиной от одного до десяти слоев.

Установлено, что при облучении синтезированных десятислойных нанопленок инфракрасным излучением интенсивностью 75 мВт/см^2 величина фотогенерированной ЭДС достигает 122,5 мВ.

Заключение. Получены многослойные нанокомпозитные пленки CuO/CNPs с сенсорными свойствами в инфракрасном диапазоне. Установлено, что при увеличении толщины синтезированных пленок от одного до десяти слоев величина фото-ЭДС при ИК-облучении с интенсивностью 75 мВт/см^2 растет от 17 до 122,5 мВ.

Ключевые слова: оксид меди; углеродные наночастицы; многослойные нанокомпозитные пленки, электродвижущая сила.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (г/з № 0851–2020–0035) и при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

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

Для цитирования: Инфракрасные сенсорные свойства многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs, полученных электрофоретическим синтезом / Ней Вин Аунг, М. А. Пугачевский, В. В. Филиппов, В. М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 177–188. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-177-188>

Поступила в редакцию 22.03.2023

Подписана в печать 27.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Ir Sensory Properties of Multilayer Nanocomposite CuO/CNPs Films Produced by Electroporetic Synthesis

Nay Win Aung¹, Maxim A. Pugachevskii¹ ✉, Vladimir V. Filippov², Viktor M. Emelyanov¹

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

³ Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky
42 Lenina Str., Lipetsk 398020, Russian Federation

✉ e-mail: kuzko@mail.ru

Abstract

Purpose. Formation and studying the sensory properties of multilayer nanocomposite electrophoretic CuO/CNPs films in the infrared range.

Methods. Study of the morphology and size composition of CuO/CNPs nanocomposite films using atomic force microscopy and scanning electron microscopy; determination of the chemical composition using X-ray diffractometry, the study of sensory sensitivity under infrared irradiation with a fiber-optic laser source with a wavelength of $\lambda = 1064$ nm; study of the temporal characteristics of the induced photoelectromotive force using optoelectric measurements (ADC L-CARD E2010D) interfaced with a personal computer.

Results. Nanocomposite CuO/CNPs films 0.1 to 1 μm thick were obtained by electrophoretic synthesis on a glass substrate. It has been established that CuO/CNPs nanocomposite films are formed due to the ordered structuring of carbon nanoparticles along the direction of the electric field under the action of electrophoretic forces. At the same time, due to the electrolytic process, a layer of copper oxide from metal electrodes is formed on the surface of the carbon particles. The limiting size of carbon particles was 50–70 nm, depending on the parameters of film production. A technique has been developed for producing multilayer CuO/CNPs composite films with a thickness of one to ten layers. It has been established that when the synthesized ten-layer nanofilms are irradiated with infrared radiation with an intensity of 75 mW/cm^2 , the value of the photogenerated EMF reaches 122.5 mV.

Conclusion. Multilayer nanocomposite CuO/CNPs films with infrared sensor properties were obtained. It has been established that with an increase in the thickness of the synthesized films from one to ten layers, the photo-EMF under IR irradiation with an intensity of 75 mW/cm^2 increases from 17 to 122.5 mV.

Keywords: copper oxide; carbon nanoparticles; multilayer nanocomposite films; electromotive force.

Financing: The study was financially 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: Nay Win Aung, Pugachevskii M. A., Filippov V. V., Emelyanov V. M. Ir Sensory Properties of Multilayer Nanocomposite CuO/CNPs Films Produced by Electroporetic Synthesis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 177–188. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-177-188>

Received 22.03.2023

Accepted 27.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

В настоящее время инфракрасные (ИК) фотоприемники находят широкое применение в различных научно-технических областях, таких как микроэлектроника, приборы бытового и промышленного назначения, медицина, сельскохозяйственные технологии и др. В связи с возрастающими требованиями к сенсорам ИК-диапазона многие исследователи ведут поисковые работы с целью улучшения характеристик существующих ИК-фотодетекторов, создания новых ИК поглощающих материалов и нанокompозитных пленок для технологических приложений [1–3]. Полупроводниковые материалы с узкой шириной запрещенной зоны, такие как PbSe, PbS, InAs, GaSb, Mg₂Si, углеродные наноматериалы, тонкие пленки оксидов переходных металлов (CuO, TiO₂, ZnO) исследуются как потенциальные кандидаты для сенсоров инфракрасного излучения с хорошими эксплуатационными характеристиками [4–7]. Среди этих оксидов переходных металлов оксид меди CuO выделяется сочетанием высокого оптического поглощения, узкой шириной запрещенной зоны (1,5–2,1 эВ) и проводимостью *p*-типа, что позволяет изготавливать из него солнечные элементы и оптические датчики. Также в последнее время активно привлекают внимание тонкие пленки из углеродных наночастиц (CNPs) в связи с наличием у них отличительных свойств для оптоэлектронных и инфракрасных сенсоров [8–11].

Одним из перспективных способов структурирования наноматериалов может являться метод электрофоретического синтеза, в котором под действием элект-

трофоретических сил в электрическом поле происходит упорядочивание наноструктур вдоль векторов электрической напряженности. В региональном центре нанотехнологий ЮЗГУ разработана методика получения многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs методом электрофоретического синтеза [12]. Данные пленки могут иметь отличительные функциональные свойства, такие как, например, высокий коэффициент поглощения в широком спектральном оптическом диапазоне, включая инфракрасный диапазон. Формирование многослойных пленок толщиной до 1 мкм способно значительно увеличить коэффициент поглощения в области инфракрасного излучения и, как следствие, повысить фотоэлектрические сенсорные свойства. В данной работе детально исследуется получение многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs методом электрофоретического синтеза и характеристика их инфракрасных сенсорных свойств.

Материалы и методы

Многослойные нанокompозитные пленки CuO/CNPs получали электрофоретическим синтезом в постоянном электрическом поле. Были исследованы морфология, химический состав и ИК-сенсорные свойства многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs. Нанокompозитные пленки были изготовлены с межэлектродным расстоянием 1000 мкм. Электроды создавали методом лазерной гравировки (FMark-20 RL) на покрытой стеклянной подложке медной пластины (толщина 0,06 мм). Коллоидный раствор углеродных наночастиц (CNPs) был приготовлен из функционализированных одностенных

углеродных нанотрубок (ОУНТ TUBALL ТМ 0,2%, лигносульфонат-ванисперс А 1%, вода 98%, номер партии 19НО05.N1.003). Для этого 4 мкл смеси (из ОУНТ) растворяли в 10 мл дистиллированной воды и диспергировали 30 минут с помощью ультразвуковой ванны. Затем раствор центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 минут для получения раствора углеродных наночастиц с предельным размером до 70 нм [13].

Полученный раствор углеродных наночастиц наносился на стеклянную подложку с изготовленными капельным методом медными электродами. Затем к электродам прикладывалось постоянное электрическое поле напряженностью 17 кВ/м для проведения электрофоретического процесса в жидкой капле из раствора углеродных наночастиц. При электрофоретическом синтезе одновременно протекал ряд параллельных процессов: во-первых, под действием электрофоретических сил из углеродных наночастиц формировалась нанокompозитная пленка. Во-вторых, на углеродные наночастицы электролитически осаждались медные ионы с электродного материала. В течение процесса водная среда испарялась за счет выделения теплоты Джоуля – Ленца при протекании электрического тока, после чего на стеклянной подложке между электродами формировался нанокompозитный слой CuO/CNPs. Этот процесс повторялся 2 раза для создания двухслойного покрытия, 5 раз – для 5 слоев, 7 раз – для 7 слоев и 10 раз – для 10 слоев путем послойного синтеза многослойных пленок CuO/CNPs [14–18].

Многослойные нанокompозитные пленки CuO/CNPs были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (AIST-NT SmartSPM), сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6610), рентгеновского дифрактометра (GBC EMMa), волоконного лазера (FMark-20 RL) и

электрических измерений (ADC L-CARD E2010D).

Сенсорные свойства в ИК-диапазоне многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs были исследованы под действием излучения иттербиевого оптоволоконного лазера, активированного диодной накачкой IPG Photonics с опцией HighContrast (длина волны излучения 1,06 мкм). Величина электродвижущей силы (ЭДС) многослойных нанокompозитных пленок (1, 2, 5, 7 и 10 слоев) под действием ИК-облучения измерялась с помощью аналого-цифрового преобразователя. Морфология и размер частиц изучались с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена блок-схема установки, специально разработанной для получения и изучения сенсорных свойств многослойной нанокompозитной пленки CuO/CNPs. Установка включает в себя: стеклянную подложку с изготовленными на ней медными электродами; источник питания, подключенный к электродам для проведения синтеза многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs; ИК оптоволоконный лазер, работающий как в постоянном, так и в ключевом режиме для исследования сенсорных свойств; аналого-цифровой преобразователь, предназначенный для измерения фото-ЭДС, возникающей при инфракрасном облучении.

Многослойные нанокompозитные пленки CuO/CNPs были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (вставки к рис. 1). Согласно полученным данным толщина одного слоя пленки CuO/CNPs лежит в пределах 100 ± 20 нм, при этом средний количественный размер частиц составляет 50 нм.

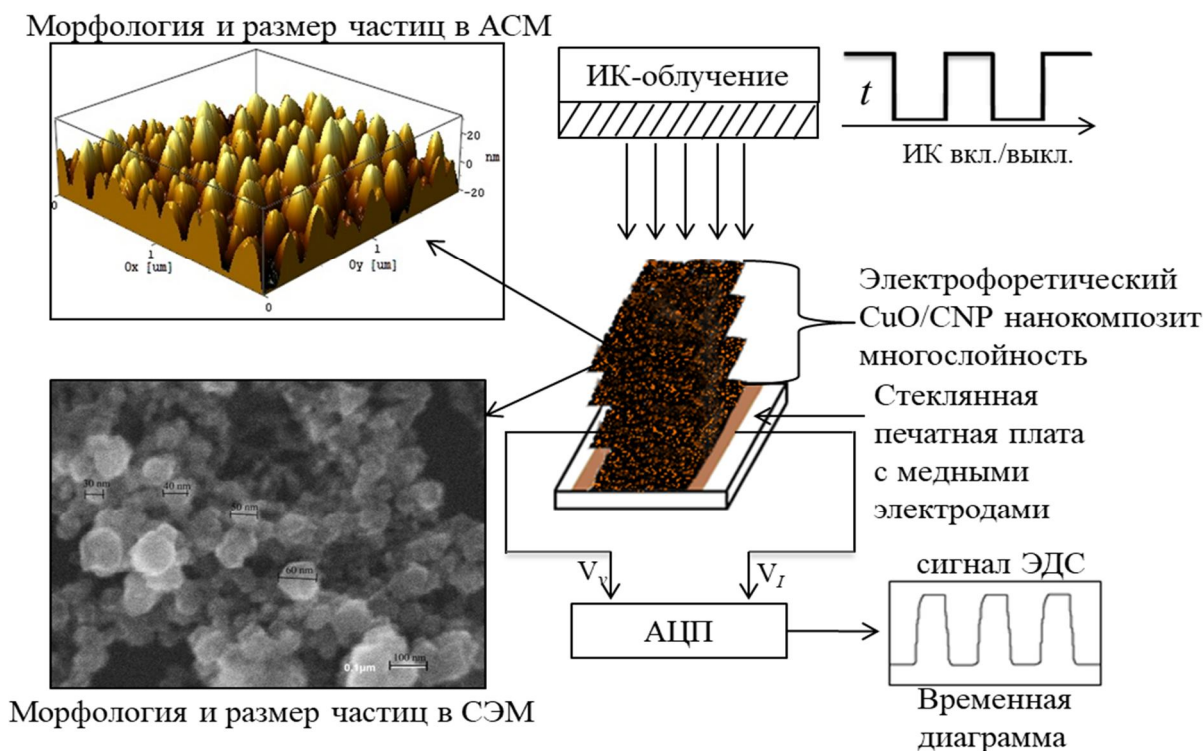


Рис. 1. Блок-схема исследования сенсорных свойств многослойных пленок наноккомпозита CuO/CNPs под действием ИК-облучения

Fig. 1. Block diagram for measuring the sensory properties of CuO/CNPs nanocomposite multilayer films under IR irradiation

На рисунке 2 представлена рентгеновская дифрактограмма (РФА) в диапазоне углов 2θ от 20 до 60° . Сравнение с литературными данными [19] показывает, что дифракционные максимумы от образцов соответствуют углеродным наночастицам (CNPs) и наноккомпозитным пленкам с углеродными наночастицами с медными включениями (CuO/CNPs). В спектрах РФА от углеродных наночастиц (CNPs) наблюдаются два основных брэгговских дифракционных максимума при $23,84^\circ$ и $44,64^\circ$, характерные для углеродных наночастиц. Для межплоскостных расстояний (002) с максимумом $2\theta = 23,84^\circ$ наблюдается большое содержание углеродной аморфной составляющей, а максимум (101) $2\theta = 44,64^\circ$ соответствует шестиугольной графитовой решетке [20–22]. На рентгенограмме наноккомпозитных структур CuO/CNPs после электрофоретического процесса помимо широкого пика $24,22^\circ$, соответствующего

углеродным наночастицам (CNPs), появляются пики, связанные с межплоскостными расстояниями оксида меди (II) (CuO) на $36,22^\circ$; $39,48^\circ$; $49,52^\circ$; $54,16^\circ$; $59,2^\circ$, которые соответствуют индексам (002), (200), (-202), (020), (202), и оксиду меди (I) (Cu₂O) $2\theta = 37,18^\circ$; $43,02^\circ$ с индексами (111), (200) соответственно [23–28].

По результатам РФА наноккомпозитных структур CuO/CNPs размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Дебая – Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos 2\theta'}$$

где k – постоянная Дебая – Шеррера; λ – длина волны рентгеновского луча ($1,54 \text{ \AA}$ для $\text{CuK}\alpha_1$); β – полная ширина на полувысоте (FWHM) пика; θ – угол Брэгга [29; 30]. Значения размеров кристаллитов CNPs и двух основных пиков наночастиц CuO приведены в таблице 1.

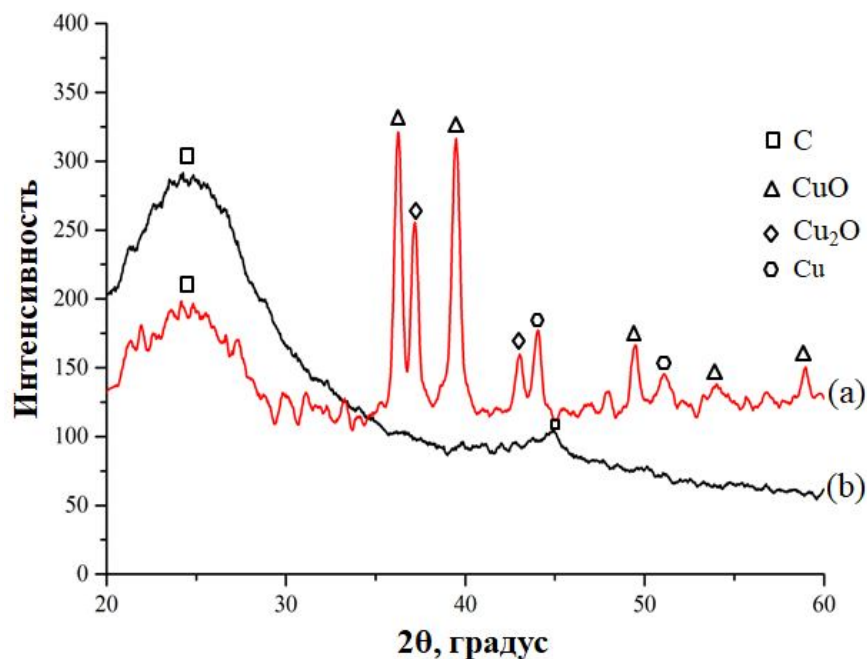


Рис. 2. Рентгенограмма CNPs – черная линия (а) и нанокompозитная пленка CuO/CNPs – красная линия (б)

Fig. 2. X-ray pattern of CNPs - black line (a) and CuO/CNPs nanocomposite film - red line (b)

Таблица 1. Средний размер кристаллитов, рассчитанный с использованием уравнения Дебая–Шеррера для структуры нанокompозита CNPs и CuO/CNPs

Table 1. Average crystallite size calculated using the Debye–Scherrer equation for the structure of a CNPs and CuO/CNPs nanocomposite

Тип	2θ, градус	Фаза	Размер кристаллитов, нм
CNPs	23,84	C(002)	2,22
	44,64	C(101)	3,82
CuO/CNPs нанокompозит	36,22	CuO(111)	24,6
	39,48	CuO(022)	23,1

На рисунке 3, а, б показаны зависимости электродвижущей силы (ЭДС) многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs, исследованные с помощью аналого-цифрового преобразователя (ADC L-CARD E2010D). Включение/выключение инфракрасного излучения многослойных нанокompозитных устройств задавали с помощью волоконного лазера, который выдавал с пятиминутным интервалом монохроматическое излучение с длиной волны 1064 нм. Временной фото-

отклик одно-, двух-, пяти-, семи- и десяти-слойных нанокompозитных устройств при интенсивности инфракрасного света 73 мВт/см^2 показан на рисунке 3, а.

Согласно фотоэлектрическим исследованиям, значения фотоЭДС при ИК-облучении 73 мВт/см^2 достигали значений 17, 30, 57,8, 89 и 122,5 мВ для одно-, двух-, пяти-, семи- и десяти-слойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs соответственно (рис. 3, б).

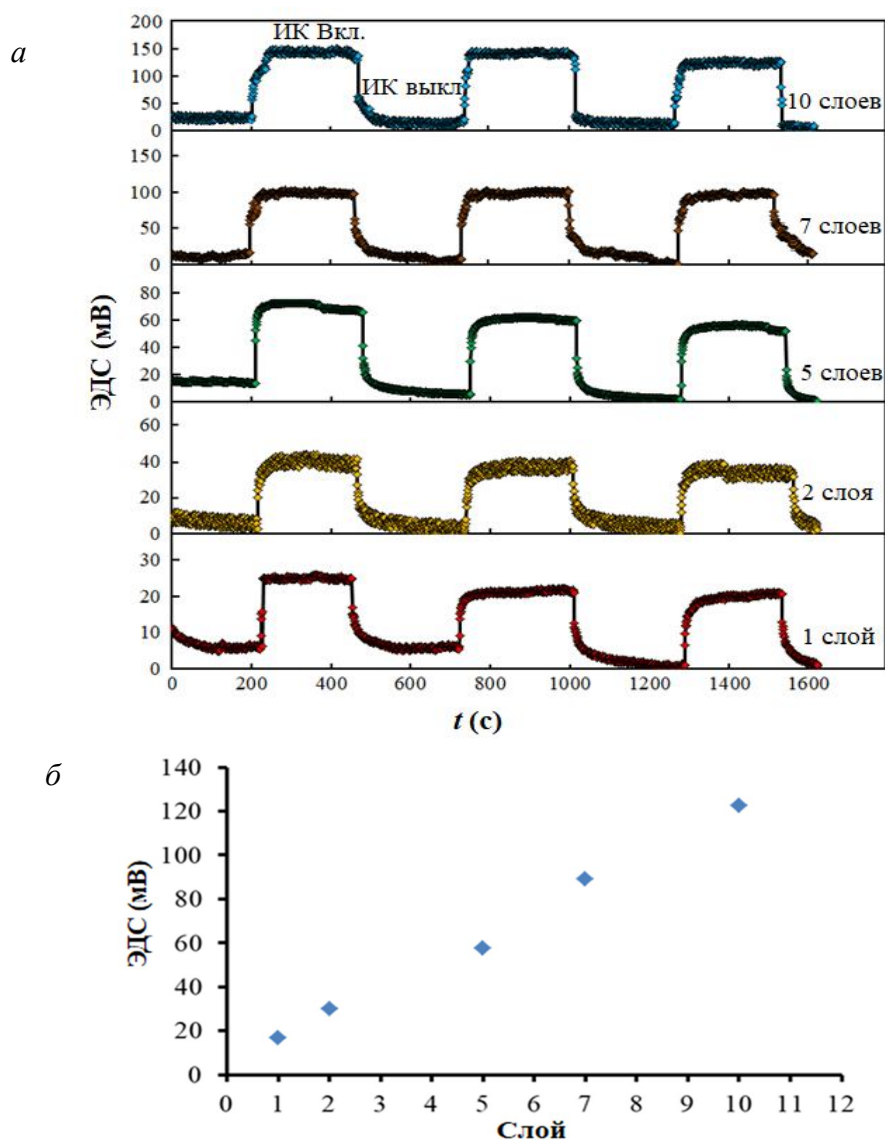


Рис. 3. Электродвижущая сила с временным фото-откликом (а); зависимость ЭДС (б) от многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs

Fig. 3. Electromotive force with temporal photo-response (a); dependence of EMF (b) on multilayers of CuO/CNPs nanocomposite films

Были исследованы также временные характеристики фотоотклика многослойных композитных пленок при включении и выключении инфракрасного облучения. Установлено, что время отклика включения и выключения для однослойной пленки составляют 3 и 8 с соответственно, в то время как для десятислойной пленки они составляли 10 и 14 с.

Согласно полученным данным можно констатировать, что многослойные нанопленки CuO/CNPs, полученные электро-

форетическим синтезом, обладают хорошими сенсорными свойствами в инфракрасном диапазоне. При этом наиболее высокое значение фото-ЭДС достигается при облучении многослойных пленок толщиной более 1 мкм (10 слоев).

Данные результаты можно объяснить следующим образом. При облучении происходит поглощение ИК-фотонов в композитной нанопленке CuO/CNPs, что сопровождается как повышением темпера-

туры пленки, так и фотогенерацией электрон-дырочных носителей заряда, в том числе посредством фононного взаимодействия. Генерированные носители заряда формируют наведенное фото-ЭДС, которое увеличивается с ростом интенсивности инфракрасного облучения. Кроме того, на межфазных границах оксида меди и углеродных наночастиц образуется большое количество структурных дефектов, служащие зарядовыми ловушками, которые могут значительно увеличивать время жизни фотогенерированных носителей заряда, препятствуя их обратной рекомбинации. С ростом количества слоев в многослойной композитной пленке до десяти ее толщина увеличивается на величину более 1 мкм и становится сравнимой с длиной волны инфракрасного излучения 1,06 мкм использованного ИК-источника. В этом случае значительно увеличивается коэффициент поглощения пленкой оптического излучения, с возможностью его многократного резонансного переотражения на границах раздела фаз пленка/стеклянная подложка и пленка/воздух. Этот эффект сопровождается значительным увеличением конверсии энергии оптического излучения в энергию фотогенерированной ЭДС, возникающей в синтезированной нанопленке CuO/CNPs. Таким образом, можно заключить, что синтезированные многослойные нанокompозитные пленки CuO/CNPs могут быть использо-

ваны при изготовлении высококачественных сенсоров инфракрасного излучения.

Выводы

1. Разработана методика получения многослойных композитных пленок CuO/CNPs толщиной от одного до десяти слоев. Методом электрофоретического синтеза получены многослойные нанокompозитные пленки CuO/CNPs суммарной толщиной от 0,1 до 1 мкм.

2. Установлено, что нанокompозитные пленки CuO/CNPs формируются за счет упорядоченного структурирования углеродных наночастиц вдоль направления электрического поля под действием электрофоретических сил. Одновременно за счет электролитического процесса на поверхности углеродных частиц образуется слой оксида меди с металлических электродов. Предельный размер частиц в композитной пленке составляет 50–70 нм в зависимости от параметров получения пленок.

Установлено, что многослойные нанокompозитные пленки CuO/CNPs характеризуются хорошими сенсорными свойствами в инфракрасном диапазоне. При облучении синтезированных нанопленок толщиной от одного до десяти слоев инфракрасным излучением интенсивностью 75 мВт/см² величина фотогенерированной ЭДС достигает значений от 17 до 122,5 мВ соответственно.

Список литературы

1. Flexible infrared detectors based on p-n junctions of multi-walled carbon nanotubes / Z. Huang, M. Gao, Z. Yan, T. Pan, F. Liao, Y. Lin // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8(18). P. 9592–9599.
2. CuO nanowire-based metal semiconductor metal infrared photodetector / M. Tetseo, P. Deb, S. Daimary, J. C. Dhar // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2021. Vol. 127, no. 5. P. 1–6.
3. Nanocomposites of carbon nanotube (CNTs)/CuO with high sensitivity to organic volatiles at room temperature / J. Zheng, Q. Zhang, X. He, M. Gao, X. Ma, G. Li // *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 36. P. 235–245.
4. Lyu X. Recent progress on infrared detectors: materials and applications // *Highlights in Science, Engineering and Technology*. 2022. Vol. 27. P. 191–200.

5. Chuang R. W., Huang Y. H., Tsai T. H. Germanium-Tin (GeSn) metal-semiconductor-Metal (MSM) // *Micromachines*. 2022. Vol. 13. P. 1733(1)–1733(16).
6. Advances in transition metal dichalcogenides-based flexible photodetectors / V. Pavelyev, P. Sharma, A. Rymzhina, P. Mishra, N. Tripathi // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. Vol. 33(32). P. 24397–24433.
7. Moumen A., Kumarage G. C. W., Comini E. P-Type metal oxide semiconductor thin films: synthesis and chemical sensor applications // *Sensors*. 2022. Vol. 22, no. 4. P. 1359(1)–1359(45).
8. Faisal A. D., Aljubouri A. A., Khalef W. K. Photodetector fabrication based on heterojunction of CuO/SnO₂/Si nanostructures // *Bulletin of Materials Science*. 2022. Vol. 45(2). P. 84–92.
9. Optical and microstructural characteristics of CuO thin films by sol gel process and introducing in non-enzymatic glucose biosensor applications / J. Lillo-Ramiro, J. M. Guerrero-Villalba, M. L. Mota-González [et al.] // *Optik*. 2021. Vol. 229. P. 166238(1)–166238(13).
10. Infrared absorption properties of carbon nanotube/nanodiamond based thin film coatings / V. J. Gokhale, O. A. Shenderova, G. E. McGuire, M. Rais-Zadeh // *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2014. Vol. 23(1). P. 191–196.
11. A simple infrared nanosensor array based on carbon nanoparticles / J. Dai, L. Yuan, Q. Zhong [et al.] // *Frontiers of Optoelectronics*. 2012. Vol. 5(3). P. 266–270.
12. Заявка на изобретение № 2023103450 Рос. Федерация. Заявл. 15.02.2023.
13. Nanocomposite films of CNPs/CuO structures by electrophoresis method / N. W. Aung, M. A. Pugachevskii, A. P. Kuzmenko, M. M. Than // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2064(1). P. 012105(1)–012105(6).
14. The investigation of the electromagnetic shielding effectiveness of multi-layered nanocomposite materials from reduced graphene oxide-doped P(AN-VAc) nanofiber mats/PP spunbond / İ. Tiyek, M. Yazıcı, M. H. Alma, Ş. Karataş // *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol. 53(11). P. 1541–1553.
15. Layer-by-Layer Assembly for Graphene-Based Multilayer Nanocomposites: Synthesis and Applications / T. Lee, S. H. Min, M. Gu [et al.] // *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27(11). P. 3785–3796.
16. Layer-by-layer assembled composites from multiwall carbon nanotubes with different morphologies / M. Olek, J. Ostrander, S. Jurga [et al.] // *Nano Letters*. 2004. Vol. 4(10). P. 1889–1895.
17. Transparent, flexible conducting hybrid multilayer thin films of multiwalled carbon nanotubes with graphenenanosheets / T. K. Hong, D. W. Lee, H. J. Choi, H. S. Shin, B. S. Kim // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4(7). P. 3861–3868.
18. Rivero P. J., Goicoechea J., Arregui F. J. Layer-by-layer nano-assembly: A powerful tool for optical fiber sensing applications // *Sensors (Switzerland)*. 2019. Vol. 19(3). P. 683–718.
19. Green systematic approach of carbon/CuO nano composites using aristolochia bracteolate by response surface methodology / S. M. Roopan, H. Sharma, G. Kumar, A. Mishra, V. A. Agrawal // *Journal of Cluster Science*. 2019. Vol. 30(5). P. 1177–1183.
20. Facile green synthesis of carbon nanoparticles using medicinally potent Pongamiapinnata shoots / B. S. N. Prasad, T. V. N. Padmesh, K. S. U. Suganya, K. Govindaraju, V. G. Kumar // *Journal of Environment and Biotechnology Research*. 2016. Vol. 3, no. 1. P. 12–16.
21. Hossain M. A. Synthesis of carbon nanoparticles from kerosene and their characterization by SEM/EDX, XRD and FTIR // *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. Vol. 1(2). P. 52–56.
22. A high precision length-based carbon nanotube ladder / Z. Borzooeian, M. E. Taslim, S. Rezvani, G. Borzooeian // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8(63). P. 36049–36055.

23. Chemical assembly of copper oxide and single walled carbon nanotubes for enhanced photocatalytic dye degradation under solar light irradiation / K. P. Sapkota, M. A. Islam, M. A. Hanif, J. Akter, J. R. Hahn // *Materials Proceedings*. 2021. Vol. 4(1). P. 1–5.
24. Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu₂O and Cu nanoparticles through a single-precursor route / X. Liu, B. Geng, Q. Du, J. Ma, X. Liu // *Materials Science and Engineering A*. 2007. Vol. 448. P. 7–14.
25. A green route for the cross-coupling of azide anions with aryl halides under both base and ligand-free conditions: Exceptional performance of a Cu₂O-CuO-Cu-C nanocomposite / M. Karimzadeh, K. Niknam, N. Manouchehri, D. Tarokh // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8(45). P. 25785–25793.
26. Biogenic-mediated synthesis of mesoporous Cu₂O/CuO nano-architectures of superior catalytic reductive towards nitroaromatics / M. S. Alhumaimess, A. A. Essawy, M. M. Kamel, I. H. Alsohaimi, H. M. A. Hassan // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10(4). P. 781–795.
27. Hyperbranched epoxy/MWCNT-CuO-nystatin nanocomposite as a high performance, biocompatible, antimicrobial material / S. Barua, P. Chattopadhyay, M. M. Phukan, B. K. Konwar, N. Karak // *Materials Research Express*. 2015. Vol. 1(4). P. 045402(1)–045402(26).
28. Studies on sensing properties and mechanism of CuO nanoparticles to H₂S gas / F. Peng, Y. Sun, W. Yu [et al.]. // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10(4). P. 774–788.
29. Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R. Modified scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD // *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2012. Vol. 02(03). P. 154–160.
30. Singh S., Goswami N. Dielectric study of pure CuO nanoparticles prepared through exploding wire technique // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. Vol. 34(3). P. 1–14.

References

1. Huang Z., Gao M., Yan Z., Pan T., Liao F., Lin Y. Flexible infrared detectors based on p-n junctions of multi-walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 2016, vol. 8(18), pp. 9592–9599.
2. Tetseo M., Deb P., Daimary S., Dhar J. C. CuO nanowire-based metal semiconductor metal infrared photodetector. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2021, vol. 127, no. 5, pp. 1–6.
3. Zheng J., Zhang Q., He X., Gao M., Ma X., Li G. Nanocomposites of carbon nanotube (CNTs)/CuO with high sensitivity to organic volatiles at room temperature. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 36, pp. 235–245.
4. Lyu X. Recent progress on infrared detectors: materials and applications. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 2022, vol. 27, pp. 191–200.
5. Chuang R. W., Huang Y. H., Tsai T.H. Germanium-Tin (GeSn) Metal-semiconductor-Metal (MSM). *Micromachines*, 2022, vol. 13, pp. 1733(1)–1733(16).
6. Pavelyev V., Sharma P., Rymzhina A., Mishra P., Tripathi N. Advances in transition metal dichalcogenides-based flexible photodetectors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, vol. 33(32), pp. 24397–24433.
7. Moumen A., Kumarage G. C. W., Comini E. P-Type metal oxide semiconductor thin films: synthesis and chemical sensor applications. *Sensors*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 1359(1)–1359(45).
8. Faisal A. D., Aljubouri A. A., Khalef W. K. Photodetector fabrication based on heterojunction of CuO/SnO₂/Si nanostructures. *Bulletin of Materials Science*, 2022, vol. 45(2), pp. 84–92.

9. Lillo-Ramiro J., Guerrero-Villalba J. M., Mota-González M. L., eds. Optical and microstructural characteristics of CuO thin films by sol gel process and introducing in non-enzymatic glucose biosensor applications. *Optik*, 2021, vol. 229, pp. 166238(1)–166238(13).
10. Gokhale V. J., Shenderova O. A., McGuire G. E., Rais-Zadeh M. Infrared absorption properties of carbon nanotube/nanodiamond based thin film coatings. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2014, vol. 23(1), pp. 191–196.
11. Dai J., Yuan L., Zhong Q., eds. A simple infrared nanosensor array based on carbon nanoparticles. *Frontiers of Optoelectronics*, 2012, vol. 5(3), pp. 266–270.
12. Application RF, no. 2023103450, 2023.
13. Aung N. W., Pugachevskii M. A., Kuzmenko A. P., Than M. M. Nanocomposite films of CNPs/CuO structures by electrophoresis method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2064(1), pp. 012105(1)–012105(6).
14. Tiyyek İ., Yazıcı M., Alma M. H., Karataş Ş. The investigation of the electromagnetic shielding effectiveness of multi-layered nanocomposite materials from reduced graphene oxide-doped P(AN-VAc) nanofiber mats/PP spunbond. *Journal of Composite Materials*, 2019, vol. 53(11), pp. 1541–1553.
15. Lee T., Min S. H., Gu M., eds. Layer-by-layer assembly for graphene-based multilayer nanocomposites: synthesis and applications. *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27(11), pp. 3785–3796.
16. Olek M., Ostrander J., Jurga S., eds. Layer-by-layer assembled composites from multi-wall carbon nanotubes with different morphologies. *Nano Letters*, 2004, vol. 4(10), pp. 1889–1895.
17. Hong T. K., Lee D. W., Choi H. J., Shin H. S., Kim B. S. Transparent, flexible conducting hybrid multilayer thin films of multiwalled carbon nanotubes with graphenenanosheets. *ACS Nano*, 2010, vol. 4(7), pp. 3861–3868.
18. Rivero P. J., Goicoechea J., Arregui F. J. Layer-by-layer nano-assembly: A powerful tool for optical fiber sensing applications. *Sensors*, Switzerland, 2019, vol. 19(3), pp. 683–718.
19. Roopan S. M., Sharma H., Kumar G., Mishra A., Agrawal V. A Green systematic approach of Carbon/CuO nano composites using aristolochia brac-teolate by response surface methodology. *Journal of Cluster Science*, 2019, vol. 30(5), pp. 1177–1183.
20. Prasad B. S. N., Padmesh T. V. N., Suganya K. S. U., Govindaraju K., Kumar V. G. Facile green synthesis of carbon nanoparticles using medicinally potent Pongamiapinnata shoots. *Journal of Environment and Biotechnology Research*, 2016, vol. 3, no. 1, pp. 12–16.
21. Hossain M. A. Synthesis of carbon nanoparticles from kerosene and their characterization by SEM/EDX, XRD and FTIR. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 1(2), pp. 52–56.
22. Borzooeian Z., Taslim M. E., Rezvani S., Borzooeian G. A high precision length-based carbon nanotube ladder. *RSC Advances*, 2018, vol. 8(63), pp. 36049–36055.
23. Sapkota K. P., Islam M. A., Hanif M. A., Akter J., Hahn J. R. Chemical assembly of copper oxide and single walled carbon nanotubes for enhanced photocatalytic dye degradation under solar light irradiation. *Materials proceedings*, 2021, vol. 4(1), pp. 1–5.
24. Liu X., Geng B., Du Q., Ma J., Liu X. Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu₂O and Cu nanoparticles through a single-precursor route. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 448, pp. 7–14.
25. Karimzadeh M., Niknam K., Manouchehri N., Tarokh D. A green route for the cross-coupling of azide anions with aryl halides under both base and ligand-free conditions: Exceptional performance of a Cu₂O-CuO-Cu-C nanocomposite. *RSC Advances*, 2018, vol. 8(45), pp. 25785–25793.

26. Alhumaimess M. S., Essawy A. A., Kamel M. M., Alsohaimi I. H., Hassan H. M. A. Biogenic-mediated synthesis of mesoporous Cu₂O/CuO nano-architectures of superior catalytic reductive towards nitroaromatics. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10(4), pp. 781–795.
27. Barua S., Chattopadhyay P., Phukan M. M., Konwar B. K., Karak N. Hyperbranched epoxy/MWCNT-CuO-nystatin nanocomposite as a high performance, biocompatible, antimicrobial material. *Materials Research Express*, 2015, vol. 1(4), pp. 045402(1)–045402(26).
28. Peng F., Sun Y., Yu W., eds. Studies on sensing properties and mechanism of CuO nanoparticles to H₂S gas. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10(4), pp. 774–788.
29. Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R. Modified scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012, vol. 02(03), pp. 154–160.
30. Singh S., Goswami N. Dielectric study of pure CuO nanoparticles prepared through exploding wire technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, vol. 34(3), pp. 1–14.

Информация об авторах / Information about the Authors

Ней Вин Аунг, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: naywinaungnano@gmail.com

Nay Win Aung, Post-Graduate Student of the Department of the of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: naywinaungnano@gmail.com

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, доцент, 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, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Director of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

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, Dr. of Sci. (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

Емельянов Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Viktor M. Yemelyanov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Scientific, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-189-200>

Механическое равновесие немагнитного тела, погружённого в цилиндрический контейнер с магнитной жидкостью, намагниченной внешним однородным магнитным полем

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 («ИМСС УрО РАН») ул. Ак. Королева, д. 1, г. Пермь 1614018, Российская Федерация

✉ e-mail: lesnichiy@icmm.ru

Резюме

Цель. Аналитическое и численное описание магнитогидродинамических сил, действующих на малое немагнитное сферическое тело в цилиндрическом контейнере с магнитной жидкостью (приближение магнитожидкостного дозатора и сепаратора), определяющих гидростатическое механическое равновесие в системе.

Методы. Численное исследование представляет собой решение магнитоэлектростатической задачи методом конечных элементов в пакете программ FEMM с использованием скриптового языка Lua. Система уравнений Максвелла решается стандартным методом в формулировке векторного потенциала. Аналитическое решение магнитоэлектростатической задачи получено методом зеркальных изображений с использованием упрощающего модельного представления о линейном законе намагничивания магнитной жидкости. Пондеромоторная сила, действующая на тело, погружённое в магнитную жидкость, вычисляется по формуле Розенцвейга и с помощью энергетического подхода.

Результаты. Получено уточнённое выражение для магнитной пондеромоторной силы, действующей на немагнитную сферу, погружённую в цилиндрический контейнер с намагниченной магнитной жидкостью. Выполнено прямое численное моделирование лабораторного эксперимента, позволяющего сравнить точность численного и аналитического решений с данными эксперимента. Несмотря на нарушение границ применимости аналитической теории, новое выражение правильно описывает немонокотонную координатную зависимость силы, при этом ошибка в определении экстремумов по координате не превышает 6%, а по абсолютной величине 26%. Приводится физическое обоснование для условия механического равновесия в исследуемой модельной системе.

Вывод. Конкуренция двух противоположно направленных магнитных сил приводит к тому, что у немагнитной сферы в цилиндрическом контейнере с намагниченной магнитной жидкостью существует одно неустойчивое положение механического равновесия в центре контейнера, благодаря чему тело прижимается к стенке, либо (дополнительно) два устойчивых положения равновесия, позволяющих телу левитировать вблизи стенки контейнера, не касаясь её.

Ключевые слова: магнитная жидкость; плавание тел; численное моделирование; пондеромоторная сила.

Финансирование: Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А20-120020690030-5.

Конфликт интересов: Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Иванов А. С. Механическое равновесие немагнитного тела, погружённого в цилиндрический контейнер с магнитной жидкостью, намагниченной внешним однородным магнитным полем // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 189–200. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-189-200>

Поступила в редакцию 21.03.2023

Подписана в печать 25.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Mechanical Equilibrium of a Nonmagnetic Body Immersed in a Cylindrical Container with a Magnetic Fluid Magnetized by an External Homogeneous Magnetic Field

Aleksey S. Ivanov¹ ✉

¹ Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, the affiliate of the Perm Federal Scientific Research Center
1 Academician Korolev Str., Perm 614018, Russian Federation

✉ e-mail: lesnichiy @icmm.ru

Abstract

Purpose. Analytical and numerical description of the magnetohydrodynamic forces acting on a small nonmagnetic spherical body in a cylindrical container with magnetic fluid (magnetofluid dispenser and separator approximation) that determine the hydrostatic mechanical equilibrium in the system.

Methods. The numerical study solves the magnetostatic problem by the finite element method in the FEMM program package using the Lua script language. The system of Maxwell's equations is solved by the standard method in the vector potential formulation. The analytical solution of the magnetostatic problem is obtained by the mirror image method using a simplifying model representation of the linear law of magnetization of a magnetic fluid. The ponderomotive force acting on a body immersed in a magnetic fluid is calculated using the Rosensweig formula and the energy approach.

Results. A refined expression for the magnetic ponderomotive force acting on a nonmagnetic sphere immersed in a cylindrical container with magnetized magnetic fluid is obtained. Direct numerical simulation of the laboratory experiment is performed, which allows us to compare the accuracy of the numerical and analytical solutions with the experimental data. Despite violating the limits of applicability of the analytical theory, the new expression correctly describes the nonmonotone coordinate dependence of the force, and the error in determining the coordinate extremums does not exceed 6 % and 26 % in absolute value. The physical justification for the condition of mechanical equilibrium in the model system under study is given.

Conclusion. The competition of two oppositely directed magnetic forces leads to the fact that a nonmagnetic sphere in a cylindrical container with magnetized magnetic fluid has one unstable mechanical equilibrium position in the center of the container, so that the body is pressed against the wall, or (additionally) two stable equilibrium positions that allow the body to levitate near the container wall without touching it.

Keywords: magnetic fluid; floating bodies; numerical simulation; ponderomotive force.

Funding: The work was carried out within the framework of the state budget topic No. AAAA-A20-120020690030-5.

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

For citation: Ivanov A. S. Mechanical Equilibrium of a Nonmagnetic Body Immersed in a Cylindrical Container with a Magnetic Fluid Magnetized by an External Homogeneous Magnetic Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 189–200. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-189-200>

Received 21.03.2023

Accepted 25.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Характерной особенностью новых материалов, использующихся для конструирования и создания новых машин, механизмов и устройств, является их ис-

кусственно созданный многофазный состав и структура, позволяющие объединить в одном материале полезные свойства всех исходных компонентов. Например, жидкокристаллические системы, легированные малыми примесями магнит-

ных наночастиц, позволяют наделить указанные материалы не только анизотропными электрооптическими, но также и магнитными свойствами. Наиболее перспективными являются дисперсии магнитных материалов в жидких или вязкоупругих матрицах, демонстрирующие одновременно как свойства текучести, вязкости или упругости, так и существенный магнитный отклик [1–3]. В целом именно магнитная манипуляция на сегодняшний день является наиболее эффективным способом и по этой причине наиболее удобным способом дистанционного управления материалами [2; 3]. Так, магнитное поле позволяет получить гораздо более широкие диапазоны сил и моментов сил, действующих на дисперсные частицы, чем акустические и электрические поля. Возможности магнитной манипуляции наиболее полным образом используются в магнитных жидкостях (МЖ) – коллоидных дисперсиях ферро- и ферритмагнитных материалов в немагнитных жидкостях-носителях [1], что позволило создать множество полезных технических устройств, использующих транспортные свойства МЖ: газовые и жидкостные дозаторы, сепараторы немагнитных материалов, микрофлюидные чипы [4–8].

Для понимания и конструирования магнитожидкостных устройств необходимо физическое описание сил, действующих на погруженные в МЖ тела. *Целью данной работы* является аналитическое и численное описание магнитогидродинамических сил, действующих на малое немагнитное сферическое тело в цилиндрическом контейнере с магнитной жидкостью (приближение магнитожидкостного дозатора и сепаратора), описывающих плавание тел в указанной системе. Для достижения этой цели формулируется тест-объект, записывается система уравнений и предлагается аналитическое и численное

решения, которые сравниваются с известными данными лабораторного эксперимента.

Материалы и методы

Опишем тест-объект – модельную систему, выбранную для исследования таким образом, чтобы максимально упростить решение поставленной задачи. С точки зрения техники и биомедицины наиболее интересной геометрией обладает задача с цилиндрической симметрией. Цилиндрический контейнер, заполненный МЖ, используется в основе большинства инерционных датчиков (акселерометров, датчиков угла наклона и т. д.), дозаторов и микрофлюидных чипов [4–8]. Основное биомедицинское применение МЖ связано с транспортом лекарств по кровеносным сосудам, отдельные участки которых также можно представить в виде цилиндрических контейнеров. Исходя из модельных соображений (МЖ-сепаратор, газовый дозатор), условимся исследовать приближение малого тела, когда характерный объём и линейные размеры тела, погружённого в МЖ, значительно меньше соответствующих параметров контейнера. Это приближение позволяет сформулировать сразу два упрощающих предположения. Во-первых, для малого тела несущественна его форма, поэтому уникальные особенности поверхности большинства гранулированных материалов (золотой песчинки, гранулы цветных и драгметаллов при переработке промышленных отходов, пузырьки газа или жидкости, и т. д.) в первом приближении можно не учитывать, взяв в качестве пробного тела самый изотропный объект – сферу.

Выбор внешнего поля также важен, причём следует обосновать как вид поля (однородное или неоднородное), так и его ориентацию по отношению к контейнеру

с МЖ. В нашем случае следует предпочесть постоянное однородное внешнее магнитное поле. Первая причина такого выбора объясняется тем, что конфигурации неоднородных полей значительно разнообразнее и сложнее, поэтому их использование приводит либо к неоправданному усложнению задачи, либо к изучению некоторого отдельно взятого частного случая, который не поддаётся обобщению. Вторая причина: наша задача состоит в исследовании конкретной системы, а не в изучении свойств внешнего воздействия. Третья причина: воздействие должно быть максимально простым и легко воспроизводимым в лабораторном эксперименте, численном моделировании и теоретическом анализе. Ориентация внешнего однородного магнитного поля также имеет значение, однако можно показать, что наибольший интерес представляет та компонента поля, которая направлена вдоль оси симметрии цилиндрического контейнера с МЖ, потому что именно такая их взаимная ориентация позволяет в полную меру воспользоваться симметрией задачи и продолжить ряд упрощений. В частности, такая геометрия задачи позволяет свести лабораторный эксперимент к 1D-измерениям, а численное и аналитическое исследование – к 2D-постановкам. Суммируя вышеперечисленные аргументы, опишем тест-объект как вертикальный цилиндрический контейнер высотой $2d$ и диаметром $D = 2R_2$, заполненный МЖ с известным законом намагничивания, помещённый во внешнее постоянное однородное магнитное поле H_0 , чьи силовые линии ориентированы вдоль вертикальной оси z , совпадающей с осью симметрии контейнера. Внутри контейнера помещается твёрдое немагнитное пробное тело – сфера радиусом R , перемещающаяся на нитевом подвесе вдоль оси z от дна до крышки контейнера (рис. 1).

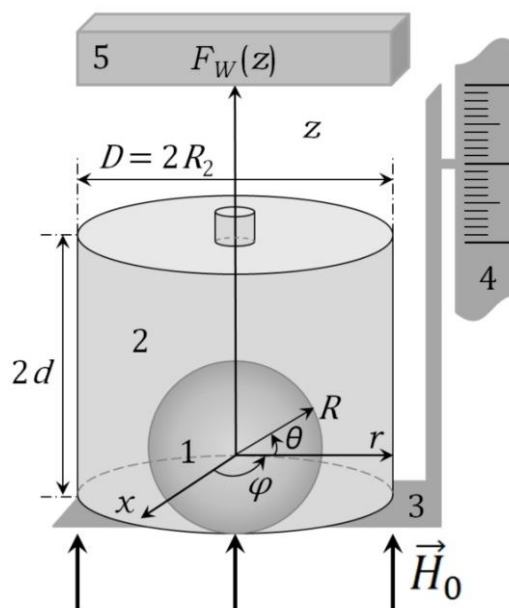


Рис. 1. Единый тест-объект для лабораторного, аналитического и численного исследования: 1 – немагнитная сфера; 2 – МЖ; 3 – горизонтальная платформа; 4 – катетометр; 5 – аналитические весы

Fig. 1. Common test object for experimental, analytical and numerical studies: 1 – nonmagnetic sphere; 2 – magnetic fluid; 3 – horizontal platform; 4 – cathetometer; 5 – analytical scales

Опишем силу F_b , действующую на пробное тело (немагнитную сферу), погружённое в МЖ. Выражение, записанное Розенцвейгом с помощью уравнения Бернулли для МЖ, имеет вид интеграла от двух компонент давления МЖ на поверхность тела S [9]:

$$\vec{F}_b = -\mu_0 \oint_S \left(\int_0^H M(H_i) dH_i \right) \vec{n} dS - \mu_0 \oint_S \frac{M_n^2}{2} \vec{n} dS = \vec{F}_V + \vec{F}_S, \quad (1)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная; $M(H)$ – материальное уравнение (кривая намагничивания) для МЖ; $\vec{n}$ – нормаль к поверхности тела S , $M_n = \vec{M} \cdot \vec{n}$ – нормальная компонента намагниченности МЖ.

Первый интеграл в (1) вычисляется от магнитогидродинамического давления, которое существует и измеримо в любой точке внутри МЖ подобно гидростатическому давлению обычной жидкости в поле силы тяжести. Аналогичное выражение в классической гидродинамике приводит к формуле для силы Архимеда, поэтому первую компоненту в (1) можно назвать объёмной F_V . Второй интеграл в (1) вычисляется от магнитного скачка давления, который возникает только на поверхности раздела сред и не зависит от её кривизны (как капиллярное давление), а определяется лишь нормальной компонентой намагниченности МЖ, поэтому вторую составляющую силы можно называть поверхностной F_S . Универсальное выражение (1), предложенное в 1960-х гг., подтверждено экспериментально и не вызывает сомнений, однако его непосредственное использование возможно только в численном моделировании. Выражение (1) очень сложно даже в простых случаях,

т. к. сила зависит от конфигурации магнитного поля и поверхности тела, поэтому качественный анализ и аналитическое решение задачи о плавании тел в МЖ имеет важный смысл.

Перед тем как представить аналитическое решение, качественно опишем баланс сил, действующих на немагнитную сферу в цилиндрическом контейнере с МЖ. В работах [10; 11] было показано, что на сферу вблизи стенки контейнера, разделяющей магнитную и немагнитную среды, действует сила отталкивания, которая стремится вытеснить немагнитное тело вглубь МЖ. Так, в случае сферического контейнера с МЖ сферическое тело будет выталкиваться в центр этого контейнера, где его положение равновесия устойчиво. Обозначим эту силу F_{m1} , она возвращает немагнитное тело в центр контейнера, т. е. в нижней части контейнера она направлена вверх (см. рис. 2, А), а если тело находится выше центральной плоскости сечения, то F_{m1} направлена вниз.

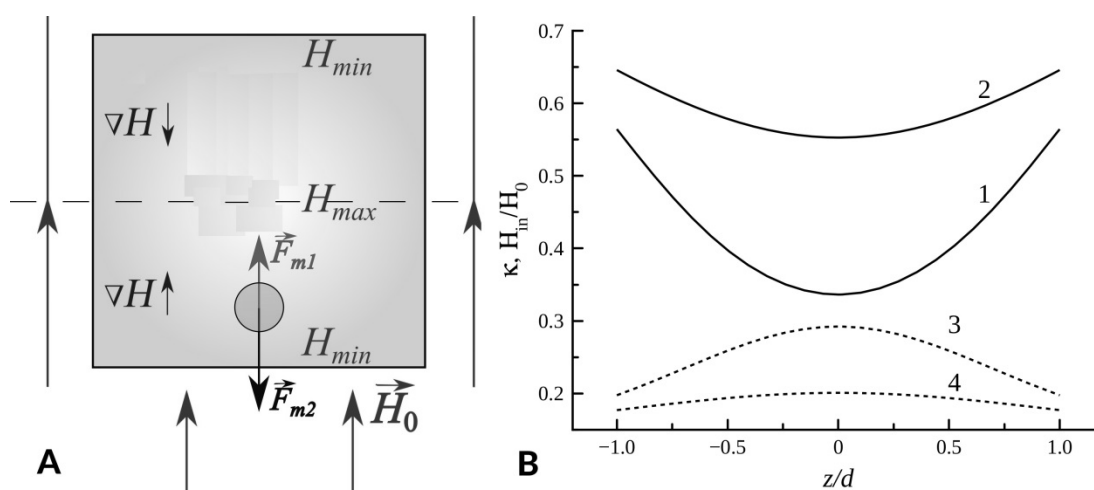


Рис. 2. Центральное сечение цилиндрического контейнера с МЖ (А) и погружённым немагнитным сферическим телом, на которое действуют две конкурирующие силы F_{m1} и F_{m2} . Внешнее поле H_0 однородно. Размагничивающий фактор κ (кривые 1, 2) и безразмерное поле (кривые 3, 4) для узкого (кривые 1, 3) и широкого (кривые 2, 4) контейнеров (В)

Fig. 2. The central cross section of a cylindrical container with magnetic fluid (А) and the nonmagnetic spherical body, floating due to the competition of F_{m1} and F_{m2} forces. The external field H_0 is uniform. Demagnetizing factor κ (curves 1, 2) and dimensionless field (curves 3, 4) for the narrow (curves 1, 3) and wide (curves 2, 4) containers, respectively (В)

Однако если контейнер не эллипсоидальный, то помимо этой возвращающей силы F_{m1} на тело действует вторая магнитная пондеромоторная сила F_{m2} , связанная с тем, что его размагничивающий фактор $\kappa(z)$ неоднороден и для коротких цилиндров ($d \leq R_2$) хорошо аппроксимируется параболической (см. рис. 2, В, кривые 1, 2) зависимостью [12]

$$\kappa(z) = 1 - \frac{d}{\sqrt{R_2^2 + d^2}} \left[1 - \frac{3dR_2^2 z^2}{2(R_2^2 + d^2)^2} \right], \quad (2)$$

поэтому поле внутри такого контейнера H_{in} является градиентным. Напряжённость поля максимальна в центре контейнера и минимальна у его крышки и дна (см. рис. 2, А; рис. 2, В, кривые 3, 4). Возникающая сила Кельвина вида $\mu_0 M \nabla H$ действует на МЖ, втягивая её в область с максимальной напряжённостью поля, т. е. в центр контейнера, что, в свою очередь, выталкивает немагнитное тело с силой F_{m2} . Возникает конкуренция двух противоположно направленных сил F_{m1} и F_{m2} . При этом сила F_{m1} минимальна в центре контейнера и возрастает ближе к крышке и дну контейнера, т. к. физическое объяснение этой силы сводится к взаимодействию (отталкиванию) немагнитного тела со своим зеркальным изображением. Выражение для F_{m1} можно получить, решив стандартную систему уравнений Максвелла:

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (3)$$

где $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ – вектор магнитной индукции, а в качестве закона намагничивания используется линейная зависимость $\vec{M} = \chi_e \vec{H}$, где $\chi_e = (\mu_e - 1)$ – магнитная восприимчивость МЖ считается постоянной для упрощения задачи. Магнитостатическая задача (3) была решена в [13] методом зеркальных

изображений и z -компонента этой силы имеет вид

$$\begin{aligned} (F_{m1})_z &= \text{Le}(\mu_e) \mu_0 R^2 H_0^2 \times \\ &\left[\left(\frac{R^4}{(d+z_0)^4} - \frac{R^4}{(d-z_0)^4} \right) + \right. \\ &\left. + 2\delta(\mu_e) \left(\frac{R^7}{(d+z_0)^7} - \frac{R^7}{(d-z_0)^7} \right) \right], \\ \text{Le}(\mu_e) &= \frac{3\pi(\mu_e - 1)^3}{2\mu_e(\mu_e + 1)(2\mu_e + 1)^2}, \\ \delta(\mu_e) &= \frac{(\mu_e - 1)^2}{4(\mu_e + 1)(2\mu_e + 1)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где z_0 – наикратчайшее расстояние от центра немагнитного тела до средней плоскости контейнера, обозначенной штриховой линией на рисунке 2, А.

Выражение для второй силы F_{m2} было получено в работе [14], а применимость и сравнительный анализ большого разнообразия выражений для этой силы выполнен ранее в [15] и z -компонента этой силы имеет вид

$$(F_{m2})_z = \mu_0 \frac{4\pi R^3 (1 - \mu_e) \mu_e}{(2\mu_e + 1)} H_{in} \nabla_z H_{in}. \quad (5)$$

Таким образом, конкуренция сил (4) и (5) определяет механическое равновесие плавающего немагнитного тела в цилиндрическом контейнере с намагниченной МЖ. При этом принципиально возможны две ситуации, когда превалирует одна либо другая сила. Обе ситуации изображены на рисунке 3.

При этом результат зависит в основном от геометрии контейнера. В «узком» контейнере ($R_2 \approx d$, случай рис. 3, А) размагничивающий фактор и магнитное поле внутри контейнера (см. рис. 2, В, кривые 1, 3) существенно неоднородны, поэтому сила $F_{m2} \propto \nabla H_{in}$ также велика, и поэтому у немагнитной сферы в данном случае нет ни одного устойчивого положения равновесия.

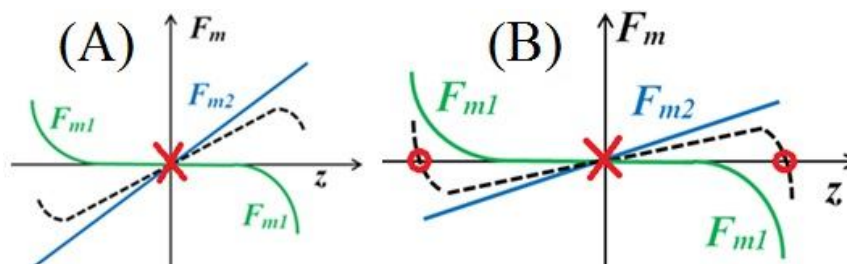


Рис. 3. Равнодействующая магнитная пондеромоторная сила $F_m = (F_{m1} + F_{m2})$ (обозначена штриховой чёрной линией, положение неустойчивого механического равновесия обозначены красным крестиком, а устойчивого – красными кружками). Случай А – 1 неустойчивое положение равновесия; В – дополнительно 2 устойчивых положения равновесия.

Fig. 3. Resulting magnetic ponderomotive force $F_m = (F_{m1} + F_{m2})$ (is marked with a black dashed line, unstable mechanical equilibrium positions are marked with a red cross, and stable ones - with red circles). Case (A) - 1 unstable equilibrium position, B - 2 additional stable equilibrium positions.

При первом же случайном возмущении тело нейтральной правучести (той же плотности, что и окружающая МЖ) будет вытолкнуто из центра контейнера либо вверх, либо вниз, где оно и прижмётся либо к крышке, либо ко дну. В широком контейнере, наоборот, размагничивающий фактор меняется незначительно и градиент поля также незначителен, в результате чего вблизи стенок контейнера сила $F_{m1} \geq F_{m2}$, и у немагнитной сферы появляются два положения устойчивого механического равновесия, в которых $F_{m1} = F_{m2}$ (см. рис. 3, В).

Проверка корректности аналитического выражения для результирующей силы F_m можно выполнить численно и экспериментально. Экспериментальное измерение силы, действующей на немагнитную сферу в тест-объекте на рисунке 1, было выполнено ранее в работе [13], а численное решение системы уравнений (3) можно выполнить для рассматриваемой системы в пакете программ FEMM.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим образец МЖ, заполняющий цилиндрический контейнер с соответствующими параметрами: $d = 11,8$ мм,

$R_2 = 13,3$ мм и немагнитную сферу радиусом $R = 3,79$ мм, погружённую в этот контейнер. Параметры взяты из эксперимента [13]. Материальное уравнение (кривая намагничивания) для МЖ возьмём по данным экспериментальных измерений аналогично [13]. Выполним численное моделирование рассматриваемой системы (см. рис. 1) для значения внешнего магнитного поля $H_0 = 10,1$ кА/м. Численное моделирование задачи в FEMM сводилось к решению системы уравнений (3) в формулировке векторного потенциала ($\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$) и вычисление силы по формуле (1) в зависимости от вертикальной координаты тела $F_b(z)$.

Схема расчётной области в программе FEMM показана на рисунке 4. Она включает в свой состав все элементы тест-объекта (см. рис. 1). Расчётная область ограничена вертикальной линией (ось симметрии 2D-задачи) и внешней полукруглой областью. На вертикальной границе области выполняется граничное условие симметрии (равенство нулю нормальных и непрерывность тангенциальных компонент векторных величин), а на полукруглой границе выполняется так называемое открытое условие [16], выражающее собой условие дипольного приближения [17]. Характерный размер вы-

числительной сетки z_m определялся исходя из сходимости решения при уменьшении z_m и соображений вычислительных и временных ресурсов. С этой же целью (экономии времени) в лабораторном

эксперименте измерения производились не по всей высоте контейнера, а только в нижней его части, т. к. вторая половина измерений была симметричной относительно начала координат.

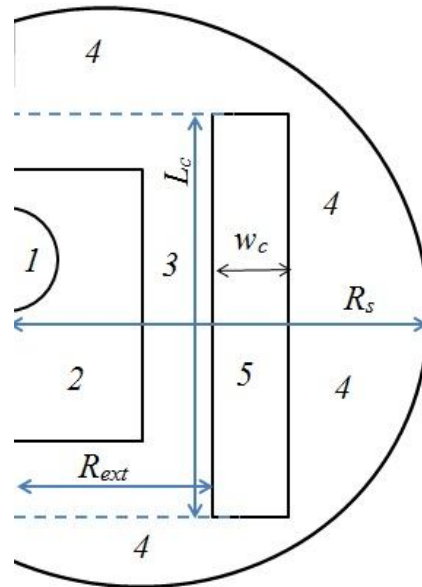


Рис. 4. Схема расчётной сетки в FEMM: 1 – немагнитная сфера ($z_m = 0,03$ мм); 2 – МЖ ($z_m = 0,03$ мм); 3 – воздух внутри соленоида ($R_{ext} = 45$ мм, $L_c = 180$ мм, $z_m = 0,05$ мм); 4 – воздух снаружи соленоида ($R_s = 700$ мм, $z_m = 1,0$ мм); 5 – соленоид ($w_c = 45$ мм, $z_m = 0,2$ мм)

Fig. 4. Mesh scheme in FEMM: 1 - non-magnetic sphere ($z_m = 0,03$ mm); 2 - magnetic fluid ($z_m = 0,03$ mm), 3 - air inside solenoid ($R_{ext} = 45$ mm, $L_c = 180$ mm, $z_m = 0,05$ mm); 4 - air outside solenoid ($R_s = 700$ mm, $z_m = 1,0$ mm), 5 - solenoid ($w_c = 45$ mm, $z_m = 0,2$ mm)

Результат аналитических вычислений и прямого численного моделирования лабораторного эксперимента представлен на рисунке 5. Как видно из графика, приведенного на рисунке 5, А, прямое численное моделирование по формуле (1) идеально совпадает с результатами лабораторных измерений. Новое аналитическое выражение удовлетворительно справляется с поставленной задачей, даже несмотря на то, что реальная МЖ в эксперименте и моделировании демонстрирует сильно нелинейную зависимость намагниченности от напряжённости приложенного поля, в то время как аналитическая теория предполагает $\chi_e = \text{const}$. График, приведенный на рисунке 5, В, показывает, насколько несправедливо это предположение. В

частности, для использованного значения $H_0 = 10,1$ кА/м напряжённость поля внутри МЖ не превышает 5 кА/м, при этом реальная восприимчивость χ_e варьируется в широком диапазоне, и для аналитического выражения было взято характерное среднее значение 6,2, по которому и была рассчитана кривая 1 на рисунке 5, А. Однако даже несмотря на столь явное нарушение границ применимости линейной аналитической теории, она правильно предсказывает немонотонный характер зависимости $F(z)$, при этом ошибка в определении экстремумов по координате не превышает 6%, а по абсолютной величине 26%. Более того, в средней части (около 1/3 графика $F(z)$) наблюдается не только качественное, но и количественное совпадение с данными эксперимента.

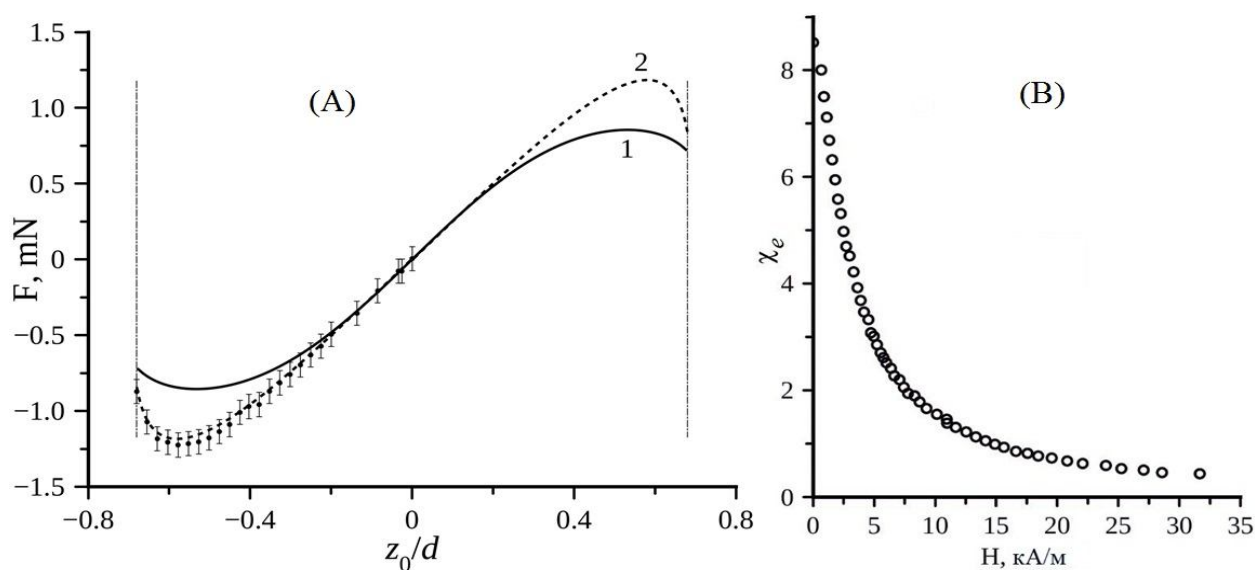


Рис. 5. Пондеромоторная сила, действующая на немагнитную сферу в узком контейнере с МЖ (А) (точки – лабораторный эксперимент): 1 – аналитическое выражение (сумма (4) и (5)); 2 – численное моделирование в FEMM. Экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости от напряжённости магнитного поля внутри МЖ (В)

Fig. 5. Ponderomotive force acting on a nonmagnetic sphere in a narrow container with MF (A) (Dots - laboratory experiment): 1 - analytical expression (4) plus (5), 2 - numerical simulation. Experimental dependence of magnetic susceptibility on the magnetic field strength inside the MF (B)

Интересно отметить, что немонотонная зависимость пондеромоторной силы $F(z)$ впервые предсказывалась в работе, посвящённой численному моделированию [18], в которой не было представлено ни физического объяснения этому явлению, ни аналитического выражения, описывающего $F(z)$. Позднее в [19; 20] экспериментально и численно было показано, что существование положений равновесия в тест-объекте (см. рис. 1) зависит не только от геометрии контейнера, но и от величины внешнего поля (точнее – от нелинейности закона намагничивания МЖ). Аналитическое выражение, корректно описывающее $F(z)$, было получено после работы [15], и сравнение с предыдущими результатами в представленной работе подтверждает этот вывод.

Выводы

В работе описываются магнитогидродинамические силы, действующие на не-

магнитное тело, погружённое в намагниченную магнитную жидкость. Подробно описывается конкуренция двух противоположно направленных магнитных сил, которая приводит к тому, что у немагнитной сферы в цилиндрическом контейнере с намагниченной магнитной жидкостью существует одно неустойчивое положение механического равновесия в центре контейнера, благодаря чему тело прижимается к стенке либо (дополнительно) два устойчивых положения равновесия, позволяющих телу левитировать вблизи стенки контейнера, не касаясь её. Предложено скорректированное аналитическое выражение для результирующей магнитной пондеромоторной силы, которое правильно предсказывает её немонотонный характер, при этом ошибка в определении экстремумов по координате не превышает 6%, а по абсолютной величине 26%. Полученные результаты могут быть использованы для количественных оценок при про-

ектировании (в первом приближении) технических устройств, использующих маг-

нитную жидкость в качестве транспортной среды (МЖ-сепараторы, дозаторы, гидродинамические чипы и т. д.).

Список литературы

1. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости // Успехи физических наук. 1974. Т. 112, вып. 3. С. 435–458. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0112.197403b.0427>.
2. Actuating soft matter with magnetic torque / R. M. Erb, J. Martin, R. Soheillan, C. Pan, J. R. Barber // *Advanced functional materials*. 2016. Vol. 26, no. 22. P. 3859–3880.
3. Menzel A. Tuned, driven, and active soft matter // *Physics Reports*. 2015. Vol. 554. P. 1–45.
4. Dynamics of nonmagnetic inclusions in a microchannel with a magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field / E. Sokolova, A. Vasilyeva, D. Kalyuzhnaya, P. Ryapolov // *AIP Advances*. 2022. Vol. 12, no. 3. P. 035333.
5. Kazakov Y. B., Filippov V. A. Calculation of the performance of the electromagnetic magnetic fluid separator non-magnetic materials // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 950. P. 012003-8.
6. Поведение газовых включений в магнитной жидкости в микроканалах различной формы под действием неоднородного магнитного поля / П. А. Ряполов, Е. А. Соколов, Е. В. Шельдешова, Д. А. Калюжная, А. О. Васильева // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2023. Т. 87, № 3. С. 343–347. <https://doi.org/10.31857/S0367676522700600>.
7. Динамика активных пузырьков в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле / Е. А. Соколов, Д. А. Калюжная, А. Г. Рекс, В. И. Каленчук, Г. А. Жуков, Р. Е. Политов, П. А. Ряполов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2023. Т. 13, № 1. С. 102–119. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-102-119>.
8. Микрофлюидные устройства со встроенными управляемыми источниками магнитного поля / Е. А. Соколов, Д. А. Калюжная, А. О. Васильева, П. А. Ряполов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2022. Т. 12, № 1. С. 118–130. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-118-130>.
9. Rosensweig R. E. Buoyancy and stable levitation of a magnetic body immersed in a magnetizable fluid // *Nature*. 1966. Vol. 210. P. 613–614.
10. Kvitantsev A. S., Naletova V. A., Turkov V. A. Levitation of magnets and paramagnetic bodies in vessels filled with magnetic fluid // *Fluid Dynamics*. 2002. Vol. 37. P. 361–368.
11. Квитанцев А. С., Налетова В. А., Турков В. А. Левитация магнитов и тел из магнитомягких материалов в сосудах, заполненных магнитной жидкостью // *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 2002. № 3. С. 12–20.
12. Pshenichnikov A. F. Magnetic field in the vicinity of a single magnetic // *Magnetohydrodynamics*. 1993. Vol. 29, no. 1. P. 33–36.
13. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F., Khokhryakova C. A. Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive approach // *Physics of Fluids*. 2020. Vol. 32, no. 11. P. 112007-11.
14. Pohl H. A. Some effects of nonuniform fields on dielectrics // *Journal of Applied Physics*. 1958. Vol. 29, no. 8. P. 1182–1188.
15. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Magnetostatic buoyancy force acting on a non-magnetic sphere immersed in a ferrofluid magnetized by a gradient field // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2023. Vol. 565. P. 170294-8.

16. Meeker D. Improved open boundary conditions for magnetic finite elements // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2013. Vol. 49, no. 10. P. 5243–5247.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
18. Chukhrov A. Y. Magnetohydrodynamics levitation of bodies magnetized by an external field within a magnetic fluid // *Magnetohydrodynamics*. 1990. Vol. 26, no. 3. P. 392–395.
19. Ivanov A. S., Khokhryakova C. A. Non-magnetic solid body in ferrofluid containers: wall effects // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1945, no. 1. P. 012011-6.
20. Floating of dia-, para-, and superparamagnetic bodies in magnetic fluids: Analysis of wall effects in the framework of inductive approach / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov, C. Khokhryakova, S. A. Somov, M. A. Koskov // *Physics of Fluids*. 2021. Vol. 33, no. 11. P. 112001-10.

References

1. Shliomis M. I. Magnitnye zhidkosti [Magnetic fluids]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*, 1974, vol. 17, pp. 435-458. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0112.197403b.0427>
2. Erb R. M., Vartin J., Soheillan R., Pan C., Barber J. R. Actuating soft matter with magnetic torque. *Advanced functional materials*, 2016, vol. 26, no. 22, pp. 3859–3880.
3. Menzel A. Tuned, driven, and active soft matter. *Physics Reports*, 2015, vol. 554, pp. 1–45.
4. Sokolova E., Vasilyeva A., Kalyuzhnaya D., Ryapolov P. Dynamics of nonmagnetic inclusions in a microchannel with a magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field. *AIP Advances*, 2022, vol. 12, no. 3, P. 035333.
5. Kazakov Y. B., Filippov V. A. Calculation of the performance of the electromagnetic magnetic fluid separator non-magnetic materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 950, pp. 012003-8.
6. Ryapolov P. A., Sokolov E. A., Sheldeshova E. V., Kalyuzhnaya D. A., Vasilyeva A. O. Povedenie gazovykh vkluychenii v magnitnoi zhidkosti v mikrokanalakh razlichnoi formy pod deistviem neodnorodnogo magnitnogo polya [Behavior of gas inclusions in magnetic fluid in microchannels of different shapes under the action of inhomogeneous magnetic field]. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya = Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Physical Series*, 2023, vol. 87, no. 3, pp. 343–347. <https://doi.org/10.31857/S0367676522700600>
7. Sokolov E. A., Kalyuzhnaya D. A., Reks A. G., Kalenchuk V. I., Zhukov G. A., Polotov R. E., Ryapolov P. A. Dinamika aktivnykh puzyr'kov v magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom magnitnom pole [Dynamics of Active Bubbles in a Magnetic Fluid in an Inhomogeneous Magnetic Field]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2023, vol. 13(1), pp. 102–119. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-102-119>
8. Sokolov E. A., Kalyuzhnaya D. A., Vasilyeva A. O., Ryapolov P. A. Mikroflyuidnye ustroystva so vstroennymi upravlyaemymi istochnikami magnitnogo polya [Microfluidic devices with integrated controlled magnetic field sources]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2022, vol. 12(1), pp. 118–130. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-118-130>
9. Rosensweig R. E. Buoyancy and stable levitation of a magnetic body immersed in a magnetizable fluid. *Nature*, 1966, vol. 210, pp. 613–614.

10. Kvitantsev A. S., Naletova V. A., Turkov V. A. Levitation of magnets and paramagnetic bodies in vessels filled with magnetic fluid. *Fluid Dynamics*, 2002, vol. 37, pp. 361–368.
11. Kvitantsev A. S., Naletova V. A., Turkov V. A. *Levitatsiya magnitov i tel iz magnitomyagkikh materialov v sosudakh, zapolnennykh magnitnoi zhidkost'yu* [Levitation of magnets and paramagnetic bodies in vessels filled with magnetic fluid]. *Izvestiya RAN. Mekhanika zhidkosti i gaza = Fluid Dynamics*, 2002, vol. 37, pp. 361–368.
12. Pshenichnikov A. F. Magnetic field in the vicinity of a single magnetic. *Magnetohydrodynamics*, 1993, vol. 29, no. 1, pp. 33–36.
13. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F., Khokhryakova C. A. Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive. *Physics of Fluids*, 2020, vol. 32, no. 11, pp. 112007–11.
14. Pohl H. A. Some effects of nonuniform fields on dielectrics. *Journal of Applied Physics*, 1958, vol. 29, no. 8, pp. 1182–1188.
15. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Magnetostatic buoyancy force acting on a non-magnetic sphere immersed in a ferrofluid magnetized by a gradient. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2023, vol. 565, pp. 170294–8.
16. Meeker D. Improved open boundary conditions for magnetic finite elements. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2013, vol. 49, no. 10, pp. 5243–5247.
17. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Elektrodinamika sploshnykh sred* [Electrodynamics of continuous media]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 620 p.
18. Chukhrov A. Y. Magnetohydrodynamics levitation of bodies magnetized by an external field within a magnetic fluid. *Magnetohydrodynamics*, 1990, vol. 26, no. 3, pp. 392–395.
19. Ivanov, A. S., Khokhryakova C. A. Non-magnetic solid body in ferrofluid containers: wall effects. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1945, no. 1, pp. 012011–6.
20. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F., Khokhryakova C., Somov S. A., Koskov M. A. Floating of dia-, para-, and superparamagnetic bodies in magnetic fluids: Analysis of wall effects in the framework of inductive approach. *Physics of Fluids*, 2021. Vol. 33, no. 11. P. 112001–10.

Информация об авторе / Information about the Author

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

Aleksey S. Ivanov, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the laboratory "Dynamics of Dispersed Systems", Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, the affiliate of the Perm Federal Scientific Research Center, Perm, Russian Federation, e-mail: lesnichiy@icmm.ru, ORCID: 0000-0003-1743-3526

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-201-221>

Структура и свойства тонких магнетронных пленок арсенида кадмия на различных подложках

А. В. Кочура¹ ✉, Зо Хтет Аунг¹, В. С. Захвалинский², Е. А. Пилюк²,
Е. П. Кочура¹, А. Ю. Риль³, В. М. Емельянов¹

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

² Белгородский государственный университет
ул. Победы, д. 85, г. Белгород 308015, Российская Федерация

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук
Ленинский проспект, д. 31, г. Москва 119991, Российская Федерация

✉ e-mail: akochura@gmail.com

Резюме

Цель исследования. Получение магнетронных пленок арсенида кадмия на различных подложках и изучение их структуры, состава, оптических и электрических свойств.

Методы. Напыление тонких пленок арсенида кадмия осуществлялось методом не реактивного высокочастотного магнетронного напыления в атмосфере аргона. Структура и состав пленок исследовались с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, малоугловой рентгеновской дифрактометрии. Оптические исследования выполнялись с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Приведены результаты исследования электрических свойств тонких пленок арсенида кадмия.

Результаты. На подложках из кремния, сапфира и титаната стронция получены тонкие пленки дираковского полуметалла – арсенида кадмия с толщиной около 40 нм. Исследование их структуры и состава показало существенное влияние следующего за напылением отжига в атмосфере аргона на кристалличность пленки. После отжига независимо от кристаллической структуры подложки частичное ориентирование пленки с осью текстуры (112). Наиболее близкие к стехиометрическому составу пленки получены при напылении с последующим отжигом на ориентированную подложку из титаната стронция, а к кристаллической структуре монокристаллов арсенида кадмия пленки на подложке из сапфира. Отжиг также приводит к сглаживанию поверхности пленки, уменьшению дефектов структуры и переходу фрактальной размерности ее топологии к двумерной от близкой к трехмерной непосредственно после напыления. Оптические свойства после отжига также изменяются, что свидетельствует об их переходе от поликристаллического (аморфного) состояния к монокристаллическому (текстурированному).

Заключение. Выполненные различными методами экспериментальные исследования структуры и свойств позволили установить, что контролируемым отжигом можно получать монокристаллические или текстурированные пленки арсенида кадмия, пригодные для исследования проявления топологических свойств.

Ключевые слова: магнетронное напыление; тонкие пленки; арсенид кадмия; текстурирование; дираковский полуметалл.

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).

© Кочура А. В., Зо Хтет Аунг, Захвалинский В. С., Пилюк Е. А., Кочура Е. П., Риль А. Ю.,
Емельянов В. М., 2023

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(2): 201–221

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

Для цитирования: Структура и свойства тонких магнетронных пленок арсенида кадмия на различных подложках / А. В. Кочура, Зо Хтет Аунг, В. С. Захвалинский, Е. А. Пилук, Е. П. Кочура, А. Ю. Риль, В. М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 201–221. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-201-221>

Поступила в редакцию 28.03.2023

Подписана в печать 27.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Structure and Properties of Thin Magnetron Films of Cadmium Arsenide on Various Substrates

Aleksey V. Kochura¹ ✉, Zaw Htet Aung¹, Vasilii S. Zakhvalinsky²,
Evgeny A. Pilyuk², Evgenya P. Kochura¹, Aleksey Yu. Ril³, Viktor M. Emelyanov¹

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

² Belgorod State National Research University
Pobeda Str. 85, Belgorod 308015, Russian Federation

³ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences
31 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation

✉ e-mail: akochura@gmail.com

Abstract

Purpose of the study. Synthesis of cadmium arsenide magnetron films on various substrates and study of their structure, composition, optical and electrical properties.

Methods. The deposition of thin films of cadmium arsenide was carried out by the method of non-reactive high-frequency magnetron sputtering in an argon atmosphere. The structure and composition of the films were studied using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive analysis, and small-angle X-ray diffractometry. Optical studies were performed using Raman spectroscopy. The results of a study of the electrical properties of thin films of cadmium arsenide are presented.

Results. On silicon, sapphire, and strontium titanate substrates, thin films of the Dirac semimetal, cadmium arsenide, were obtained with a thickness of about 40 nm. A study of their structure and composition showed a significant effect of annealing in an argon atmosphere following deposition on the crystallinity of the film. After annealing, regardless of the crystal structure of the substrate, partial orientation of the film with the (112) texture axis. The films closest to the stoichiometric composition were obtained by deposition followed by annealing onto an oriented strontium titanate substrate, and to the crystal structure of cadmium arsenide single crystals of a film on a sapphire substrate. Annealing also leads to a smoothing of the film surface, a decrease in structural defects, and the transition of the fractal dimension of its topology to two-dimensional from close to three-dimensional immediately after deposition. The optical properties after annealing also change, which indicates their transition from a polycrystalline (amorphous) state to a single-crystal (textured).

Conclusion. Experimental studies of the structure and properties performed by various methods made it possible to establish that single-crystal or textured cadmium arsenide films suitable for studying the manifestation of topological properties can be obtained by controlled annealing.

Keywords: magnetron sputtering; thin films; cadmium arsenide; texturing; Dirac semimetal.

Funding: This study was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (0851-2020-0035) and Prioritet-2030 program (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: Kochura A. V., Aung Zaw Htet, Zakhvalinsky V. S., Pilyuk E. A., Kochura E. P., Ril A. Yu., Emelyanov V. M. Structure and Properties of Thin Magnetron Films of Cadmium Arsenide on Various Substrates. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 201–221. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-201-221>

Received 28.03.2023

Accepted 27.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Арсенид кадмия (Cd_3As_2) – инвертированный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,17 эВ при $T = 4,2$ К. Он обладает аномально высокой подвижностью носителей заряда (выше $10^2 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 300$ К) [1] – наивысшей среди известных инвертированных полупроводников. Технологические трудности с получением арсенида кадмия с низкой концентрацией носителей заряда тормозили широкое использование этого материала на практике, поскольку еще одной его характерной особенностью является сильная зависимость эффективной массы электронов от их концентрации. Такое возможно, когда зона проводимости имеет параболическую форму. В этом случае дисперсия энергии ($E_e(p)$) носителей заряда будет прямо пропорционально зависеть от импульса (p), в отличие от классического случая, когда энергия носителей пропорциональна квадрату импульса. Попытки объяснить такие свойства строились на использовании кейновского закона дисперсии, устанавливающего, что при относительно малых энергиях $E_e(p) \sim p^2$, а при больших энергиях $E_e(p) \sim p$ не привели к удовлетворительному согласию теоретических расчетов и экспериментов по изучению оптических и электрических свойств в плане определения величины ширины запрещенной зоны и характера подзон проводимости [2].

Интерес к исследованию свойств арсенида кадмия значительно вырос относи-

тельно недавно, когда по результатам теоретических [3] и экспериментальных [4; 5] исследований было установлено, что кристаллическая структура Cd_3As_2 обладает симметрией, способствующей образованию в зонной структуре топологически защищенных конусов Дирака, т. е. арсенид кадмия является дираковским полуметаллом, у которого носители заряда – дираковские фермионы имеют нулевую эффективную массу и подчиняются релятивистским законам движения. Такие материалы весьма перспективны для использования в сверхбыстродействующих устройствах вплоть до аттосекундного диапазона [6].

Следует также добавить, что в дополнение к чрезвычайно высокой электронной подвижности арсенид кадмия демонстрирует очень высокое магнитосопротивление [1], аномальный эффект Нернста [7] и квантовый эффект Холла в пленках [8; 9]. Кроме того, для тонких слоев наблюдаются признаки киральной аномалии, планарного эффекта Холла и переноса электронов через поверхностные состояния [10–13]. Эти эффекты также считаются связанными с релятивистским характером зонной структуры арсенида кадмия и способствуют использованию этого соединения в термоэлектрике [14; 15], терагерцевой плазмонике [16], высокочувствительном широкополосном быстродействующем фотодетектировании [17] и высокотемпературной спинтронике [18].

Недавно было показано, что при низких температурах в Cd_3As_2 приложением

внешнего давления до 13 ГПа может стимулироваться возникновение сверхпроводящей фазы [19]. При дальнейшем исследовании этого эффекта было обнаружено, что сверхпроводимость монокристаллов Cd_3As_2 может быть наведенной точечным контактом [20–22]. Подобный эффект наблюдался также и в тонких аморфных слоях Cd_3As_2 без приложения внешнего напряжения [23; 24]. Природа такого сверхпроводящего состояния обсуждается и может быть объяснена перестройкой зонной структуры [19] при приложении внешнего давления, образованием поверхностных топологически защищенных состояний в зоне проводимости из-за влияния границы контакта металл/арсенид кадмия [25] или небольших отклонений от стехиометрии по кадмию [26] в аморфных пленках. Недавно было показано, что подобные состояния в тонких эпитаксиальных пленках Cd_3As_2 разрушаются при увеличении магнитного поля, причем критическая величина этого поля зависит от толщины пленки [27].

Таким образом, структура и состав пленок Cd_3As_2 существенно влияют на их электрические свойства, и для гарантированного наблюдения эффектов, сопутствующих появлению топологически защищенных состояний, а также управления ими требуется проведение предварительных исследований влияния особенностей напыления пленок Cd_3As_2 на их структурные, оптические и электрические свойства.

Тонкие пленки обычно разделяют по методам их получения и типам подложек, на которые наносится исследуемый материал. Из физических методов напыления Cd_3As_2 можно выделить: вакуум-термическое осаждение, магнетронное напыление (МН), лазерное осаждение, молекулярно-лучевую эпитаксию [5; 28–35]. В качестве подложек выбирались: кремний (Si) [33], сапфир [33; 35] (Al_2O_3), теллурид кадмия [30; 34], арсенид галлия [5], аморфное

стекло [28], кварц [36], хлорид натрия [32], ситалл [37], титанат стронция (SrTiO_3) [38], сульфид кадмия [39]. Наиболее качественные по структуре и составу пленки были получены с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии на кристаллических подложках. Особенности напыления пленок этим методом, а также методом вакуум-термического осаждения изучены достаточно полно, в то время как другой перспективный метод МН использовался редко, несмотря на его основные преимущества: относительная низкая стоимость, простота, возможность поддерживать условия напыления близкими к равновесным. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и физических свойств тонких пленок арсенида кадмия, полученных магнетронным методом на различных подложках.

Материалы и методы

Осаждение пленок арсенида кадмия осуществлялось в малогабаритной вакуумной установке магнетронного напыления МВУ ТМ МАГНА Т. В качестве подложек выбирались кристаллические пластины SrTiO_3 с ориентацией (001) и Al_2O_3 с ориентацией (0001), поскольку они имеют наилучшее кристаллическое сродство с Cd_3As_2 и не требуют при своем использовании буферных слоев [35; 38]. Для получения пленок с меньшей степенью кристалличности использовались подложки кристаллического кремния КДБ 0,5 (100) с слоем естественного окисла на поверхности. Размеры подложек составляли $1 \times 1 \text{ см}^2$. Предварительная подготовка подложек к напылению заключалась в очистке их поверхности в плазменной установке низкого давления PICO (Diener Electronic). В камере напыления поддерживается вакуум 10^{-3} Па .

Для генерации наносимого потока вещества применялась планарная магне-

тронная распылительная система с дисковой мишенью диаметром 60 мм и толщиной 6 мм. Режим напыления был высокочастотным неактивным (в атмосфере аргона). Расположение мишени и держателя подложек было осесимметричное. В качестве материала мишени использовался порошок с размером частиц не более 100 мкм, полученный перемалыванием из монокристаллов Cd_3As_2 . Эти монокристаллы синтезировались по методике, детально описанной в [33]. Вначале из навесок особоистых порошков элементарных составляющих Cd и As прямым сплавлением в вакууме при температуре $T = 1100$ К в течение 10 часов синтезировался расплав Cd_3As_2 , который кристаллизовался в результате охлаждения до комнатной температуры в течение 50 часов. Затем полученные поликристаллические слитки перемалывались. Их фазовый состав оценивался с помощью порошковых дифрактограмм рентгеновского излучения (рентгенофазовый анализ – РФА), который подтверждал формирование кристаллической решетки с параметрами, соответствующими параметрам Cd_3As_2 .

На следующей стадии синтеза монокристаллы выращивались из паровой фазы перегонкой сублимирующего вещества из зоны испарения ($T = 950$ К) в более холодную зону осаждения ($T = 770$ К). Получившиеся в итоге кристаллы миллиметровых и субмиллиметровых размеров использовались для изготовления мишени. В большинстве своем имели форму, характерную для материалов с тригональной симметрией (пирамиды, призмы) кристаллической решетки и по результатам рентгенодифракционных измерений имели при комнатной температуре пространственную группу симметрии $I41cd$, которой обладают монокристаллы основной полиморфной модификации Cd_3As_2 (α -фаза) [40].

Пленки напылялись в течение 40 минут. Температура подложки поддерживалась постоянной и составляла 390 К. Всего для каждого типа подложки напылялось по две пленки, одна из которых подвергалась дополнительному отжигу при температуре 673 К в течение 40 мин в атмосфере аргона для предотвращения испарения атомов мышьяка с поверхности пленки.

Структура и состав материала мишени и пленок определялась с помощью РФА. Для этого использовался порошковый рентгеновский дифрактометр GBC ЕММА. Анализ проводился в фокусирующей геометрии Брэгга – Брентано с использованием медного анода и линии излучения $K\alpha$ с длиной волны 1,5401 Å. Шаг по углу θ составлял $0,01^\circ$, ошибка установки $\Delta\theta$ не превышала $5 \cdot 10^{-4}^\circ$. Тестовые измерения проводились на дифрактометре Bruker D8 Advance с шагом по углу θ $0,006^\circ$, $\Delta\theta < 10^{-4}^\circ$. Один из монокристаллов Cd_3As_2 использовался для точного определения кристаллической структуры и параметров решетки на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab.

Элементный состав поверхности пленок исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке JSM-6610LV (JEOL), оснащенной энергодисперсионным рентгеновским спектрометром X-MaxN (Oxford Instr.) с разрешением не хуже 3 нм и минимальной площадью пятна электронного пучка для определения элементного состава 1 мкм^2 .

Колебательная спектроскопия комбинационного рассеяния света выполнялась на конфокальном спектрометре OmegaScopeTM (AIST-NT Inc.). Возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 532 нм, мощностью 30 мВт. Для получения спектра возбужденного излучения использовалась дифракционная решетка с плотностью штрихов 1800 мм^{-1} , обеспечивающая спектральное разрешение в измеряемой области $0,8 \text{ см}^{-1}$.

Для определения толщины и структуры поверхности пленок использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ). Измерения выполнялись полуконтактным методом на сканирующем зондовом микроскопе AIST-NT SmartSPM. Для определения наноразмерных характеристик структуры образца и уточнения результатов РФА и АСМ использовалась малоугловая рентгеновская дифрактометрия (МУРД) на установке SAXSess mc² со встроенным программным обеспечением для вычисления функций рассеяния и парного распределения структур.

Результаты и их обсуждение

Дифракция рентгеновского излучения

При исследовании методом РФА пленок Cd_3As_2 на различных подложках, не подвергавшихся отжигу, был установлен их поликристаллический характер, поскольку наблюдаются многие из разрешенных дифракции от кристаллографических плоскостей и их существенное уширение (рис. 1).

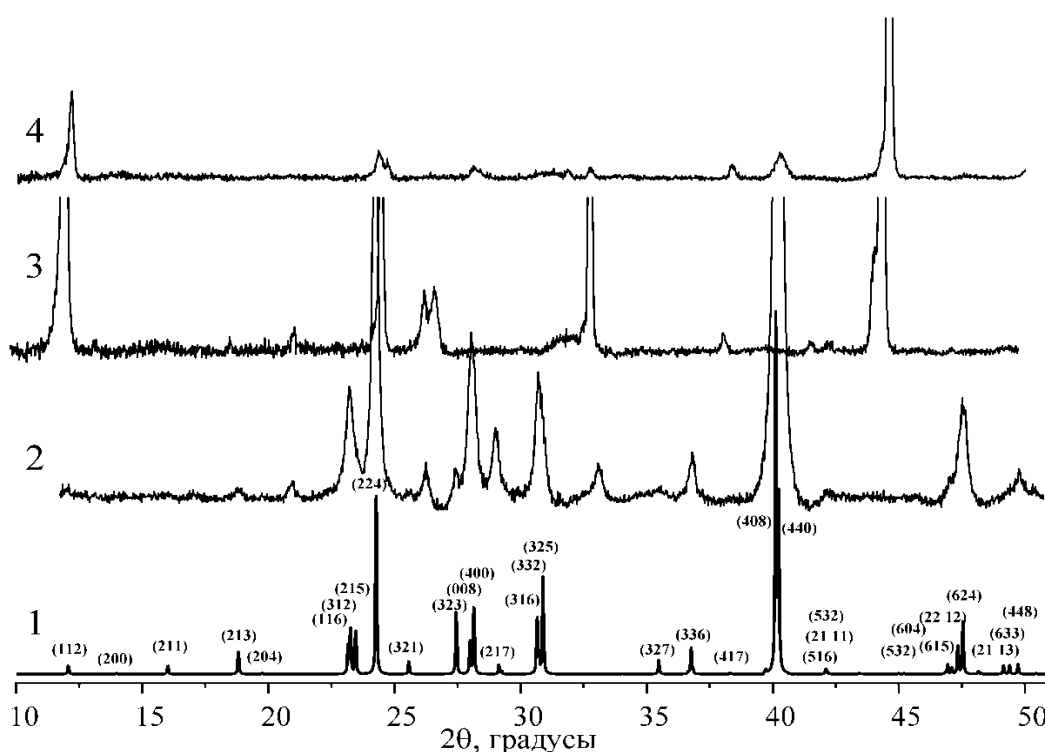


Рис. 1. Дифрактограммы неотожженных магнетронных пленок Cd_3As_2 : 1 – теоретическая для структуры $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$; 2 – исходного порошка для мишени; 3 – напыление на Si подложку; 4 – напыление на Al_2O_3 подложку

Fig. 1. Diffractograms of unannealed Cd_3As_2 magnetron films: 1 - theoretical for the structure $\alpha\text{-d}_3\text{As}_2$; 2 – initial powder for the target; 3 – deposition on Si substrate; 4 – deposition on the Al_2O_3 substrate

При идентификации Cd_3As_2 учитывалось, что его кристаллическая структура может иметь три полиморфные модификации с тетрагональной структурой: $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ ($I4_1cd$, п.г. 110), стабильной при низких температурах ($T < 503$ К), метастабильными $\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2$ ($P4_2/nbc$, п.г.

133) и $\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2$ ($P4_2/nmc$, п.г. 137), существующими в диапазоне температур 503–750 К и 750–876 К соответственно, и высокотемпературную ($T > 876$ К) кубическую гранецентрированную $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2$ ($P4_232$, п.г. 208). Идентификацию точной структуры фазы Cd_3As_2 по порошковым

дифрактограммам затрудняет то, что положение большинства интенсивных дифракционных пиков для α , α' и α'' -фаз близки, однако α' - и α'' -фазы формируются главным образом только при использовании для синтеза высокотемпературных расплавных методов и методов осаждения из газовой фазы. В нашем случае использовалось магнетронное напыление, при котором не происходит фазовых переходов, а только кинетическое воздействие и относительно невысокий нагрев с последующим охлаждением ниже температур фазовых переходов. Поэтому основная идентификация проводилась с теоретическими данными по расчету от кристаллической структуры α - Cd_3As_2 ($I4_1cd$, п.г. 110). Эти расчеты автоматически выполнялись в программе симуляции порошковых дифрактограмм Powder Cell for Windows 2.4 и по ним проводилась индексация основных дифракционных пиков от пленок Cd_3As_2 , напыленных на различные подложки.

После отжига для всех пленок вид дифрактограмм РФА существенно изменяется (рис. 2). Если исключить дифракции от подложек и материала держателей образцов, то для всех пленок Cd_3As_2 наблюдаются дифракционные пики только семейства плоскостей (112) (рис. 3). Это говорит о высокой степени кристалличности пленок и возможном их текстурировании с осью текстуры (112). Подгонка экспериментальных дифрактограмм к теоретической кривой для α - Cd_3As_2 , выполненная методом Ритвельда, позволяет определить параметры кристаллической решетки отожженных пленок (табл. 1). При их сравнении с параметрами монокристалла хорошо видно их уменьшение вследствие влияния структуры подложки, причем на подложках SrTiO_3 и Si дисторсия выражается сильнее, чем для пленки на подложке Al_2O_3 . В последнем случае искажение кристаллической решетки по параметру c наименьшее $\Delta c/c = 0,054\%$

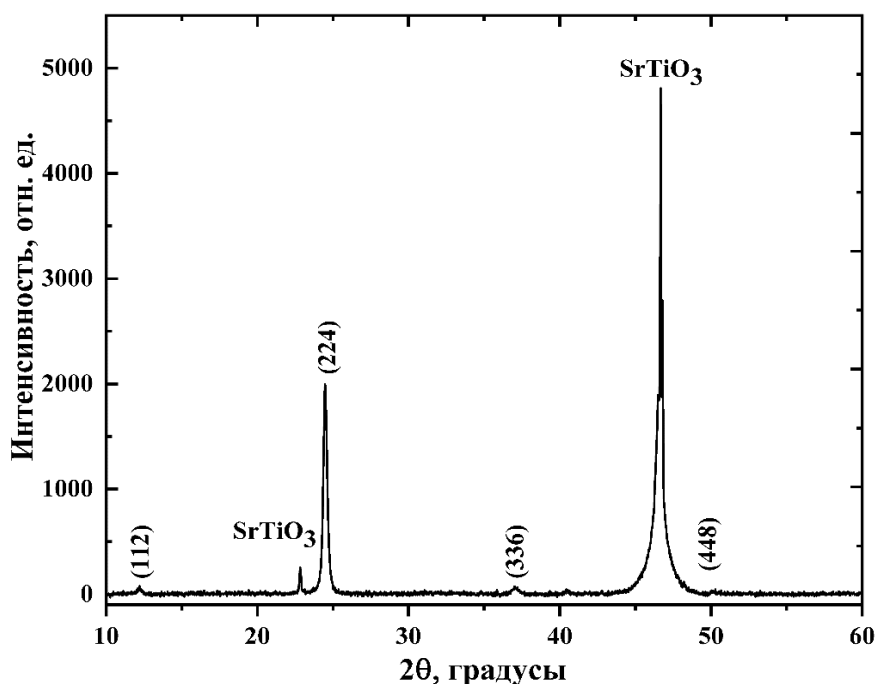


Рис. 2. Дифрактограмма магнетронной пленки Cd_3As_2 на подложке SrTiO_3 после отжига

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a Cd_3As_2 magnetron film on a SrTiO_3 substrate after annealing

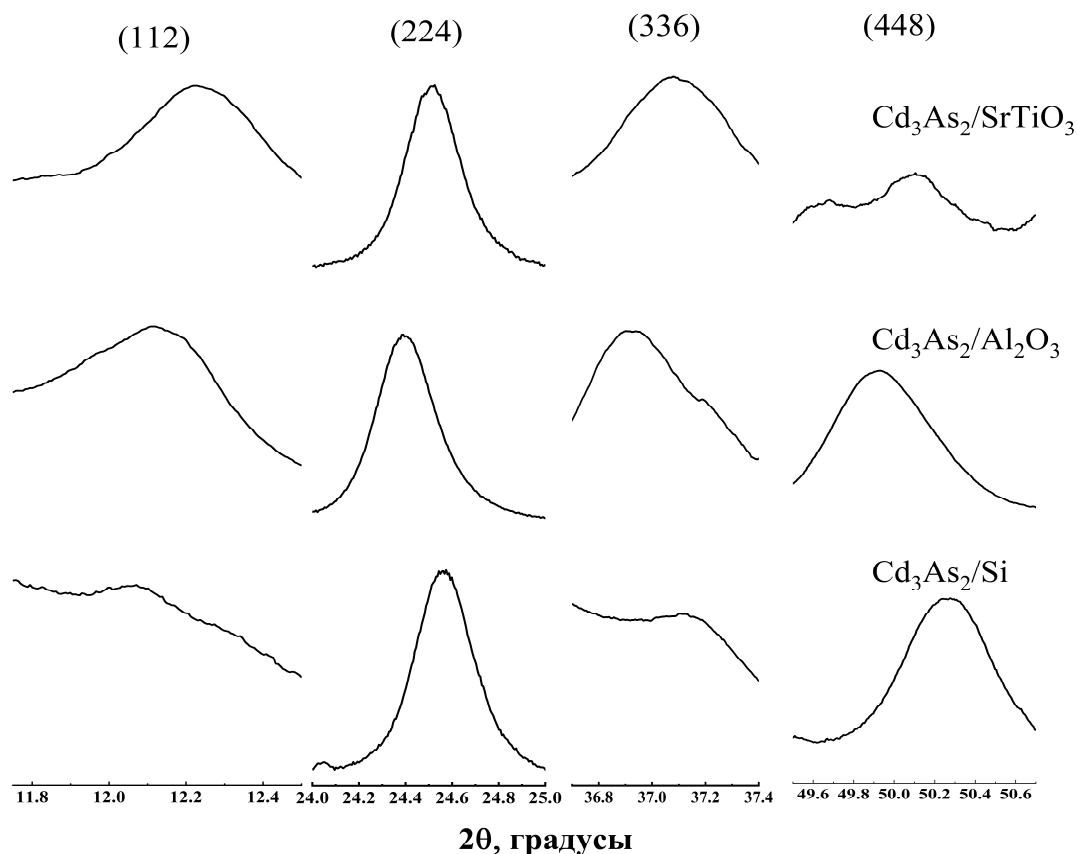


Рис. 3. Семейство плоскостей (112) α - Cd_3As_2 , идентифицируемое для пленок Cd_3As_2 на различных подложках после отжига

Fig. 3. Family of planes (112) α - Cd_3As_2 , identified for Cd_3As_2 films on various substrates after annealing

Таблица 1. Парметры кристаллической решетки монокристалла α - Cd_3As_2 и магнетронных пленок на различных подложках после отжига

Table 1. Crystal lattice parameters of an α - Cd_3As_2 single crystal and magnetron films on various substrates after annealing

Образец	Параметр решетки, Å	
	$a = b$	c
Монокристалл α - Cd_3As_2	12.6848	25.4887
$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$	12.51(9)	25.45(5)
$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.56(8)	25.47(5)
$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$	12.52(3)	25.45(8)

Сканирующая электронная микроскопия

СЭМ-изображения поверхности всех пленок Cd_3As_2 показывают высокую степень их структурной однородности (рис. 4, а). Структурные неоднородности наблюдаются на изображениях с высоким

разрешением и имеют размеры в несколько десятков нанометров (рис. 4, б). При построении карт распределения Cd и As по поверхности в микрометровом масштабе также не было обнаружено отклонения от гомогенности (рис. 4, в, г).

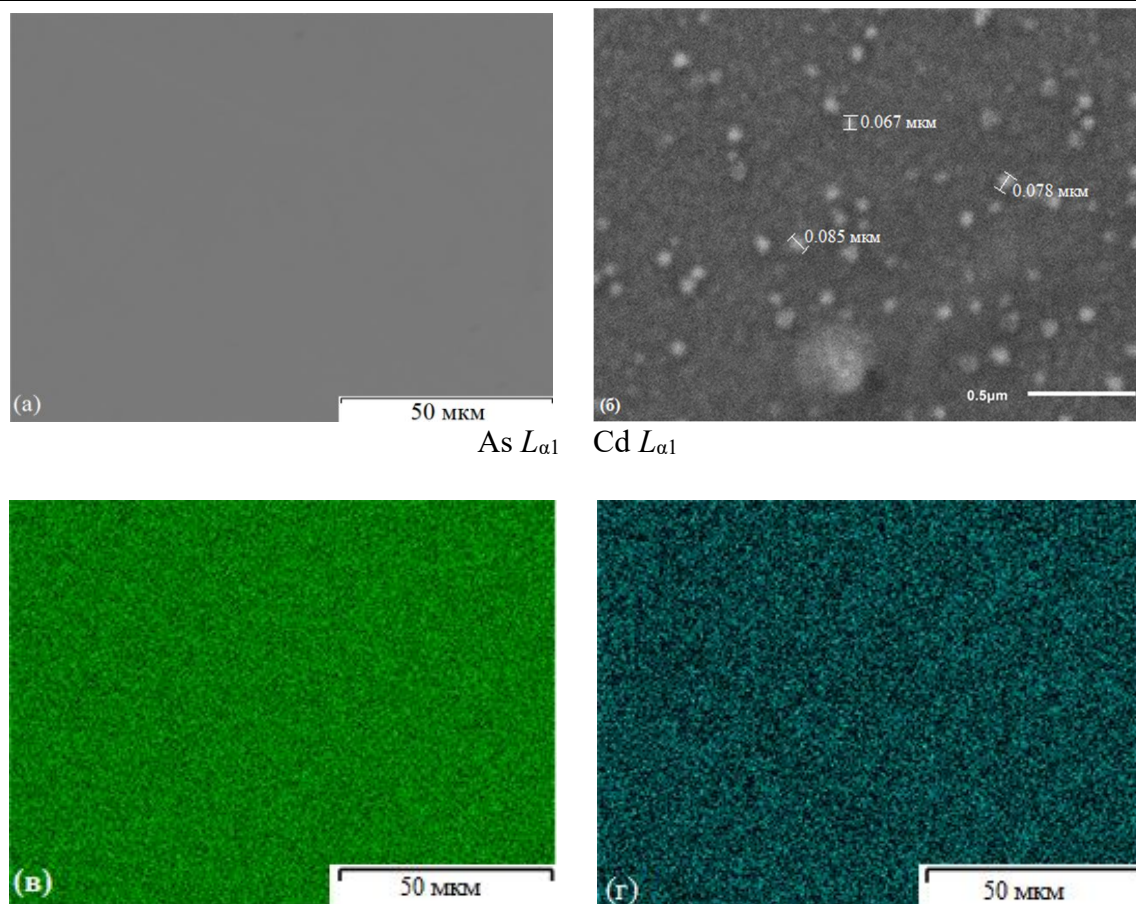


Рис. 4. СЭМ-изображения отожженной пленки Cd_3As_2 на подложке Al_2O_3 (а, б); карты распределения As и Cd по участку поверхности пленки (в, г)

Fig. 4. SEM images of the annealed Cd_3As_2 film on the Al_2O_3 substrate (a, б); maps of the distribution of As and Cd over the area of the film surface (в, г)

Анализ результатов определения химического состава поверхности показывает, что пленки, не подвергавшиеся отжигу, имели отклонение δ_s от стехиометрии Cd:As (3:2) в сторону уменьшения содержания As. Это отклонение было наибольшим у пленок сразу после напыления и достигало 7,5 ат. %, но значительно уменьшалось после отжига, достигая наименьшего значения в $\delta_s = 1,34\%$ у пленки $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$. Такой недостаток As может наблюдаться из-за высокой скорости реиспарения атомов мышьяка, поскольку согласно тензиметрическим измерениям у поверхности Cd_3As_2 [41] давление паров As значительно выше давления паров Cd. Во время отжига испарению As с поверхности пленки препятствует атмосфера аргона, а диффузия атомов As из

глубинных слоев пленки выравнивает их содержание по всей пленке.

Сканирующая зондовая микроскопия

На рисунке 5 показаны типичные АСМ-изображения изучаемых магнетронных пленок. Хорошо видно, что пленки являются сплошными с гранулированной структурой поверхности с минимальным размером неоднородностей как до отжига, так и после отжига около 30 нм близким по величине к их толщине (36 нм для $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$; 43 нм для $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 38 нм для $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$), но при этом пленки после отжига становились более однородными по высоте и демонстрировали сегрегацию наноразмерных неоднородностей в более крупные кластеры.

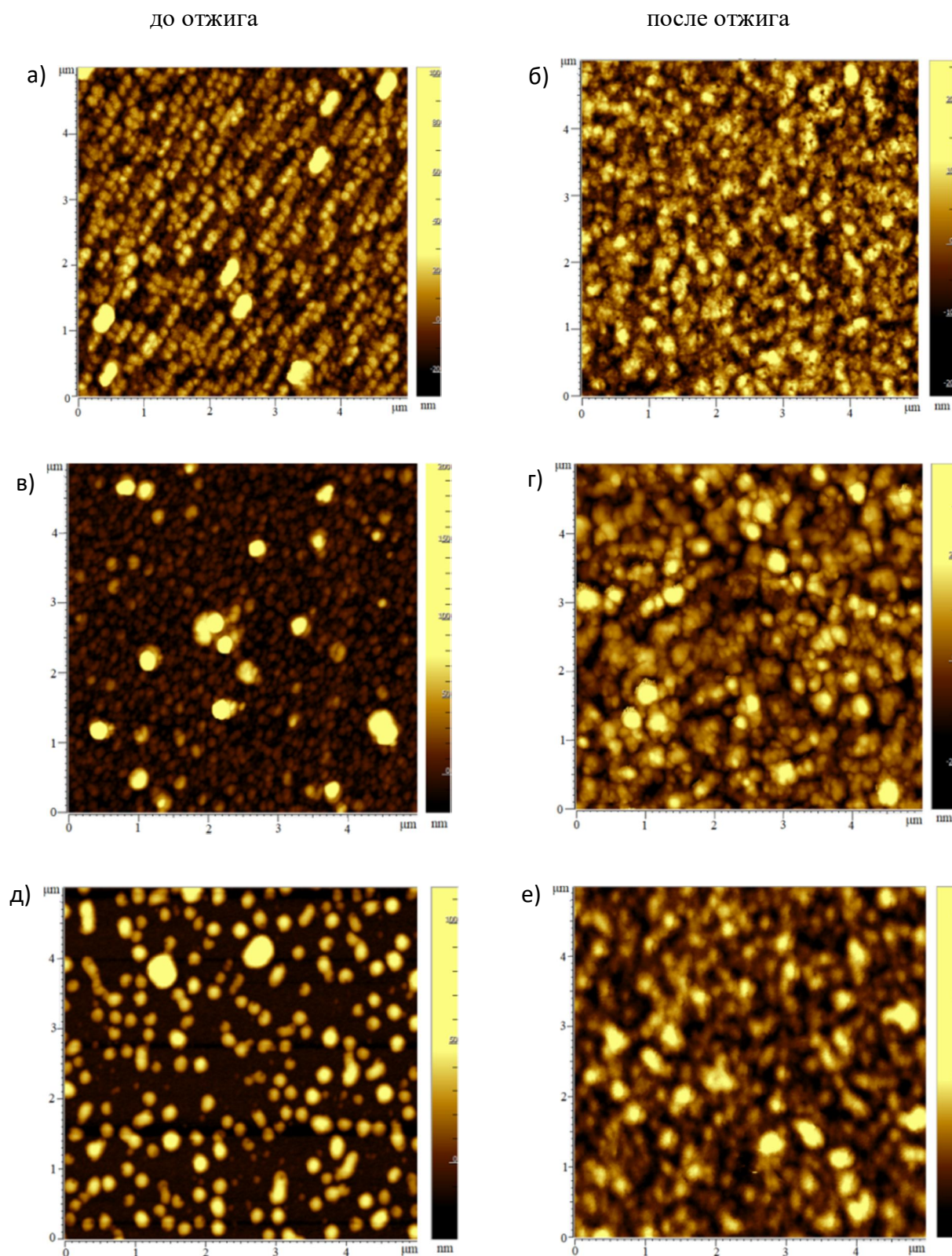


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности тонких пленок на площадке $5 \times 5 \text{ мкм}^2$: а, б – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$; в, г – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; д, е – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$

Fig. 5. AFM images of the surface of thin films on an area of $5 \times 5 \text{ μm}^2$: а, б – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$; в, г – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; д, е – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$

Для определения типа кластерной морфологии пленок выполнялась обработка АСМ-изображений. С помощью программного пакета Digimizer определялось число и размеры всех наноразмерных неоднородностей на АСМ-изображениях (см. рис. 4): определялись средний размер нанокластера L , их количество N и средний латеральный размер составляющих его наночастиц d . Последняя величина не превышала 40 нм, а L имел значения в диапазоне 50–100 нм, что косвенно может служить подтверждением 3-мерности напыленных пленок.

Для более точного определения фрактальной размерности кластера D исследуемых пленок использовалось выражение

$D = \ln N / \ln(L/d)$ [42], которое применяется для описания кластеризации тонких металлических пленок [43; 44].

Полученные средние значения D для магнетронных нанопленок Cd_3As_2 приведены в таблице 2. Для неотожженных пленок $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$ и $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ D существенно превышает 2, что в соответствии с выводами [43; 44] указывает на трехмерность морфологии поверхностей. В то же время после отжига этих пленок кластеризация морфологии их поверхности приближается к двумерной фрактализации. Для пленок $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$ фрактальная размерность кластеров слабо зависит от отжига и практически является двумерной.

Таблица 2. Фрактальные размерности магнетронных пленок Cd_3As_2 на различных подложках

Table 2. Fractal dimensions of Cd_3As_2 magnetron films on various substrates

Тип пленки	Фрактальная размерность, D	
	до отжига	после отжига
$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$	2,6	2,2
$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,7	2,4
$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$	2,2	2,1

Малоугловая рентгеновская дифрактометрия

Метод МУРД относится к методам рентгеноструктурного анализа диффузного типа, что позволяет получать прямые данные о форме и взаимном распределении рассеивающих частиц в просвечиваемом слое образца. Так как исследуемые слои Cd_3As_2 невозможно было отделить от подложек, то для корректного определения малоугловой дифракции именно от Cd_3As_2 измерения выполнялись отдельно для пленок и таких же размеров подложек, а результат итогового дифракционного рассеяния получался вычитанием одной кривой дифракции из другой.

После обработки результатов в предположении, согласуемом с результатами АСМ-измерений, что форма частиц близка к цилиндрической с примерно равными вдоль всех осей размерами, были построены функции распределения парных расстояний между наночастицами $p(r)$, которые учувствуют в малоугловом рассеянии рентгеновского излучения. Полученные кривые изображены на рисунке 5 и характеризуют размеры наночастиц из которых формируются исследуемые пленки Cd_3As_2 . Пленки, не подвергшиеся отжигу, демонстрируют малые величины парных расстояний, что говорит о высокой степени разупорядочения в пленках, т. е. об их аморфизации.

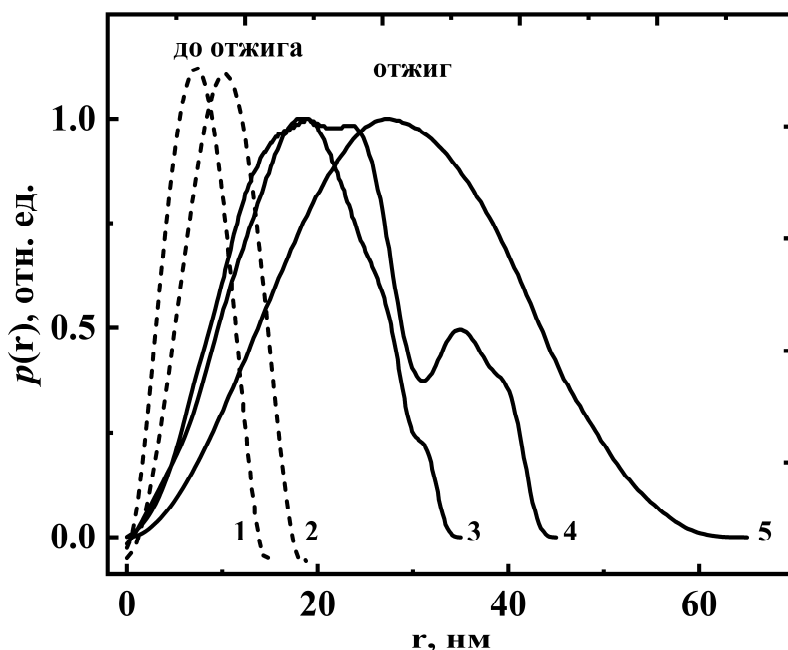


Рис. 5. Функция парного распределения наноструктур пленок Cd_3As_2 на различных подложках до отжига 1 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$; после отжига 3 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$; 4 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$

Fig. 5. The function of pairwise distribution of nanostructures of Cd_3As_2 films on various substrates before annealing: 1 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$; after annealing: 3 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$; 4 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$

После отжига нанокристаллиты объединяются, средний размер неоднородностей увеличивается более чем в два раза, что говорит о начале кристаллизации пленок, усложнение вида функций $p(r)$ говорит о том, что этот процесс не завершён и сопряжен с изменением формы кристаллитов.

Комбинационное рассеяние света

КРС-спектры колебаний кристаллической решетки всех исследуемых образцов в дальней ИК-области приведены на рисунке 6. Для пленок, не подвергшихся термическому отжигу, они имеют вид, наблюдаемый у разупорядоченных поликристаллических веществ с большим количеством дефектов кристаллической решетки. После отжига количество дефектов уменьшается для пленок на монокристаллических подложках Al_2O_3 и SrTiO_3 и их КРС-спектры приобретают вид, схожий с наблюдаемым для монокристаллов.

В работе [45] с помощью теоретико-группового метода для кристаллической структуры $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ показано, что колебания решетки этого соединения имеют достаточно сложную структуру. Согласно этим вычислениям вблизи Γ -точки зоны Бриллюэна может наблюдаться 145 КРС-активных фононов: $\Gamma^R = 26A_1 + 27B_1 + 27B_2 + 65E$. Практически все из них располагаются в области $\omega < 100 \text{ см}^{-1}$ и их полная экспериментальная идентификация не проведена до сих пор. Однако для характеристики наноструктур, содержащих Cd_3As_2 , в настоящее время используют колебания в области спектра $\omega > 150 \text{ см}^{-1}$ [23; 46–48], поскольку там наблюдаются только два достаточно широких пика (около 196 и 247 см^{-1}), природа которых связана не с классическим механизмом неупругого рассеяния света на фононах, а с особенностями строения энергетических зон Cd_3As_2 и взаимодействием

носителей заряда с фотонами, учитывающим межзонные и внутризонные переходы [45].

Дисперсионный анализ для пленок с большей кристалличностью ($\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$;

$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) был выполнен с применением функции Войта (рис. 6, вставка). Результаты расчета частоты основных мод приведены в таблице 3.

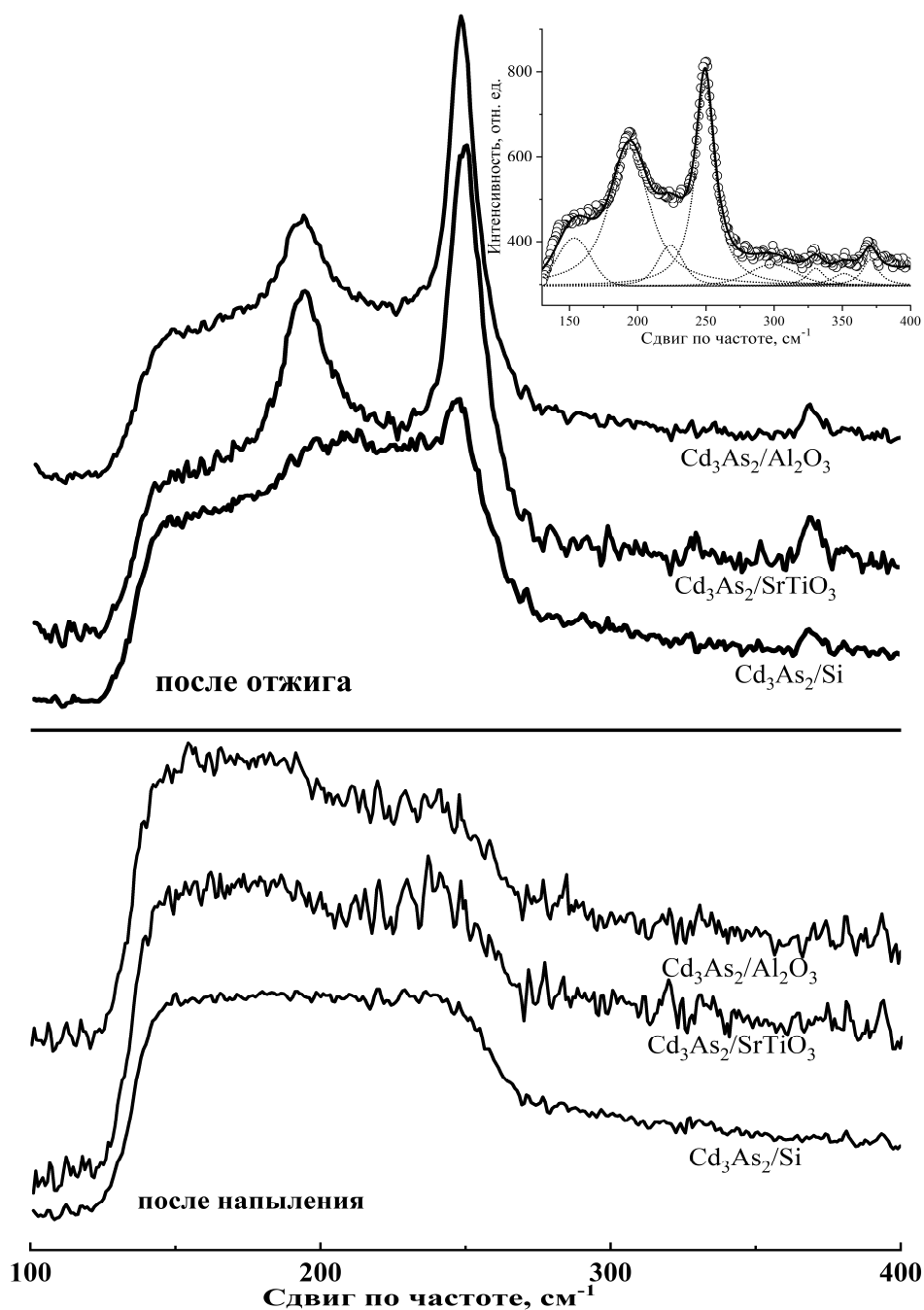


Рис. 6. Спектры КРС пленок Cd_3As_2 , напыленных на различные подложки. Вставка: пример разложения спектра КРС отожженной пленки $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$ на отдельные колебательные моды

Fig. 6. Raman spectra of Cd_3As_2 films deposited on various substrates. Insert: an example of the decomposition of the Raman spectrum of an annealed $\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$ film into separate vibrational modes

Таблица 3. Дисперсионный анализ спектров КРС магнетронных пленок Cd_3As_2 на различных подложках (I – до отжига, II – после отжига), cm^{-1}

Table 3. Dispersion analysis of the Raman spectra of Cd_3As_2 magnetron films on various substrates (I, before annealing; II, after annealing), cm^{-1}

$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Si}$				$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$				$\text{Cd}_3\text{As}_2/\text{SrTiO}_3$			
I		II		I		II		I		II	
x_c	w	x_c	w	x_c	w	x_c	w	x_c	w	x_c	w
153.0	28.6	155.2	35.0	154	30.7	153.5	26.2	151.1	28.6	153.4	28.5
188.1	28.5	201.1	50.3	196.2	34.6	193.2	31.9	192.7	47.5	193.8	28.0
225.5	103.3	—	—	220.5	1	—	—	217.8	74.9	223.9	15.8
243.5	30.6	244.8	40.5	248.4	34.5	248.1	18.0	244.1	41.8	249.4	17.1
—	—	—	—	289.3	41.6			302.4	49.0	298.7	31.2

Примечание. Положение моды обозначается x_c , а сила осциллятора – w.

Обращает на себя внимание существенное уширение основных колебательных мод в неотожженных образцах, что говорит об их аморфизации и очень высокой дефектности кристаллической структуры, которая значительно снижается после отжига. Об этом же свидетельствует то, что при частотах выше 250 cm^{-1} в отожженных образцах начинают идентифицироваться более слабые моды, которые, скорее всего, являются проявлением суммарных колебаний кристаллической решетки. Также хорошо видно, что дефектность пленок Cd_3As_2 на подложке Si с поверхностным аморфным слоем SiO_2 после отжига снижается намного слабее, чем на монокристаллических подложках из сапфира или титаната стронция.

Выводы

1. Методом магнетронного неактивного высокочастотного напыления получены пленки дираковского полуметалла арсенида кадмия на подложках из кремния с естественным оксидным слоем, сапфира и титаната стронция.

2. Комплексом методов установлено, что аморфизация пленок зависит как от кристалличности подложки, так и от последующего за процедурой напыления отжига пленок в инертной атмосфере.

3. При высокотемпературном отжиге пленки частично кристаллизуются. Ось текстурирования не зависит от типа подложки и совпадает с осью (112) монокристаллического $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$.

Список литературы

1. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd_3As_2 / T. Liang, Q. Gibson, M. N. Ali, M. Liu, R. J. Cava, N. P. Ong // Nature materials. 2015. Vol. 14, no. 3. P. 280–284.
2. 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 : A review of material properties / I. Crassee, R. Sankar, W. L. Lee, A. Akrap, M. Orlita // Physical Review Materials. 2018. Vol. 2, no. 12. P. 120302.
3. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 / Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, Z. Fang // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 125427.
4. Experimental realization of a three-dimensional Dirac semimetal / S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, R. J. Cava // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 113. P. 027603.
5. Two-dimensional Dirac fermions in thin films of Cd_3As_2 / L. Galletti, T. Schumann, O. F. Shoron, M. Goyal, D. A. Kealhofer, H. Kim, S. Stemmer // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 97. P. 115132.

6. Walowski J., Muzenberg M. Perspective: Ultrafast magnetism and THz spintronics // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 120. P. 140901.
7. Anomalous Nernst effect in the Dirac semimetal Cd_3As_2 / T. Liang, J. Lin, Q. Gibson, T. Gao, M. Hirschberger, M. Liu, R. J. Cava, N. P. Ong // *Physical Review Letters*. 2017. Vol. 118, no. 13. P. 136601-1 – 136601-5.
8. Quantum Hall states observed in thin films of Dirac semimetal Cd_3As_2 / M. Uchida, Y. Nakazawa, S. Nishihaya, K. Akiba, M. Kriener, Y. Kozuka, A. Miyake, Y. Taguchi, M. Tokunaga, N. Nagaosa, Y. Tokura, M. Kawasaki // *Nature communications*. 2017. Vol. 8, no. 1. P. 2274-1 – 2274-7.
9. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 / M. Neupane, S. Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T. R. Chang, H. T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, F. Chou, M. Z. Hasan // *Nature communications*. 2014. Vol. 5. P. 3786-1 – 3786-8.
10. Giant negative magnetoresistance induced by the chiral anomaly in individual Cd_3As_2 nanowires / C. Z. Li, L. X. Wang, H. Liu, J. Wang, Z. M. Liao, D. P. Yu // *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 10137-1 – 10137-7.
11. Transport evidence for Fermi-arc-mediated chirality transfer in the Dirac semimetal Cd_3As_2 / J. W. M. Philip, L. N. Nityan, H. Toni, C.P. Andrew, I. Kimchi, A. Vishwanath, J. G. Analytis // *Research letter*. 2016. Vol. 535, no. 7611. P. 266–270.
12. Thermoelectric signature of the chiral anomaly in Cd_3As_2 / Z. Jia, C. Li, X. Li, J. Shi, Z. Liao, D. Yu, X. Wu // *Nature Communications*. 2016. Vol. 7. P. 13013-1 – 13013-6.
13. Probing the chiral anomaly by planar Hall effect in Dirac semimetal Cd_3As_2 nanoplates / M. Wu, G. Zheng, W. Chu, Y. Liu, W. Gao, H. Zhang, J. Lu, Y. Han, J. Zhou, W. Ning, M. Tian // *Physical review B*. 2018. Vol. 98. P. 161110-1 – 161110-5.
14. Fu C., Sun Y., Felser C. Topological thermoelectrics // *APL Materials*. 2020. Vol. 8, no. 4. P. 040913. <https://doi.org/10.1063/5.0005481>.
15. Ultrafast photothermoelectric effect in dirac semimetallic Cd_3As_2 revealed by terahertz emission / W. Lu, Z. Fan, Y. Yang, J. Ma, J. Lai, X. Song, X. Zhuo, Z. Xu, J. Liu, X. Hu, S. Zhou, F. Xiu // *Nature Communications*. 2022. Vol. 13, no. 1. P. 1623. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29168-w>.
16. Manifestation of kinetic inductance in terahertz plasmon resonances in thin-film Cd_3As_2 / A. Chanana, N. Lotfizadeh, Q. H. O. Condorie, P. Gopalan, J. R. Winger, S. Blair, A. Nahata, V. V. Deshpande, M. A. Scarpulla, B. Sensale-Rodriguez // *ACS Nano*. 2019. Vol. 13, no. 4. P. 4091–4100. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08649>.
17. Gate-enhanced broadband photodetection based on Cd_3As_2 /graphene Dirac heterojunctions / X. Liao, C. Xu, Z.-P. Fan, Y.-Y. Lan, N. Li, C.-G. Chu, A.-Q. Wang, D. Sun, Z.-M. Liao // *Applied Physics Letters*. 2023. Vol. 122, no. 3. P. 031105. <https://doi.org/10.1063/5.0139561>.
18. Ferromagnetic state above room temperature in a proximitized topological Dirac semimetal / M. Uchida, T. Koretsune, S. Sato, M. Kriener, Y. Nakazawa, S. Nishihaya, Y. Taguchi, R. Arita, M. Kawasaki // *Phys. Rev. B*. 2019. Vol. 100, no. 24. P. 245148-1 – 245148-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.245148>.
19. Pressure-induced superconductivity in the three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 / L. He, Y. Jia, S. Zhang, X. Hong, C. Jin, S. Li // *NPJ Quantum Materials*. 2016. Vol. 1. P. 16014.
20. Observation of superconductivity induced by a point contact on 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 crystals / W. He, W. Huichao, L. Haiwen, L. Hong, Y. Wuhao, J. Shuang, L. Xiong-Jun, X. C. Xie, W. Jian, W. Jian // *Nature materials*. 2016. Vol. 15, no. 1. P. 38–42.

21. Unconventional superconductivity at mesoscopic point contacts on the 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 / L. Aggarwal, A. Gaurav, G. S. Thakur, Z. Haque, A. K. Ganguli, G. Sheet // *Nature materials*. 2015. Vol. 15, no. 1. P. 32–37.
22. Gate modulation of anisotropic superconductivity in Al-Dirac semimetal Cd_3As_2 nanoplate-Al Josephson junctions / N. Li, Z. B. Tan, J. J. Chen, T. Y. Zhao, C. G. Chu, A. Q. Wang, Z. C. Pan, D. Yu, Z. M. Liao // *Superconductor Science and Technology*. 2022. Vol. 35, no. 4. P. 044003.
23. Observation of subkelvin superconductivity in Cd_3As_2 thin films / A. V. Suslov, A. B. Davydov, L. N. Oveshnikov, L. A. Morgun, K. I. Kugel, V. S. Zakhvalinskii, E. A. Pilyuk, A. V. Kochura, A. P. Kuzmenko, V. M. Pudalov, B. A. Aronzon // *Physical Review B*. 2019. Vol. 99, is. 9. P. 094512.
24. Superconductivity and Shubnikov - de Haas effect in polycrystalline Cd_3As_2 thin films / L. N. Oveshnikov, A. B. Davydov, A. V. Suslov, A. I. Ril, S. F. Marenkin, A. L. Vasiliev, B. A. Aronzon // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, is. 1. P. 4601.
25. Induced superconductivity in the two-dimensional topological insulator phase of cadmium arsenide / A. Rashidi, R. Kealhofer, A. C. Lygo, V. Huang, S. Stemmer // *APL Materials*. 2023. Vol. 11, no. 41. P. 041117.
26. Morphology and optical properties of thin Cd_3As_2 films of a Dirac semimetal compound / N. Kovaleva, L. Fekete, D. Chvostova, A. Muratov // *Metals*. 2020. Vol. 10, is. 10. P. 1398.
27. Two-dimensional topological insulator state in cadmium arsenide thin films / A. C. Lygo, B. Guo, A. Rashidi, V. Huang, P. Cuadros-Romero, S. Stemmer // *Physical Review Letters*. 2023. Vol. 130, no. 427. P. 046201.
28. Jurusik J. The columnar microstructure of amorphous cadmium arsenide thin films // *Thin Solid Films*. 1994. Vol. 248. P. 178–183.
29. Получение и свойства тонких пленок Cd_3As_2 и Zn_3P_2 / Н. С. Жалилов, В. П. Саныгин, А. М. Квердаков, О. Н. Пашкова // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1990. Т. 26, вып. 9. С. 1975–1976.
30. Molecular beam epitaxy of three-dimensionally thick Dirac semimetal Cd_3As_2 films / Y. Nakazawa, M. Uchida, S. Nishihaya, S. Sato, A. Nakao, J. Matsuno, M. Kawasaki // *APL Materials*. 2019. Vol. 7. P. 071109.
31. Molecular beam epitaxy of Cd_3As_2 on a III-V substrate / T. Schumann, M. Goyal, H. Kim, S. Stemmer // *APL Materials*. 2016. Vol. 4. P. 126110.
32. Dubowski J. J., Williams D. F. Pulsed laser evaporation of Cd_3As_2 // *Applied Physics Letters*. 1984. Vol. 44. P. 339.
33. Синтез магнетронным распылением и структура тонких пленок арсенида кадмия / А. В. Кочура, В. С. Захвалинский, Зо Хтет Аунг, А. И. Риль, Е. А. Пилюк, А. П. Кузьменко, Б. А. Аронзон, С. Ф. Маренкин // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55, no. 9. С. 933–940.
34. Effect of Cd/As flux ratio and annealing process on the transport properties of Cd_3As_2 films grown by molecular beam epitaxy / S. X. Zhang, J. Zhang, Y. Wu, T. T. Kang, N. Li, X. F. Qiu, P. P. Chen // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7. P. 106405.
35. Ориентированные пленки полупроводниковых соединений Zn_3As_2 и Cd_3As_2 на сапфировых подложках / Н. С. Жалилов, В. П. Саныгин, Г. С. Юрьев, С. Ф. Маренкин, В. Б. Лазарев // *Журнал неорганической химии*. 1992. Т. 37, № 9. С. 1950–1954.
36. Cadmium arsenide films prepared by pulsed laser evaporation: electrical properties and lattice parameters / J. J. Dubowski, P. Norman, P. B. Sewell, D. F. Williams, F. Krolicki, M. Lewicki // *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 147. P. L-51 – L-54.
37. Сверхпроводимость в тонких пленках дираковского полуметалла Cd_3As_2 / А. Б. Давыдов, Л. Н. Овешников, А. В. Суслов, А. И. Риль, С. Ф. Маренкин, Б. А. Аронзон // *Физика твердого тела*. 2020. Т. 62, № 3. С. 369–372.

38. Structural characterization of high-mobility Cd_3As_2 films crystallized on SrTiO_3 / Y. Nakazawa, M. Uchida, Sh. Nishihaya, M. Kriener, Yu. Kozuka, Y. Taguchi, M. Kawasaki // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. P. 2244.
39. Din M., Gould R. D. Van der Pauw resistivity measurements on evaporated thin films of cadmium arsenide, Cd_3As_2 // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252. P. 5508–5511.
40. Ril A. I., Marenkin S. F. Cadmium arsenides: structure, synthesis of bulk and film crystals, magnetic and electrical properties (Review) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, no. 14. P. 2005–2016.
41. Тензиметрические исследования сублимации Cd_3As_2 / Г. Д. Нипан, Я. Х. Гринберг, В. Б. Лазарев // *Журнал физической химии*. 1989. Т. 63, № 2. С. 325–328.
42. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
43. О фрактальных свойствах агрегатов металлических нанокластеров на твердой поверхности / В. М. Самсонов, Ю. В. Кузнецова, Е. В. Дьякова // *Журнал технической физики*. 2016. Т. 86, № 2. С. 71 – 77.
44. Структурирование магнетронных нанопленок Zr при отжиге $T_D < T_{an} < T_m$ в атмосфере / А. П. Кузьменко, Тант Син Вин, Мьо Мин Тан, А. В. Кузько, Нау Динт // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021. Т. 11, № 2. С. 133–150.
45. Some aspects of raman scattering in Cd_3As_2 single crystals / J. Weszka, M. I. Renucc, A. Zwick // *Physics Status Solidi (B)*. 1986. Vol. 133. P. 57.
46. Schönherr P., Hesjedal T. Structural properties and growth mechanism of Cd_3As_2 nanowires // *Applied Physics Letters*. 2015. Vol. 106. P. 013115.
47. Thickness-dependent quantum oscillations in Cd_3As_2 thin films / P. Cheng, C. Zhang, Y. Liu, X. Yuan, F. Song, Q. Sun, P. Zhou, D. W. Zhang, F. Xiu // *New J. Physics*. 2016. Vol. 18. P. 083003.
48. Vapor-phase synthesis and magnetoresistance of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0.007$) single crystals / A. V. Kochura, L. N. Oveshnikov, A. P. Kuzmenko, A. B. Davydov, S. Yu. Gavrilkin, V. S. Zakhvalinskii, V. A. Kulbachinskii, N. A. Khokhlov, B. A. Aronzon // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2019. Т. 109, № 3. С. 174–175.

References

1. Liang T., Gibson Q., Ali M. N., Liu M., Cava R. J., Ong N. P. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature materials*, 2015, vol. 14, no. 3, pp. 280–284.
2. Crassee I., Sankar R., Lee W. L., Akrap A., Orlita M. 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 : A review of material properties. *Physical Review Materials*, 2018, vol. 2, no. 12, pp. 120302.
3. Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 . *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 88, pp. 125427.
4. Borisenko S., Gibson Q., Evtushinsky D., Zabolotnyy V., Büchner B., Cava R. J. Experimental realization of a three-dimensional Dirac semimetal. *Phys. Rev. Lett*, 2014, vol. 113, pp. 027603.
5. Galletti L., Schumann T., Shoron O. F., Goyal M., Kealhofer D.A., Kim H., Stemmer S. Two-dimensional Dirac fermions in thin films of Cd_3As_2 . *Phys. Rev. B*, 2018, vol. 97, pp. 115132.
6. Walowski J., Muzenberg M. Perspective: Ultrafast magnetism and THz spintronics. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 120, pp. 140901.
7. Liang T., Lin J., Gibson Q., Gao T., Hirschberger M., Liu M., Cava R. J., Ong N. P. Anomalous Nernst effect in the dirac semimetal Cd_3As_2 . *Physical Review Letters*, 2017, vol. 118, no. 13, pp. 136601-1 – 136601-5.

8. Uchida M., Nakazawa Y., Nishihaya S., Akiba K., Kriener M., Kozuka Y., Miyake A., Taguchi Y., Tokunaga M., Nagaosa N., Tokura Y., Kawasaki M. Quantum Hall states observed in thin films of Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature communications*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 2274-1 – 2274-7.
9. Neupane M., Xu S. Y., Sankar R., Alidoust N., Bian G., Liu C., Belopolski I., Chang T. R., Jeng H. T., Lin H., Bansil A., Chou F., Hasan M. Z. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 . *Nature communications*, 2014, vol. 5, pp. 3786-1 – 3786-8.
10. Li C. Z., Wang L. X., Liu H., Wang J., Z. Liao M., Yu D. P. Giant negative magnetoresistance induced by the chiral anomaly in individual Cd_3As_2 nanowires. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, pp. 10137-1 – 10137-7.
11. Philip J. W. M., Nityan L. N., Toni H., Andrew C.P., Kimchi I., Vishwanath A., Analytis J. G. Transport evidence for Fermi-arc-mediated chirality transfer in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Research letter*, 2016, vol. 535, no. 7611, pp. 266–270.
12. Jia Z., Li C., Li X., Shi J., Liao Z., Yu D., Wu X. Thermoelectric signature of the chiral anomaly in Cd_3As_2 . *Nature Communications*, 2016, vol. 7, pp. 13013-1 – 13013-6.
13. Wu M., Zheng G., Chu W., Liu Y., Gao W., Zhang H., Lu J., Han Y., Zhou J., Ning W., Tian M. Probing the chiral anomaly by planar Hall effect in Dirac semimetal Cd_3As_2 nanoplates. *Physical review B*, 2018, vol. 98, pp. 161110-1 – 161110-5.
14. Fu C., Sun Y., Felser C. Topological thermoelectrics. *APL Materials*, 2020, vol. 8, no. 4, pp. 040913. <https://doi.org/10.1063/5.0005481>
15. Lu W., Fan Z., Yang Y., Ma J., Lai J., Song X., Zhuo X., Xu Z., Liu J., Hu X., Zhou S., Xiu F. Ultrafast photothermoelectric effect in dirac semimetallic Cd_3As_2 revealed by terahertz emission. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, no. 1, pp. 1623. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29168-w>
16. Chanana A., Lotfizadeh N., Condorice Q. H. O., Gopalan P., Winger J. R., Blair S., Nahata A., Deshpande V. V., Scarpulla M. A., Sensale-Rodriguez B. Manifestation of kinetic inductance in terahertz plasmon resonances in thin-film Cd_3As_2 . *ACS Nano*, 2019, vol. 13, no. 4, pp. 4091–4100. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08649>
17. Liao X., Xu C., Fan Z. P., Lan Y. Y., Li N., Chu C. G., Wang A. Q., Sun D., Liao Z. M. Gate-enhanced broadband photodetection based on Cd_3As_2 /graphene Dirac heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 2023, vol. 122, no. 3, pp. 031105. <https://doi.org/10.1063/5.0139561>
18. Uchida M., Koretsune T., Sato S., Kriener M., Nakazawa Y., Nishihaya S., Taguchi Y., Arita R., Kawasaki M. Ferromagnetic state above room temperature in a proximitized topological Dirac semimetal. *Phys. Rev. B*, 2019, vol. 10, no. 24, pp. 245148-1 – 245148-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.245148>
19. He L., Jia Y., Zhang S., Hong X., Jin C., Li S. Pressure-induced superconductivity in the three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 . *NPJ Quantum Materials*, 2016, vol. 1, pp. 16014.
20. He W., Huichao W., Haiwen L., Hong L., Wuhao Y., Shuang J., Xiong-Jun L., Xie X. C., Jian W., Jian W. Observation of superconductivity induced by a point contact on 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 crystals. *Nature materials*, 2016, vol. 15, no. 1, pp. 38–42.
21. Aggarwal L., Gaurav A., Thakur G. S., Haque Z., Ganguli A. K., Sheet G. Unconventional superconductivity at mesoscopic point contacts on the 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature materials*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 32–37.
22. Li N., Tan Z. B., Chen J. J., Zhao T. Y., Chu C. G., Wang A. Q., Pan Z. C., Yu D., Liao Z. M. Gate modulation of anisotropic superconductivity in Al-Dirac semimetal Cd_3As_2 nanoplate-Al Josephson junctions. *Superconductor Science and Technology*, 2022, vol. 35, no. 4, pp. 044003.

23. Suslov A. V., Davydov A. B., Oveshnikov L. N., Morgun L. A., Kugel K. I., Zakhvalinskii V. S., Pilyuk E. A., Kochura A. V., Kuzmenko A. P., Pudalov V. M., Aronzon B. A. Observation of subkelvin superconductivity in Cd_3As_2 thin films. *Physical Review B*, 2019, vol. 99, is. 9, pp. 094512.
24. Oveshnikov L. N., Davydov A. B., Suslov A. V., Ril A. I., Marenkin S. F., Vasiliev A. L., Aronzon B. A. Superconductivity and Shubnikov - de Haas effect in polycrystalline Cd_3As_2 thin films. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, is. 1, pp. 4601.
25. Rashidi A., Kealhofer R., Lygo A. C., Huang V., Stemmer S. Induced superconductivity in the two-dimensional topological insulator phase of cadmium arsenide. *APL Materials*, 2023, vol. 11, no. 41, pp. 041117.
26. Kovaleva N., Fekete L., Chvostova D., Muratov A. Morphology and optical properties of thin Cd_3As_2 films of a Dirac semimetal compound. *Metals*, 2020, vol. 10, is. 10, pp. 1398.
27. Lygo A. C., Guo B., Rashidi A., Huang V., Cuadros-Romero P., Stemmer S. Two-dimensional topological insulator state in cadmium arsenide thin films. *Physical Review Letters*, 2023, vol. 130, no. 427, pp. 046201.
28. Jurusik J. The columnar microstructure of amorphous cadmium arsenide thin films. *Thin Solid Films*, 1994, vol. 248, pp. 178–183.
29. Jalilov N. S., Sanygin V. P., Kverdakov A. M., Pashkova O. N. Poluchenie i svoistva tonkikh plenok Cd_3As_2 i Zn_3P_2 [Synthesis and properties of Cd_3As_2 and Zn_3P_2 thin films]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy = Proceedings AN SSSR. Inorganic Materials*, 1990, vol. 26, is. 9, pp. 1975–1976.
30. Nakazawa Y., Uchida M., Nishihaya S., Sato S., Nakao A., Matsuno J., Kawasaki M. Molecular beam epitaxy of three-dimensionally thick Dirac semimetal Cd_3As_2 films. *APL Materials*, 2019, vol. 7, pp. 071109.
31. Schumann T., Goyal M., Kim H., Stemmer S. Molecular beam epitaxy of Cd_3As_2 on a III-V substrate. *APL Materials*, 2016, vol. 4, pp. 126110.
32. Dubowski J. J., Williams D. F. Pulsed laser evaporation of Cd_3As_2 . *Applied Physics Letters*, 1984, vol. 44, pp. 339.
33. Kochura A. V., Zakhvalinskii V. S., Htet Aung Zaw, Ril A. I., Pilyuk E. A., Kuz'menko A. P., Aronzon B. A., Marenkin S. F. Sintez magnetronnym raspyleniem i struktura tonkikh plenok arsenida kadmiya [Growth of Thin Cadmium Arsenide Films by Magnetron Sputtering and Their Structure]. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*, 2019, vol. 55, iss. 9, pp. 879–886.
34. Zhang S. X., Zhang J., Wu Y., Kang T. T., Li N., Qiu X. F., Chen P. P. Effect of Cd/As flux ratio and annealing process on the transport properties of Cd_3As_2 films grown by molecular beam epitaxy. *Materials Research Express*, 2020, vol. 7, pp. 106405.
35. Jalilov N. S., Sanygin V. P., Juriev G. S., Marenkin S. F., Lasarev V. B. Orientirovannye plenki poluprovodnikovykh soedinenii Zn_3As_2 i Cd_3As_2 na sapfirovykh podlozhkakh [Oriented films of Zn_3As_2 and Cd_3As_2 semiconductor compounds on sapphire substrates]. *Zhurnal Neorganicheskoi khimii = Journal of Inorganic Chemistry*, 1992, vol. 37, no. 9, pp. 1950–1954.
36. Dubowski J. J., Norman P., Sewell P. B., Williams D. F., Krolicki F., Lewicki M. Cadmium arsenide films prepared by pulsed laser evaporation: electrical properties and lattice parameters. *Thin Solid Films*, 1987, vol. 147, pp. L-51 – L-54.
37. Davydov A. B., Oveshnikov L. N., Suslov A. V., Ril A. I., Marenkin S. F., Aronzon B. A. Sverkhprovodimost' v tonkikh plenках dirakovskogo polumetalla Cd_3As_2 . [Superconductivity in Thin Films of the Dirac Semimetal Cd_3As_2]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2020, vol. 62, is. 3, pp. 419-422.

38. Nakazawa Y., Uchida M., Nishihaya Sh., Kriener M., Kozuka Yu., Taguchi Y., Kawasaki M. Structural characterization of high-mobility Cd_3As_2 films crystallized on SrTiO_3 . *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, pp. 2244.
39. Din M., Gould R.D. Van der Pauw resistivity measurements on evaporated thin films of cadmium arsenide, Cd_3As_2 . *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252, pp. 5508–5511.
40. Ril A. I., Marenkin S. F. Cadmium arsenides: structure, synthesis of bulk and film crystals, magnetic and electrical properties (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, no. 14, pp. 2005–2016.
41. Nipan G. D., Grinberg Ya. H., Lasarev V. B. Tenzimetrichekie issledovaniya sublimatsii Cd_3As_2 [Tensimetric studies of Cd_3As_2 sublimation]. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*, 1989, vol. 63, is. 2, pp. 325–328.
42. Feder J. Fraktaly [Fractals]. Moscow, Mir Publ., 1991. 254 p.
43. Samsonov V. M., Kuznetsova Yu. V., D'yakova E. V. O fraktal'nykh svoistvakh agregatov metallicheskih nanoklasteroi na tverdoi poverkhnosti [Fractal properties of aggregates of metal nanoclusters on solid surface]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*, 2016, vol. 86, no. 2, pp. 71–77.
44. Kuzmenko A. P., Thant Sin Win, Myo Min Than, Kuzko A. V., Naw Dint. Strukturirovanie magnetronnykh nanoplenok Zr pri otzhige $T_D < T_{an} < T_m$ v atmosfere [Structuring of Magnetron Zr nanofilms Upon Annealing $T_D < T_{an} < T_m$ in the Atmosphere]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11(2), pp. 133–150.
45. Weszka J., Renucc M. I., Zwick A. Some aspects of raman scattering in Cd_3As_2 single crystals. *Physics Status Solidi (B)*, 1986, vol. 133, pp. 57.
46. Schönherr P., Hesjedal T. Structural properties and growth mechanism of Cd_3As_2 nanowires. *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 106, pp. 013115.
47. Cheng P., Zhang C., Liu Y., Yuan X., Song F., Sun Q., Zhou P., Zhang D. W., Xiu F. Thickness-dependent quantum oscillations in Cd_3As_2 thin films. *New J. Physics*, 2016, vol. 18, pp. 083003.
48. Kochura A. V., Oveshnikov L. N., Kuzmenko A. P., Davydov A. B., Gavrilkin S. Yu., Zakhvalinskii V. S., Kulbachinskii V. A., Khokhlov N. A., Aronzon B. A. Vapor-phase synthesis and magnetoresistance of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0.007$) single crystals. *JETP Letters*, 2019, vol. 109, no. 3, pp. 175–179.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кочура Алексей Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: akochura@gmail.com,
ORCID: 0000-0002-7941-8404

Aleksey V. Kochura, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Deputy Head for Research of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: akochura@gmail.com,
ORCID: 0000-0002-7941-8404

Зо Хтет Аунг, аспирант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zawh0898@gmail.com

Zaw Htet Aung, Post-Graduate Student of the Department of the of Nanotechnology and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zawh0898@gmail.com

Захвалинский Василий Сергеевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-7055-8243

Vasily S. Zakhvalinsky, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-7055-8243

Пилук Евгений Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: pilyuk@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-4979-5724

Evgenii A. Pilyuk, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: pilyuk@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-4979-5724

Кочура Евгения Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры программной инженерии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ekochura@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7735-5393

Evgeniya P. Kochura, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Programm Engineering Department, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ekochura@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7735-5393

Риль Алексей Юрьевич, младший научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: ril_alexey@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7745-2529

Aleksey Yu. Ril, Junior Researcher, Laboratory of Semiconductor and Dielectric Materials of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: ril_alexey@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7745-2529

Виктор Михайлович Емельянов, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Victor M. Emelaynov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

Изучение сорбции фенола непищевыми отходами переработки пшеницы

О. В. Бурыкина¹ ✉, З. С. Коновальцева¹, К. В. Волвенкина¹

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

✉ e-mail: buoksana@yandex.ru

Резюме

Целью исследования является изучение процесса сорбции фенола отходами переработки пшеницы. Охране окружающей среды в современном мире уделяется большое внимание, особенно водным ресурсам, поскольку для существования человеку необходима чистая вода. Современные предприятия различных отраслей промышленности и сельского хозяйства все чаще внедряют в производство безотходные технологии или высокоэффективные методы очистки сточных вод. Одним из простых в аппаратном оформлении и выполнении, но очень эффективным является сорбционный метод. Использование в качестве сорбентов отходов производства весьма перспективно, т. к. позволяет, кроме экологической проблемы, решать вопрос утилизации или вторичного использования отходов производства.

Методы. При изучении состава половы пшеницы использовались следующие методы: определение золы и влаги – весовой; целлюлозы – азотно-спиртовой, пентозанов – спектрофотометрический с орсином, лигнина – метод Комарова. Сорбцию фенола отходами переработки пшеницы (полова) проводили методом одноступенчатой статической сорбции при температуре 25°C.

Выявление характера сорбции фенола непищевыми отходами переработки зерна проводили с использованием метода ИК-спектроскопии. С помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet i S50 FT-IR без формования таблеток в диапазоне 4000–400 см⁻¹ были сняты ИК-спектры фенола, половы пшеницы и половы пшеницы после сорбции фенола.

Результаты. При изучении химического состава половы пшеницы установлено, что основными компонентами являются целлюлоза (34,8%), пентазаны (19,7%), лигнин (23,1%).

При анализе полученных ИК-спектров было выяснено, что в ИК-спектре непищевых отходов переработки пшеницы после сорбции фенола проявляется пик при 2323,37 см⁻¹, что связано с образованием связи между подвижным атомом водорода бензилспиртовой группы лигнина с гидроксильной группой фенола.

Заключение. ИК-спектроскопическое исследование процесса сорбции фенола непищевыми отходами переработки пшеницы (полова) показало, что при сорбции фенола между сорбентом и сорбатом возникает химическая связь, которая на ИК-спектре проявляется в виде новой полосы поглощения.

Ключевые слова: фенол; сорбция; ИК-спектроскопия; отходы; полова.

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

Для цитирования: Бурыкина О. В., Коновальцева З. С., Волвенкина К. В. Изучение сорбции фенола непищевыми отходами переработки пшеницы // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 222–234. [https://doi.org/ 10.21869/2223-1528-2023-13-2-222-234](https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-222-234)

Поступила в редакцию 22.02.2023

Подписана в печать 15.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Study of the Sorption of Phenol with Non-Food Waste Wheat Processing

Oksana V. Burykina¹ ✉, Zlata S. Konovaltseva¹, Kristina V. Volvenkina¹

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

✉ e-mail: buoksana@yandex.ru

Abstract

The purpose of the work is to study the process of phenol sorption by wheat processing wastes. Much attention is paid to environmental protection in the modern world, especially water resources, since clean water is necessary for human existence. Modern enterprises of various industries and agriculture are increasingly introducing waste-free technologies or highly efficient wastewater treatment methods into production. One of the simple in hardware design and implementation, but very effective, is the sorption method. The use of production waste as sorbents is very promising, because, allows, in addition to the environmental problem, to solve the issue of disposal or recycling of production waste.

Methods. When studying the composition of chaff wheat, the following methods were used: determination of ash and moisture - by weight; cellulose - nitrogen-alcohol, pentosans - spectrophotometric with orsin, lignin - Komarov's method.

Sorption of phenol by wheat processing waste was carried out by the method of single-stage static sorption at a temperature of 25°C.

Identification of the nature of phenol sorption by non-food waste from grain processing was carried out using the IR spectroscopy method. Using the Nicoletti S50 FT-IR IR-Fourier spectrometer without molding tablets in the range of 4000 - 400 cm⁻¹, the IR spectra of phenol, wheat chaff and wheat chaff after phenol sorption were taken.

Results. Analysis of the chemical composition of wheat waste (chaff) showed that the main components are cellulose (34.8%), pentazans (19.7%), lignin (23.1%).

When analyzing the obtained IR spectra, it was found that in the IR spectrum of non-food waste from wheat processing after phenol sorption, a peak appears at 2323.37 cm⁻¹, which is associated with the formation of a bond between the mobile hydrogen atom of the benzyl alcohol group of lignin with the hydroxyl group of phenol.

Conclusion. IR-spectroscopic study of the process of sorption of phenol by non-food waste from wheat processing (chaff) showed that during the sorption of phenol, a chemical bond arises between the sorbent and the sorbate, which manifests itself in the IR spectrum as a new absorption band.

Keywords: phenol; sorption; IR spectroscopy; waste; polova.

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

For citation: Burykina O. V., Konovaltseva Z. S., Volvenkina K. V. Study of the Sorption of Phenol with Non-Food Waste Wheat Processing. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 222–234. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-222-234>

Received 22.02.2022

Accepted 15.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Бурное развитие предприятий различных отраслей промышленности приводит к увеличению антропогенных загрязнений, попадающих в окружающую среду. Одними из наиболее уязвимых среди природных объектов, подверженных негативному влиянию человека, являются поверхностные и грунтовые воды, поэтому большое внимание уделяют регулярному контролю состояния объектов гидросферы [1–5]. Мониторингу состояния природных и поверхностных вод г. Курска и Курской области посвящено множество НИР студентов экологического профиля ЮЗГУ [6–8].

Наибольший вред здоровью человека наносят техногенные химические вещества, стойкие в водной среде и обладающие мутагенным и канцерогенным действием, а также способностью негативно влиять на репродуктивную функцию человека. Одним из опасных ксенобиотиков, загрязняющих природные воды, является фенол и его производные [9].

Фенольные соединения нашли широкое применение на предприятиях нефтехимической (краски, пестициды, фенолформальдегидные смолы), нефтеперерабатывающей (полимеры, пластмассы, смазочные и растворяющие вещества), целлюлозно-бумажной, фармацевтической промышленности, поэтому они часто встречаются в сточных водах предприятий этих отраслей [10].

Сбросы фенола в водоемы приводят к нарушению газообмена в водном объекте, изменяется естественная концентрация растворенного в воде кислорода, тормозятся биологические процессы, что может привести к гибели водной флоры и фауны. Водоемы с повышенным содержанием фенола покрываются пленкой, вода приобретает запах и вкус фенола, а рыба – формальдегида.

По влиянию на организм человека фенол и его производные относятся к веществам 2 класса опасности (ГОСТ 23519-93. Фенол синтетический технический). Он негативно влияет на органы дыхания, вызывая боль в глотке, попадая внутрь организма, снижает артериальное давление, возникает сердечная недостаточность, при контакте с кожей появляются ожоги, раны [11]. Длительное употребление воды с повышенным содержанием фенола и его производных приводит к нарушению функции нервной системы, поражению внутренних органов, например, печени и почек. ПДК фенола в воде, используемой в хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых целях, составляет 0,001 мг/л.

На сегодняшний момент для очистки сточных вод от поллютантов различного происхождения широко используются сорбционные методы, причем использование вместо традиционных сорбентов (катиониты, аниониты, активированный уголь, цеолиты и др.) природных сорбентов местного происхождения [12–15] или отходов промышленных предприятий [16–17] является экономически выгодным, т. к. снижаются затраты на транспортировку сырья для производства сорбента.

Ранее [10; 18–21] было выявлено большое сорбционное средство растительного сорбента по отношению к органическим загрязнителям водных объектов.

Материалы и методы

При гравиметрическом определении влажности 1 г пшеничной соломы высушивали при $(103 \pm 2^\circ\text{C})$ до постоянной массы. Влажность отходов переработки пшеницы определили, используя выражение

$$W = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 – вес образца перед сушкой, г; m_2 – вес образца после сушки, г.

Определение коэффициента пересчета на абсолютно сухое вещество проводили, используя выражение

$$K_{\text{сух}} = \frac{100 - W}{100}, \quad (2)$$

где W – влажность отходов переработки пшеницы, %.

Для определения золы 3 г отходов переработки пшеницы обугливали. Полученное обугленное вещество прокаливали в муфельной печи при 580°C до достижения постоянной массы. Используя выражение

$$З = \frac{m \cdot 100}{m_1 \cdot K_{\text{сух}}}, \quad (3)$$

где m – вес золы, г; m_1 – количество отходов переработки пшеницы, взятое для анализа, г; $K_{\text{сух}}$ – коэффициент пересчета на абсолютно сухое вещество, определили количество золы в процентах по массе.

Для определения целлюлозы проводили делигнификацию исследуемых отходов переработки пшеницы азотно-спиртовым методом. К 1 г половы добавили азотно-спиртовую смесь объемом 25 см³ и медленно кипятили на водяной бане 60 минут. Жидкая фаза была отделена через стеклянный фильтр с постоянной массой. Обработку азотно-спиртовой смесью проводили 3 раза. После третьей обработки проверили полноту делигнификации (отрицательная проба с флороглюцином). Полученную целлюлозную массу промывали на стеклянном фильтре 10 см³ азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой до pH = 7. Высушивание фильтра с целлюлозой проводили при (105±2)°C до постоянного веса.

Используя выражение

$$Ц = \left(\frac{m}{q \cdot K_{\text{сух}}} \right) \cdot 100 \cdot \frac{100 - П}{100}, \quad (4)$$

где m – вес целлюлозы, г; g – навеска изучаемого образца сырья, г; $K_{\text{сух}}$ – коэффициент пересчета на абсолютно сухое вещество; $П$ – количество остаточных пентозанов в целлюлозе, %, рассчитали количество целлюлозы в процентах по массе.

Количественное определение пентазанов проводилось спектрофотометрически с использованием метода калибровочного графика (ГОСТ 10820-75. Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентазанов).

Для извлечения фурфурола в колбу Эрленмейера поместили 1 г половы, 20 г NaCl и 100 см³ 13%-ного раствора хлористоводородной кислоты. Нагревание колбы проводили на глицериновой бане (164–166°C). Затем добавили 30 см³ 13%-ного раствора хлороводородной кислоты и продолжили нагревание. Перегонку проводили до получения жидкой фазы объемом 225 см³. Полученную жидкую фазу перенесли в мерную колбу на 250 см³ и прилили до метки 13%-ный раствор хлористоводородной кислоты. В колбу Эрленмейера на 100 см³ поместили 5 см³ полученного раствора и добавили 25 см³ раствора орсины, перемешали и выдержали при 20°C 50 мин. Далее к содержимому в колбе прилили 20 мл этилового спирта, перемешали и выдержали при 20°C 10–15 мин, а затем определили оптическую плотность полученного раствора относительно холостой пробы на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ с длиной волны 630 нм. Используя измеренную оптическую плотность, по градуировочному графику нашли массу пентозанов.

При приготовлении холостой пробы вместо раствора фурфурола использовали 5 см³ 13%-ного раствора хлороводородной кислоты.

Для приготовления стандартных образцов, используемых при построении калибровочного графика, в 10 колб Эрленмейера отобрали 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 и 50 см³ проб 1 г/л раствора целлюлозы. В каждой отобранной пробе опреде-

лили фурфурол, используя ту же методику, что и при определении его в образце половы. Далее построили график зависимости $A = f(m)$.

Используя выражение

$$\Pi = \frac{q \cdot 10}{m \cdot (100 - W)}, \quad (5)$$

где g – количество пентозанов в пробе, мг; m – вес сухого образца половы, г; W – влажность образца половы, %, рассчитали содержание пентозанов (мас. %) к сухой навеске половы.

Используя метод Комарова, определили содержание лигнина: 1 г пшеничной половы, обработанной спирто-толуольной смесью, поместили в колбу Эрленмейера, добавили 15 см³ серной кислоты с плотностью 1,64 г/см³ и выдержали в термостате при 24–25°C 2,5 ч при периодическом помешивании. Полученную смесь перенесли в круглодонную колбу объемом 500 см³, смывая лигнин 200 см³ дистиллированной водой. Содержимое колбы кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Далее лигнин отфильтровывали на стеклянном фильтре, высушенном до постоянной массы. Лигнин промывали горячей водой до отрицательной кислой пробы по метиловому оранжевому. Фильтр с лигнином сушили до достижения постоянной массы при (105±2)°C.

Используя выражение

$$L = \frac{m}{q} \cdot K_s \cdot 100, \quad (6)$$

где m – количество лигнина, г; g – вес половы пшеницы, г; K_s – коэффициент экстракции лигнина, рассчитали количество лигнина (мас. %) в образце отходов переработки пшеницы.

Сорбцию фенола проводили в статических условиях при комнатной температуре: 50 см³ 0,1 г/л водного раствора фенола прилили к 1 г сорбента (полова пшеницы) и перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 минут. Количество остаточного фенола определяли броматометрическим методом и рассчитали сорбцию фенола (%) половой пшеницы.

Далее, используя ИК-Фурье-спектрометр Nicolet iS50 FT-IR, были получены ИК-спектры: фенола, отходов переработки пшеницы до и после сорбции в области 4000–400 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Предварительно изучили химический состав отходов переработки пшеницы, а именно содержание целлюлозы, пентозанов, лигнина и золы. Перед определением содержания золы определили влажность исследуемых отходов пшеницы, которая составила 3,35%.

Анализ данных, полученных при определении химического состава отходов переработки пшеницы (табл.), показал, что основными компонентами являются целлюлоза и лигнин.

Таблица. Химический состав отходов переработки пшеницы

Table. Chemical composition of wheat processing waste

Соединение	Количество, %
Целлюлоза	34,8
Пентозаны	19,7
Лигнин	23,1
Зола	4,2
Влажность	3,35

Проведенная сорбция показала, что 1 г половы пшеницы извлекают 97,7% фенола из его раствора с концентрацией 0,1 г/л.

В спектре фенола (рис. 1) при $3228,82\text{ см}^{-1}$ видна широкая полоса валентных колебаний гидроксигруппы межмолекулярной водородной связи, при

$1368,15\text{ см}^{-1}$ и $1314,43\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы, соответствующие плоским деформационным колебаниям ОН-группы, а при $616,7\text{ см}^{-1}$ – полоса внеплоскостных деформационных колебаний ОН-группы, участвующих в образовании водородной связи.

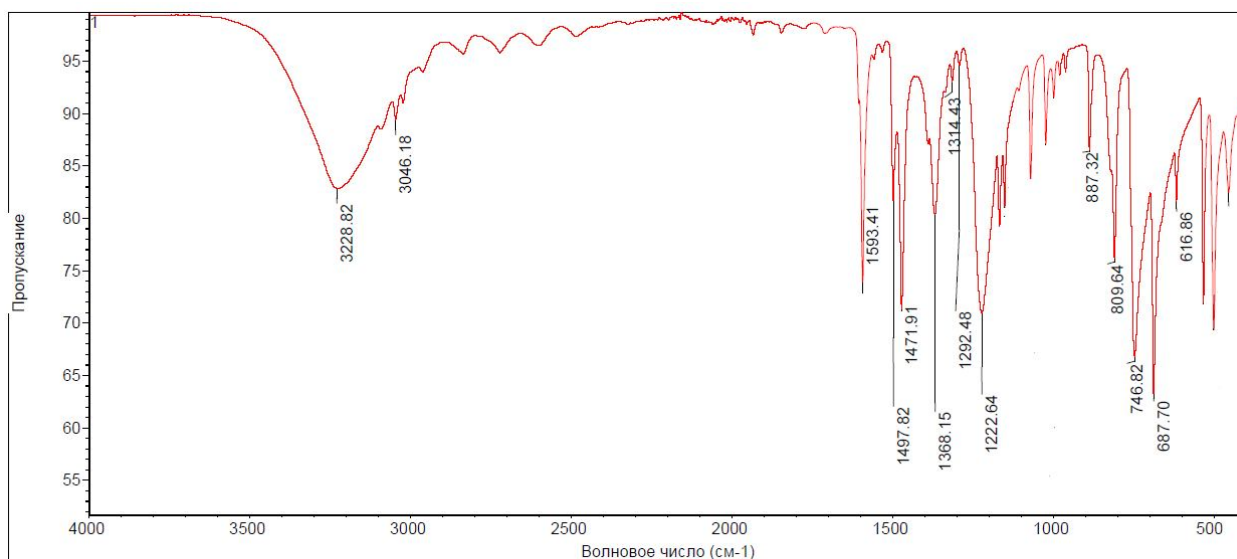


Рис. 1. ИК-спектр фенола

Fig. 1. The IR spectrum of phenol

Кроме того, в спектре наблюдаются полосы валентных колебаний связей в ароматическом кольце: С-С-связи ($1593,41, 1497,82, 1471,91\text{ см}^{-1}$), С-Н связи ($3046,18\text{ см}^{-1}$); валентные колебания связи С-О ($1222,64, 1292,48\text{ см}^{-1}$), а также внеплоскостные деформационные колебания связей С-С ($687,7\text{ см}^{-1}$) и С-Н ($809,64, 887,32$ и $746,82\text{ см}^{-1}$) ароматического кольца.

В ИК-спектре отходов переработки зерна пшеницы (половы) до сорбции (рис. 2) проявляются следующие характерные полосы поглощения: широкая и интенсивная валентных колебаний гидроксигруппы целлюлозы, связанных водородными связями ($3299,97\text{ см}^{-1}$); асимметричных валентных колебаний С-Н-связей в CH_2 -группах ($2917,52\text{ см}^{-1}$), адсорбированной воды ($1636,92\text{ см}^{-1}$), С-Н

(1150 см^{-1}), группы CH_2 ($1030,85\text{ см}^{-1}$), интенсивная полоса валентных колебаний группы С-О ($1030,85\text{ см}^{-1}$). Полоса поглощения при $1712,35\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям сопряженных связей С=О в лигнине, а при $1501,00\text{ см}^{-1}$ – колебаниям его ароматического кольца.

В области $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания СН-групп бензольного кольца, валентные колебания связей С-О в аморфной области целлюлозы и деформационные колебания групп -ОН-, СН-, CH_2 - и СН-ОН.

Полоса внеплоскостных деформационных колебаний гидроксильных групп целлюлозы наблюдается в области $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

На рисунке 3 приведен ИК-спектр отходов переработки пшеницы после сорбции фенола.

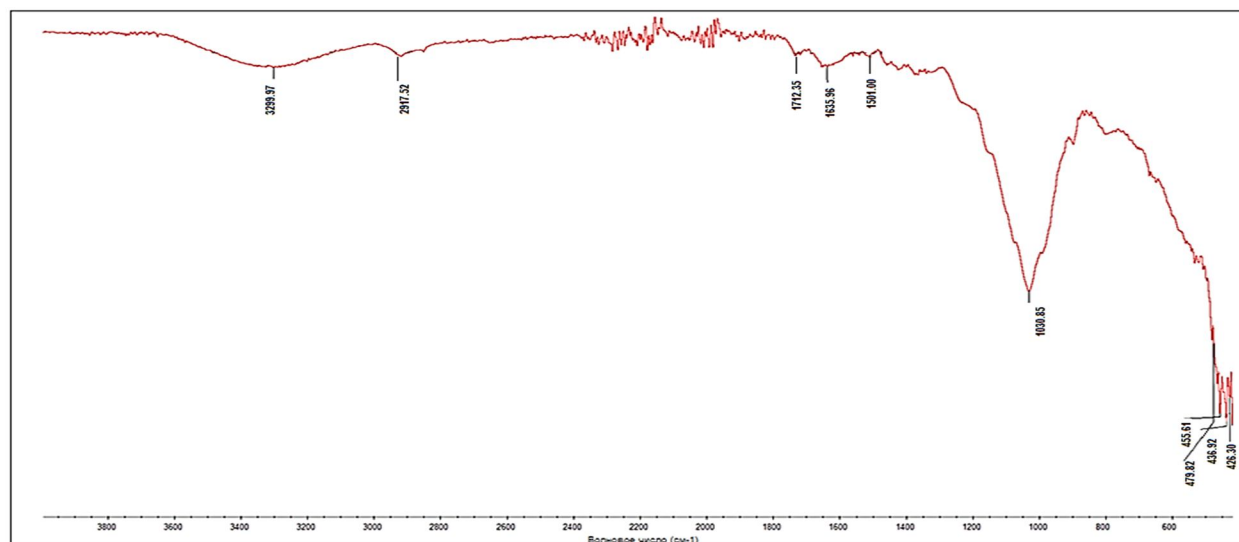


Рис. 2. ИК-спектр отходов переработки зерна пшеницы до сорбции

Fig. 2. IR spectrum of wheat grain processing waste before sorption

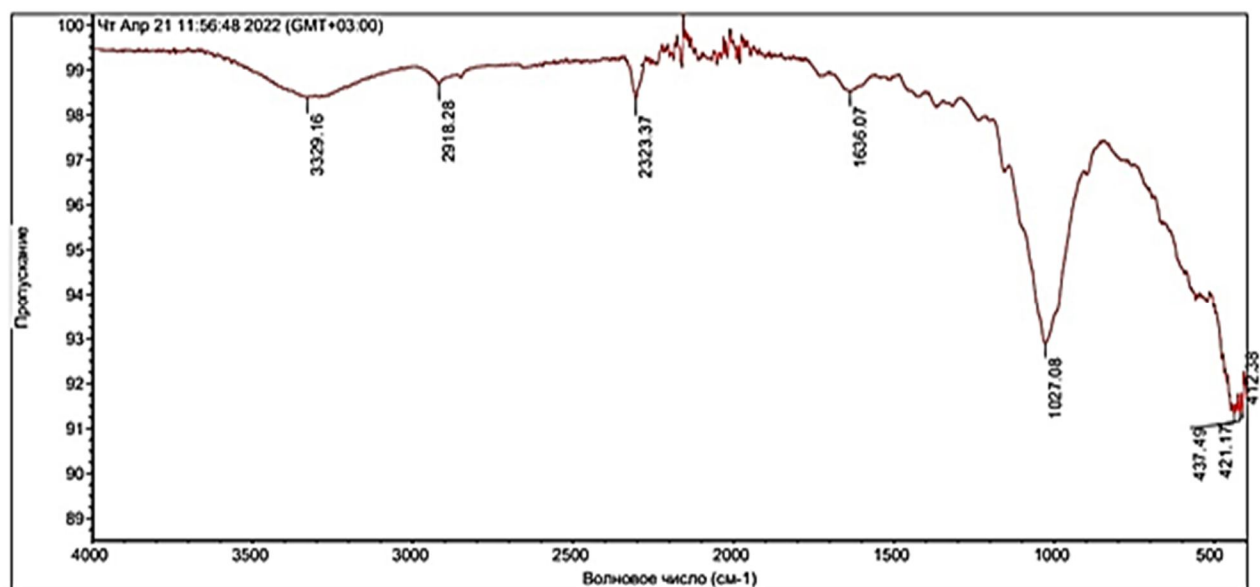
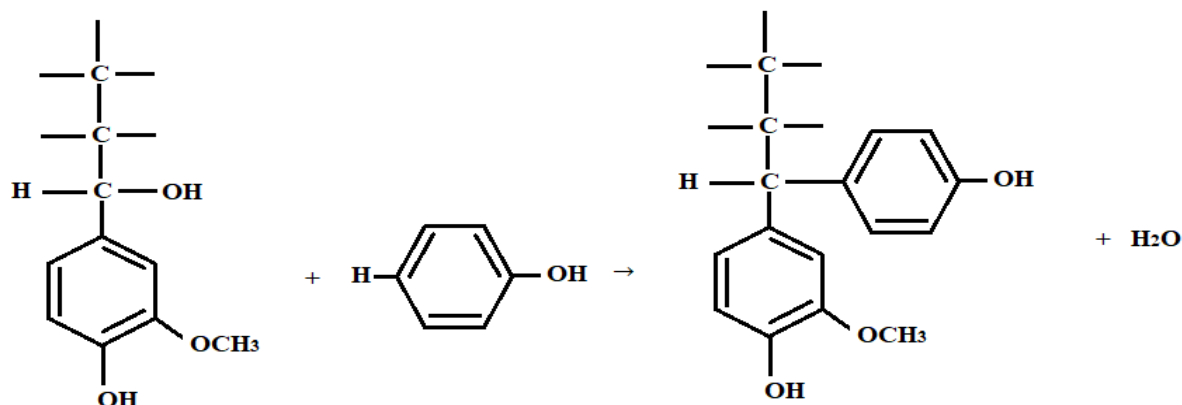


Рис. 3. ИК-спектр отходов переработки зерна пшеницы после сорбции

Fig. 3. IR-spectrum of wheat grain processing waste after sorption

Сравнение ИК-спектров фенола, полловы пшеницы до и после сорбции фенола показало, что в спектре отходов пшеницы после сорбции фенола появляется новая полоса при $2323,37\text{ см}^{-1}$, которая отсутствует как в спектре полловы пшеницы до

сорбции, так и в спектре фенола. Появление нового пика связано с взаимодействием гидратированной формы фенола и лигнина, входящего в состав отходов переработки пшеницы.



Фенол присоединяется к лигнину за счет взаимодействия бензилспиртовых групп лигнина с подвижным атомом водорода в *o*- и *n*-положении к гидроксильной группе фенола [22].

Выводы

Анализ ИК-спектров показал, что сорбция фенола отходами переработки пшеницы сопровождается химическими взаимодействиями между фенолом и лигнином, входящим в состав растительных отходов.

Список литературы

1. Мешалкин А. В., Дмитриевна Т. В., Шемель И. Г. Экологическое состояние гидросферы / под ред. А. П. Коржавого. Калуга : Изд-во науч. лит. Н. Ф. Бочкаревой, 2007. 263 с.
2. Комплексная оценка влияния сбросов загрязняющих веществ объектов негативного воздействия на состояние гидросферы / М. В. Зильберман, М. В. Черепанов, Е. А. Пичугин [и др.] // Экология урбанизированных территорий. 2021. № 3. С. 71–76. <https://doi.org/10.24412/1816-1863-2021-3-71-76>.
3. Фатьянова Е. А., Мальцева В. С., Бурыкина О. В. Экологическое обследование прудов г. Курска и Курского водохранилища // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2012. № 2, ч. 3. С. 270–274.
4. Бурыкина О. В., Мальцева В. С. Оценка состава поверхностных и грунтовых вод окрестностей г. Курска // Научное обеспечение агропромышленного производства: материалы Международной научно-практической конференции / отв. за выпуск И. Я. Пигорев. Курск: Курская гос. сельскохозяйственная акад. им. проф. И. И. Иванова, 2010. Ч. 2. С. 287–290.
5. О качестве природных вод водохозяйственного комплекса г. Курска / Т. И. Зеленкова, С. Н. Хоботова, В. С. Мальцева, О. В. Бурыкина // Проблемы развития аграрного сектора региона : материалы Всероссийской научно-практической конференции: в 4 ч. Курск: Курская гос. сельскохозяйственная акад. им. проф. И. И. Иванова, 2006. Ч. 3. С. 178–180.
6. Бурыкина О. В., Мальцева В. С., Фатьянова Е. А. Организация учебной и научно-исследовательской работы студентов-экологов ЮЗГУ // Экологическое образование и охрана окружающей среды: Технические университеты в формировании единого научно-технологического и образовательного пространства СНГ: сборник статей / под ред. А. А. Александрова. М.: Ассоциация технических университетов, 2014. Ч. I. С. 98–103.
7. Бурыкина О. В., Мальцева В. С., Фатьянова Е. А. Использование метода проектов при организации самостоятельной и научно-исследовательской работы студентов при изучении дисциплин химического профиля в ЮЗГУ // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 4 (43), ч. 3. С. 257–261.

8. Мальцева В. С., Фатьянова Е. А., Бурыкина О. В. Научно-исследовательская работа как один из путей совершенствования экологического образования студентов // Методы решения экологических проблем / под ред. Л. Г. Мельника. Сумы: Сумский национальный аграрный ун-т, 2015. Т. 4. С. 321–335. EDN VDNJWL.

9. Куленцан А. Л., Марчук Н. А. Влияние на человека загрязняющих веществ в г. Москва // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2022. Т. 65, № 9. С. 129–137. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226509.6619>.

10. Волвенкина К. В., Коновальцева З. С. Анализ изотермы сорбции раствора фенола отходами переработки зерновых культур // Юность и знания – гарантия успеха – 2022: сборник научных статей 9-й Международной молодежной научной конференции: в 3 т. / редкол.: А. А. Горохов (отв. ред.). Курск: Университетская книга, 2022. Т. 3. С. 55–58.

11. Филова В. Ф. Общая токсикология / под ред. Б. А. Курляндского. М.: Медицина, 2002. 608 с.

12. Исследование сорбционной способности карбонатных минералов Курской области на примере сорбции ионов меди / Н. В. Фролова, О. О. Пыхова, А. В. Сазонова, В. С. Мальцева, О. В. Бурыкина // Молодежь и XXI век – 2012: материалы IV Международной молодежной научной конференции / отв. ред.: А. А. Горохов. Курск: Университетская книга, 2012. С. 231–233.

13. Афонина А. П., Бурыкина О. В. Исследование влияния химической модификации глинистых пород на очистку вод от промышленных красителей // Формирование профессиональной направленности личности специалистов – путь к инновационному развитию России: материалы Всероссийской научно-практической конференции. Пенза: Пензенский гос. аграрный ун-т, 2019. С. 18–21.

14. Будыкина Д. В., Разиньков Д. Ю., Бурыкина О. В. Исследование сорбционных способностей модифицированной глины для очистки сточных вод от промышленного красителя // Актуальные проблемы современной науки в 21 веке: сборник материалов 4-й Международной научно-практической конференции. Махачкала: Апробация, 2014. Ч. 1. С. 13–14.

15. Очистка природных вод Курской области от ионов тяжелых металлов меловыми породами местного происхождения / А. П. Афонина, В. В. Воропаева, К. А. Левина, И. А. Махрамов, О. В. Бурыкина // Современные проблемы экологии: доклады XXII Международной научно-практической конференции / под общ. ред. В. М. Панарина. Тула: Инновационные технологии, 2019. С. 19–21.

16. 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 / отв. ред.: Л. М. Миронович. Курск: Университетская книга, 2015. С. 195–196.

17. Афонина А. П., Махрамов И. А., Бурыкина О. В. Исследование сорбционной способности берёзовых опилок по отношению к красителю катионному розовому 2С // Будущее науки – 2019: сборник научных статей 7-й Международной молодежной научной конференции / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: Университетская книга, 2019. Т. 5. С. 237–240.

18. Мальцева В. С., Бурыкина О. В., Сазонова А. В. Кинетика сорбции кислотных красителей из водных растворов карбонатными породами и отходами кожевенного производства // Безопасность жизнедеятельности. 2014. № 6 (162). С. 16–22.

19. Бурыкина О. В., Гатилова О. В. Изучение сорбционной способности древесных опилок // Современный научный вестник. 2013. Т. 6, № 1. С. 69–71. EDN VQGGTV.

20. Afonina A. P., Burykina O. V. Kinetics of the sorption of cationic pink 2 with a wood sorbent // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2022. Vol. 96, no 3. P. 633–636. <https://doi.org/10.1134/S0036024422030025>.

21. Волвенкина К. В., Коновальцева З. С., Бурыкина О. В. Анализ изотермы сорбции раствора формальдегида отходами переработки зерновых культур // *Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2022: сборник научных статей Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения профессора Ф. Ф. Ниязи* /отв. ред. А. В. Лысенко. Курск: Университетская книга, 2022. С. 47–50.

22. Прикладная химия природных соединений / А. И. Смирнова, В. С. Антонова. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. 94 с.

References

1. Meshalkin A. V., Dmitrievna T. V., Shemel I. G. *Ekologicheskoe sostoyanie gidrosfery* [Ecological state of the hydrosphere]; ed. by A. P. Korzhavoyi. Kaluga, Izd-vo nauch. lit. N. F. Bochkarevoi, 2007. 263 p.

2. Zilberman M. V., Cherepanov M. V., Pichugin E. A., eds. *Kompleksnaya otsenka vliyaniya sbrosov zagryaznyayushchikh veshchestv ob"ektov negativnogo vozdeistviya na sostoyanie gidrosfery* [A comprehensive assessment of the impact of discharges of pollutants of objects of negative impact on the state of the hydrosphere]. *Ekologiya urbanizirovannykh territorii = Ecology of urbanized territories*, 2021, no. 3, pp. 71–76. <https://doi.org/10.24412/1816-1863-2021-3-71-76>

3. Fatyanova E. A., Maltseva V. S., Burykina O. V. *Ekologicheskoe obsledovanie prudov g. Kurska i Kurskogo vodokhranilishcha* [Ecological survey of the ponds of Kursk and the Kursk reservoir]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2012, no. 2, pt. 3, pp. 270–274.

4. Burykina O. V., Maltseva V. S. [Assessment of the composition of surface and groundwater in the vicinity of Kursk]. *Nauchnoe obespechenie agropromyshlennogo proizvodstva. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Scientific support of agro-industrial production. Materials of the International scientific and practical Conference]; ed. by of I. Ya. Pigo-rev. Kursk, Kursk St. Agricultural Acad. named after Professor I. I. Ivanov, 2010, pt. 2, pp. 287–290. (In Russ.)

5. Zelenkova T. I., Khobotova S. N., Maltseva V. S., Burykina O. V. [On the quality of natural waters of the Kursk water management complex]. *Problemy razvitiya agrarnogo sektora regiona. Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Problems of development of the agricultural sector of the region. Materials of the All-Russian scientific and practical conference]. Kursk, Kursk St. Agricultural Acad. named after Professor I. I. Ivanov, 2006, pt. 1, pp. 178–180. (In Russ.)

6. Burykina O. V., Maltseva V. S., Fatyanova E. A. [Organization of educational and research work of environmental students of South State University]. *Ekologicheskoe obrazovanie i okhrana okruzhayushchei sredy: Tekhnicheskie universitety v formirovanii edinogo nauchno-tekhnologicheskogo i obrazovatel'nogo prostranstva SNG. Sbornik statei* [Environmental education and environmental protection : Technical universities in the formation of a unified scientific, technological and educational space of the CIS. Collection of articles]; ed. by A. A. Aleksandrov. Moscow, Association of Technical Universities, 2014, pt. 1, pp. 98–103. (In Russ.)

7. Burykina O. V., Maltseva V. S., Fatyanova E. A. Ispol'zovanie metoda proektov pri organizatsii samostoyatel'noi i nauchno-issledovatel'skoi raboty studentov pri izuchenii distsiplin khimicheskogo profilya v YuZGU [The use of the project method in the organization of independent and research work of students in the study of chemical profile disciplines at South State University]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 4 (43), pt. 3, pp. 257–261.

8. Maltseva V. S., Fatyanova E. A., Burykina O. V. Nauchno-issledovatel'skaya rabota kak odin iz putei sovershenstvovaniya ekologicheskogo obrazovaniya studentov [Research work as one of the ways to improve environmental education of students]. *Metody resheniya ekologicheskikh problem [Methods of solving environmental problems]*; ed. by L. G. Melnik. Sumy, Sumy National Agrarian Univ., 2015, vol. 4, pp. 321–335. EDN VDNJWL.

9. Kulentsan A. L., Marchuk N. A. Vliyanie na cheloveka zagryaznyayushchikh veshchestv v g. Moskva [The influence of pollutants on humans in Moscow]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2022, vol. 65, no. 9, pp. 129–137. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226509.6619>

10. Volvenkina K. V., Konovaltseva Z. S. [Analysis of the isotherm of sorption of phenol solution by waste from grain processing]. *Yunost' i znaniya – garantiya uspekha – 2022. Sbornik nauchnykh statei 9-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii [Youth and knowledge – guarantee of success – 2022. Collection of scientific articles of the 9th International youth scientific conference]*; ed. by A. A. Gorokhov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 55–58. (In Russ.)

11. Filova V. F. Obshchaya toksikologiya [General toxicology]; ed. by B. A. Kurlandsky. Moscow, Medicine Publ., 2002. 608 p.

12. Frolova N. V., Pykhova O. O., Sazonova A. V., Maltseva V. S., Burykina O. V. [Study of sorption capacity of carbonate minerals of Kursk region on the example of sorption of copper ions]. *Molodezh' i XXI vek – 2012: materialy IV Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii [Youth and the XXI century – 2012. Materials of the IV International Youth Scientific Conference]*; ed. by A. A. Gorokhov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2012, pp. 231–233. (In Russ.)

13. Afonina A. P., Burykina O. V. [Investigation of the influence of chemical modification of clay rocks on water purification from industrial dyes]. *Formirovanie professional'noi napravlenosti lichnosti spetsialistov – put' k innovatsionnomu razvitiyu Rossii. Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Formation of professional orientation of the personality of specialists - the way to innovative development of Russia. Materials of the All-Russian scientific and practical conference]*. Penza, Penza St. Agrarian Univ. Publ., 2019, pp. 18–21. (In Russ.)

14. Budykina D. V., Razinkov D. Yu., Burykina O. V. [Investigation of sorption abilities of modified clay for wastewater treatment from industrial dye]. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki v 21 veke. Sbornik materialov 4-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Actual problems of modern science in the 21st century. Proceedings of the 4th International scientific and practical conference]*. Makhachkala, Aprobatsiya Publ., 2014, pp. 13–14. (In Russ.)

15. Afonina A. P., Voropaeva V. V., Levina K. A., Mahramov I. A., Burykina O. V. [Purification of natural waters of the Kursk region from heavy metal ions by chalk rocks of local origin]. *Sovremennye problemy ekologii. Doklady XXII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Modern problems of ecology. Reports of the XXII International scientific and practical conference]*; ed. by V. M. Panarin. Tula, Innovatsionnye tekhnologii Publ., 2019, pp. 19–21. (In Russ.)

16. Efremova A. N., Burykina O. V. I [Investigation of the adsorption activity of the Cretaceous rock of the Kursk region]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii. Materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchennykh* [Fundamental and applied research in chemistry and ecology. Materials of the international scientific and practical conference of students, postgraduates and young scientists]; ed. by L. M. Mironovich. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2015, pp. 195–196. (In Russ.)
17. Afonina A. P., Mahramov I. A., Burykina O. V. [Investigation of the sorption capacity of birch sawdust in relation to the cationic pink dye 2C]. *Budushchee nauki – 2019. Sbornik nauchnykh statei 7-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [The future of science – 2019. Collection of scientific articles of the 7th International Youth Scientific Conference]; ed. by A. A. Gorokhov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2019, pp. 237–240. (In Russ.)
18. Maltseva V. S., Burykina O. V., Sazonova A. V. Kinetika sorbtzii kislotnykh krasitelei iz vodnykh rastvorov karbonatnymi porodami i otkhodami kozhevennogo proizvodstva [Kinetics of sorption of acid dyes from aqueous solutions by carbonate rocks and leather production waste]. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = Safety of life*, 2014, no. 6(162), pp. 16–22.
19. Burykina O. V., Gatilova O. V. Izuchenie sorbtzionnoi sposobnosti drevesnykh opilok [Study of sorption capacity of sawdust]. *Sovremennyyi nauchnyi vestnik = Modern Scientific Bulletin*, 2013, vol. 6, no. 1, pp. 69–71. EDN VQGGTV
20. Afonina A. P., Burykina O. V. Kinetics of the sorption of cationic pink 2 with a Wood Sorbent. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, no. 3, pp. 633–636. <https://doi.org/10.1134/S0036024422030025>
21. Volvenkina K. V., Konovaltseva Z. S., Burykina O. V. [Analysis of the isotherm of sorption of formaldehyde solution by grain processing waste]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii – 2022. Sbornik nauchnykh statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchennykh, posvyashchennoi 80-letiyu so dnya rozhdeniya professora F. F. Niyazi* [Fundamental and applied research in chemistry and ecology – 2022. Collection of scientific articles of the International scientific and Practical Conference of students, postgraduates and young scientists dedicated to the 80th anniversary since the birth of Professor F. F. Niyazi]; ed. by A. V. Lysenko. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 47–50. (In Russ.)
22. Smirnova A. I., Antonova V. S. Prikladnaya khimiya prirodnykh soedinenii [Applied chemistry of natural compounds]. St. Petersburg, VSTE SPbGUPTD, 2020. 94 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Бурыкина Оксана Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: buoksana@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-3023-8207

Oksana V. Burykina, Cand. of Sci. (Chemical), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: buoksana@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-3023-8207

Коновальцева Злата Сергеевна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zlatakonovaltceva@mail.ru

Волвенкина Кристина Владимировна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: christinavolvenkina@gmail.com

Zlata S. Konovaltseva, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zlatakonovaltceva@mail.ru

Kristina V. Volvenkina, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: christinavolvenkina@gmail.com

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-235-249>

Изотермы сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами промышленных предприятий из водных растворов

А. В. Лысенко¹ ✉, Т. А. Молокеедова¹, Ю. В. Соколова²

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

² АО «НПО Лавочкина»
ул. Ленинградская, д. 24, г. Химки 141402, Российская Федерация

✉ e-mail: bgalav@mail.ru

Резюме

Целью настоящей работы являлось изучение изотерм процесса сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами промышленных предприятий из водных растворов.

Методы. В качестве сорбента использовались техногенные отходы сахарного производства (дефекационная грязь АО «Сахарный комбинат Львовский»), кожевенного производства (хромовая стружка Курский кожевенный завод ООО «Курская кожа») и предприятия авиационного приборостроения (гальванический шлам АО «Авиаавтоматика» им. В. В. Тарасова).

В качестве сорбатов выбраны ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , поскольку проблема обезжелезивания является особенно актуальной для Курской области из-за условий образования и особенностей формирования природных и сточных вод.

В качестве научного основания для изучения сорбции предложен термодинамический подход, согласно которому сорбционные свойства можно оценить по величине максимальной рабочей ценности переноса вещества из раствора на поверхности сорбентов. Для описания изотерм сорбции использовались математические модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Для определения остаточного содержания ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} построены калибровочные графики зависимости оптической плотности от концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в водных растворах сульфосалицилатным фотометрическим методом.

Результаты. По уравнениям изотерм сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра обработаны и проанализированы изотермы сорбции и определены параметры процесса сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов. Установлена самопроизвольность протекания данного процесса.

Заключение. Полученные результаты показали пригодность отходов производства в качестве недорогого сорбента для эффективного удаления ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} из водных растворов в диапазоне от 0,8636 до 8,636 г/дм³. Установлено, что сорбция ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} на отходах производства происходит в виде монослойной сорбции на поверхности, которая является однородной по сорбционному сродству и описывается изотермами Ленгмюра, что подтверждено высоким значением величины доверительной аппроксимации ($R^2 = 0,9909\text{--}0,9955$).

В ходе работы установлено, что наибольшую сорбционную способность проявляет гальванический шлам и дефекат.

Ключевые слова: сорбция; изотермы; термодинамика; уравнение Ленгмюра; уравнение Фрейндлиха; отходы производства; гальванический шлам; дефекат.

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

© Лысенко А. В., Молокеедова Т. А., Соколова Ю. В., 2023

Для цитирования: Лысенко А. В., Молокоедова Т. А., Соколова Ю. В. Изотермы сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами промышленных предприятий из водных растворов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 235–249. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-235-249>

Поступила в редакцию 18.02.2023

Подписана в печать 14.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Isotherms of the Sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} Ions by Industrial Waste from Aqueous Solutions

Anna V. Lysenko¹ ✉, Tatyana A. Molokoedova¹, Yuliya V. Sokolova²

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

✉ e-mail: bgalav@mail.ru

Abstract

The purpose of this work was to study the isotherms of the process of sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions by industrial waste from aqueous solutions.

Methods. As a sorbent, technogenic wastes from sugar production (defecation mud of Lgovsky Sugar Plant JSC), leather industry (chrome shavings from the Kursk Tannery OOO Kursk Kozha) and aviation instrumentation enterprises (galvanic sludge from Aviaavtomatika JSC named after V.V. Tarasova).

Fe^{2+} , Fe^{3+} ions were chosen as sorbates, since the problem of iron removal is especially relevant for the Kursk region, due to the conditions of formation and the peculiarities of the formation of natural and waste waters.

As a scientific basis for the study of sorption, thermodynamic approaches are proposed, according to which sorption properties can be estimated by the value of the maximum working value of the transfer of a substance from a solution to the surface of sorbents. The mathematical models of Langmuir and Freundlich were used to describe the sorption isotherms. To determine the residual content of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions, calibration plots of the dependence of optical density on the concentration of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions in aqueous solutions were constructed using the sulfosalicylate photometric method.

Results. According to the equations of Freundlich and Langmuir sorption isotherms, the sorption isotherms were processed and analyzed, and the parameters of the process of sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions by production waste from aqueous solutions were determined. The spontaneity of this process is established.

Conclusion. The results obtained showed the suitability of production waste as an inexpensive sorbent for the effective removal of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions from aqueous solutions in the range from 0.8636 to 8.636 g/dm³.

It has been established that the sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions on production waste occurs in the form of monolayer sorption on the surface, which is homogeneous in sorption affinity and is described by Langmuir isotherms, which is confirmed by a high value of the confidence approximation ($R^2 = 0.9909\text{--}0.9955$).

In the course of the work, it was found that galvanic sludge and defecation exhibit the greatest sorption capacity.

Keywords: sorption; isotherms; thermodynamics; Langmuir equation; Freundlich equation; production waste; galvanic sludge, defecation.

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., Molokoedova T. A., Sokolova Y. V. Isotherms of the Sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} Ions by Industrial Waste from Aqueous Solutions. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 235–249. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-235-249>

Received 18.02.2023

Accepted 14.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Железо является одним из наиболее встречающихся элементов в природной воде. Говоря о ее качестве, неудивительно, что вопрос присутствия железа в природной воде является наиболее актуальным [1]. Рассмотрим особенности состава воды Курской области, которые можно объяснить условиями её формирования.

Данная территория полна полезными ископаемыми. В особенности г. Железногорск Курской области, который занимает центральную часть железорудной провинции Курской магнитной аномалии (КМА), что объясняет крупные залежи железной руды на ее территории [2].

Минеральные ресурсы области представлены также тугоплавкими глинами, карбонатными породами, легкоплавкими глинами и суглинками, трепелами и другими материалами, содержащими большое количество железистых соединений [3]. Все вышеперечисленные полезные ископаемые благоприятствуют накоплению железа в природных водных объектах, с которыми вода контактирует в ходе своей миграции.

Большое содержание железа и его соединений попадает в водные объекты из стоков агропромышленных, металлургических, машиностроительных и других комплексов [4].

В питьевой воде ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} также могут присутствовать из-за процессов коррозии чугунных или стальных водопроводных канализационных труб. Присутствие в воде железа в концентрациях, превышающих ПДК, ведет к образованию характерных железистых отложений на сантехнике, нагревательных элементах бытовых приборов, промышленных установках и т. д.

Железистая вода негативно влияет и на здоровье человека и животных. Избыточное содержание железа крайне отрицательно сказывается на репродуктивной функции человека, а также приводит к дефициту такого важного микроэлемента, как цинк. Повышенная концентрация железа может стать причиной развития дерматитов и аллергических заболеваний. Соединения кислорода и железа имеют канцерогенные свойства. Они являются причиной изменения ДНК-клеток и перерождения их в раковые. Железо подпитывает их, ведет к их росту.

В обычном состоянии в крови циркулирует очень мало свободного железа, поскольку оно плотно связано с белками. При накоплении в клетках оно катализирует вредные процессы. Ускоряется окисление жиров, из-за этого образуются свободные радикалы. Они представляют собой атомы кислорода, имеющие высокую окислительную способность, повреждающую органеллы (постоянные элементы клеток, необходимые для ее существования) клеток и их стенки. Ранние симптомы отравления железом могут включать боль в животе, тошноту и рвоту. Постепенно избыток минерала накапливается во внутренних органах, вызывая серьезные повреждения мозга и печени.

Таким образом, вода, содержащая повышенную концентрацию железа, становится практически непригодной для хозяйственно-бытового и промышленного использования, именно поэтому проблема обезжелезивания воды для Курской области является наиболее актуальной.

На территории Курской области находится огромное количество промышленных предприятий: АО «Энерготекс», ООО «Проммонтаж», ООО ПО «Вагонмаш», АО «КЭАЗ», АО «Авиаавтоматика» им. В. В. Тарасова, ОАО «Львовский завод «Электроцит», ЗАО «Счетмаш», АО «Электроагрегат», АО «Рудоавтоматика им. В. В. Сафошина», ООО «Свободинский ЭМЗ», АО «СКАРД-Электроникс»,

АО «Кореневский завод НВА», ООО «КАЗ» и др., которые загрязняют окружающую среду минеральными веществами, солями тяжелых металлов и пр.

В настоящее время успешно осуществляется очистка сточных вод с использованием сорбентов на основе отходов производства [5–8], которые, как и природные сорбционные материалы, показывают высокую эффективность очистки. Данный подход решает сразу несколько задач: это и вторичное использование сырья, что делает производство малоотходным или безотходным; экономия финансов и, конечно же, природных ресурсов, поскольку питьевой воды становится все меньше, а ее запасы трудно восполнить [9–11].

В силу этого целью данной работы было изучение сорбционных свойств промышленных отходов предприятий Курской области при извлечении ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} из водных растворов.

Рассмотрим подробнее состав отходов производства, которые были использованы в работе в качестве сорбентов:

- дефека́т (АО «Сахарный комбинат Львовский»);
- хромовая стружка (ранее Курский кожевенный завод ООО «Курская кожа»);
- гальванический шла́м (АО «Авиаавтоматика» им. В. В. Тарасова)).

Дефека́т (дефекационная грязь) является отходом одной из стадий сахарного производства. Дефека́т относится к V классу опасности (безвредный) по степени негативного воздействия на окружающую природную среду согласно Федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО). В сухом состоянии дефека́т содержит 60–70% углекислой извести со смесью едких щелочей, примерно 10–15% органических соединений, 0,5–1% К (в пересчете на K_2O), 0,2–0,9% Р (в пересчете на P_2O_5), 0,2–0,7% N, а также следовые количества Mg, S и микроэлементов [12–14].

Продукт реагентной очистки сточных вод – гальванический шла́м является отходом II класса опасности (высокоопасный) и представляет собой суспензию труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, иногда сульфидов тяжелых цветных металлов, соединений кальция и магния, а также железа. Состав шла́ма непостоянен и зависит от растворов, используемых в гальваническом цехе, и химических реагентов, применяемых в очистных сооружениях. Ориентировочный состав гальванического шла́ма: минеральные примеси извести около 50%; хлориды, нитриты сульфаты порядка примерно 3–5%; гидроксиды тяжелых металлов (Pb, Zn, Fe, Ni, Sn, Cu, Kd, Cr^{3+} , Al, Bi) около 45–47% [15–16].

Кожевенная (хромовая) стружка – чешуйчатый отход производства кожевенной продукции, негорючий материал из остатков шкур, кожи, полуфабрикатов, материалов, образующихся в процессе переработки исходного материала. Данный вид отходов относится к IV классу опасности (малоопасный). Мы использовали стружку от серых до голубовато-зеленых оттенков размером от 0,2 до 2,0 мм [17–21].

Материалы и методы

Термодинамические подходы к проблеме сорбции являются самыми широкими, и сорбционные свойства можно оценить по величине максимальной рабочей ценности переноса вещества из раствора на поверхности [22]. В области средних равновесных концентраций (при малых изменениях концентрации сорбента) корреляцию сорбции от концентрации можно описать уравнением Фрейндлиха, в основе которого лежит предположение, что изотерма сорбции представляет собой параболу [8]:

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}, \quad (1)$$

где $1/n$ и K – константы.

Степень $1/n$ обусловлена природой и температурой сорбата и является подходящей дробью, характеризующей степень сходимости изотермы к прямой линии и интенсивность сорбции. Константа K зависит от природы сорбата и сорбента и весьма изменчива. Она показывает сорбцию при равновесной концентрации сорбата 1 моль/дм³ [23].

Уравнение Фрейндлиха в логарифмированной форме является прямой линией [24–25]:

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C. \quad (2)$$

Отрезок линии, отсеченной на оси ординат, равен $\lg K$, а тангенс наклона линии к оси абсцисс равен $1/n$.

Уравнение Ленгмюра, которое обычно используется для аналитического описания изотермы мономолекулярной сорбции, при этом имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\text{пр}} \frac{K}{1 + KC}, \quad (3)$$

где Γ – удельная сорбция, ммоль/г; $\Gamma_{\text{пр}}$ – предельная сорбция, ммоль/г; C – равновесная концентрация сорбата, ммоль/л; K – сорбционная константа.

Уравнение Ленгмюра описывает изотерму сорбции во всех диапазонах равновесных концентраций. При низких концентрациях, когда $C \ll 1/k$, формула упрощается до следующего вида:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{пр}} k C. \quad (4)$$

При условии, когда $C \gg 1/k$, формула (3) дает независимость сорбции от концентрации:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{пр}} \frac{KC}{KC} = \Gamma_{\text{пр}}. \quad (5)$$

Уравнение (5) можно преобразовать в линейную форму, умножив его на $(1 + kC)$, а затем разделив $\Gamma_{\text{пр}} k$, в результате чего уравнение принимает вид

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\text{пр}}} C + \frac{1}{\Gamma_{\text{пр}} K}. \quad (6)$$

Уравнение (6) является уравнением прямой линии. По данной зависимости определяется величина предельного поглощения.

Сульфосалицилатным фотометрическим методом определяли общее содержание железа при длине волны $\lambda = 430$ нм в кюветах с толщиной рабочего слоя 5 см на спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-5400УФ (ООО «ЭКРОСХИМ»).

По зависимости оптической плотности (A) от концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в водном растворе (C , мг/дм³) построен калибровочный график для определения остаточного содержания после сорбции, представленный на рисунке 1.

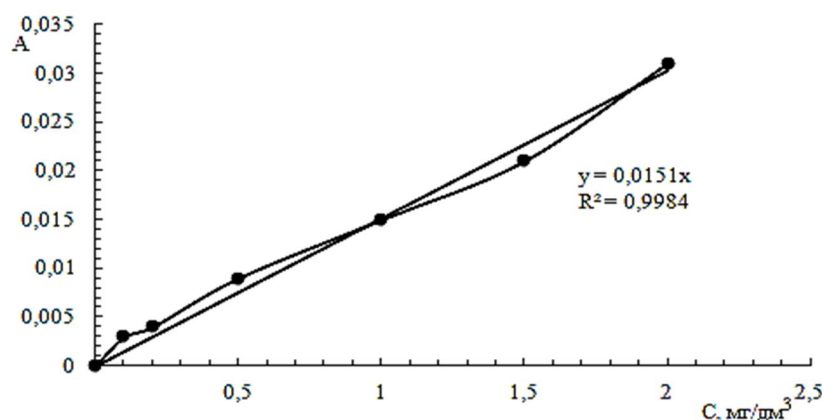


Рис. 1. Калибровочный график определения концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+}

Fig. 1. Calibration graph for determining the concentration of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions

Для построения изотерм сорбции изучали зависимость величины сорбции от исходной концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} (в диапазоне от 0,8636 до 8,636 г/дм³). Масса навесок отходов производства составляла 0,5 г на объём водного раствора 0,02 дм³. Время контакта фаз 30 минут. По истечении времени суспензию фильтровали и определяли остаточную концентрацию ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в водном растворе по стандартной методике.

Величину сорбции (Γ) определяли по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}}) V}{m}, \quad (7)$$

где C_0 – исходная концентрация ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , ммоль/дм³; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , ммоль/дм³; m – масса навески отходов производства, г; V – объём водного раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , дм³.

Результаты и их обсуждение

Основную информацию о характере сорбции и сорбционных свойствах материалов можно получить из изотерм сорбции, которые характеризуют зависимость сорбции (Γ) от концентрации (C) сорби-

онных компонентов при постоянной температуре:

$$\Gamma = f(C). \quad (8)$$

Изотермы сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов

На основании того, что природные воды, а также промышленные сточные воды, в которые не исключены случаи залповых сбросов, характеризуются широким диапазоном концентраций загрязняющих веществ, рекомендуется исследовать процесс сорбции при различных исходных концентрациях ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в водных растворах.

Важной характеристикой материала, широко используемой в промышленности, которая позволяет оценивать свойства и структуру поверхности материала, является изотерма сорбции. При производстве сорбентов, катализаторов, и других сорбирующих материалов изотермы являются обязательными для оценки эффективности их работы.

Изотермы сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов, полученные при изучении термодинамики процесса сорбции, представлены на рисунке 2.

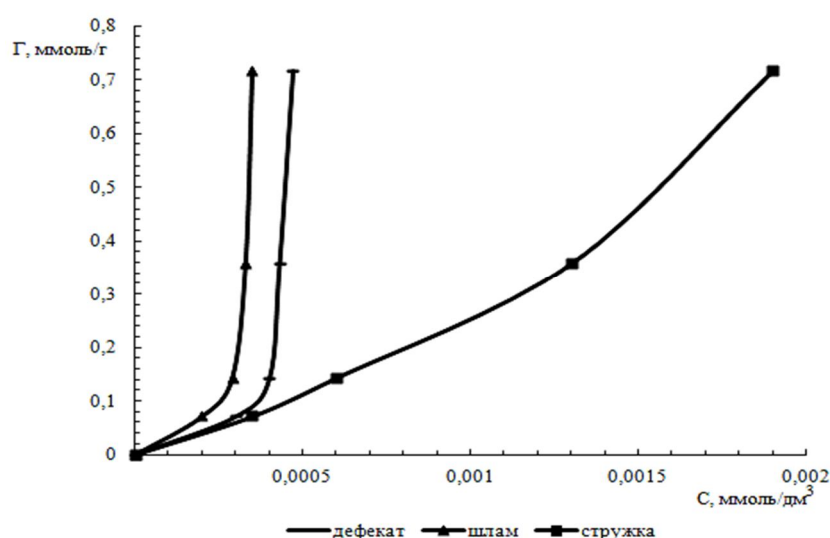


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов

Fig. 2. Sorption isotherms of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions by industrial waste from aqueous solutions

В описании термодинамики процесса сорбции можно использовать различные математические модели: Ленгмюра, Фрейндлиха, Ленгмюра – Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона, Темкина, Тота и пр. [26–28] Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра являются наиболее простыми и распространенными.

Уравнение изотермы сорбции Фрейндлиха

На рисунке 3 представлен линейный вид уравнения Фрейндлиха при сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов.

В таблице 1 приведены параметры процесса сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов, полученные с помощью уравнения Фрейндлиха.

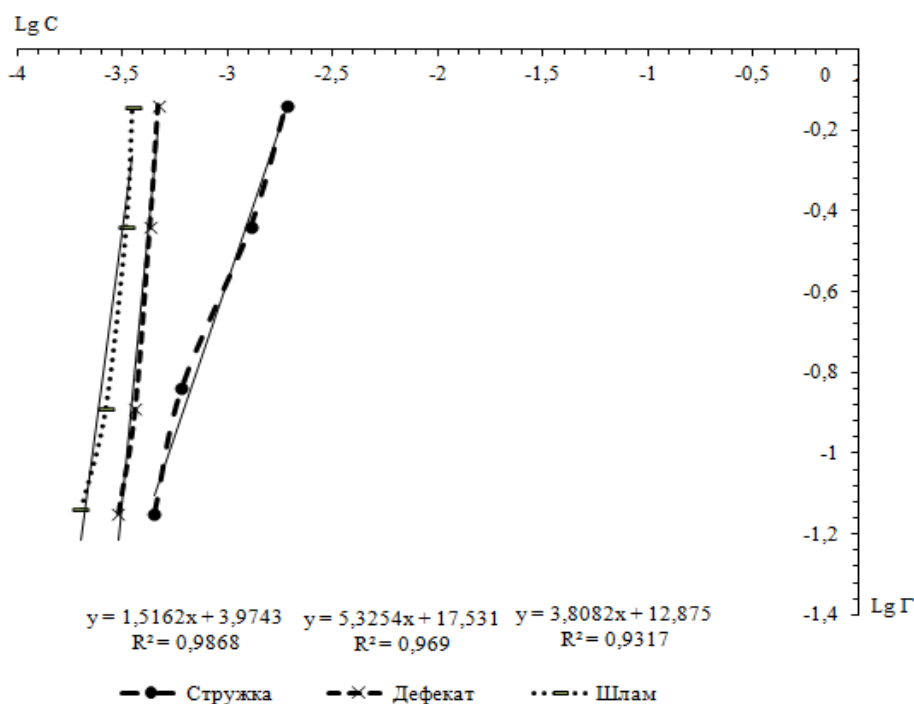


Рис. 3. Линейный вид уравнения Фрейндлиха при сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов

Fig. 3. Linear form of the Freundlich equation during the sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions by production waste from aqueous solutions

Таблица 1. Параметры процесса сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов, полученные с помощью уравнения Фрейндлиха

Table 1. The parameters of the process of sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions by industrial waste from aqueous solutions, obtained using the Freundlich equation

Отход производства	$K, (\text{ммоль/г}) \cdot (\text{ммоль/л})^{1/n}$	$1/n$	n	R^2
Дефекат	2070,39	0,198	5,06	0,9690
Гальванический шлам	2690,30	0,263	3,80	0,9317
Кожевенная стружка	273,45	0,769	1,30	0,9868

Количественной мерой сродства ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} к поверхности отходов производства служит константа K уравнения Фрейндлиха. Наибольшим сродством по отношению к ионам Fe^{2+} , Fe^{3+} обладает гальванический шлам. Близким к этому значению сродством обладает дефекат, наименьшим – кожевенная стружка.

Из литературных источников известно, что величина $1/n$ уравнения Фрейндлиха для сорбции из растворов должна находиться в пределах 0,1–1 [25]. Для всех исследуемых сорбентов значения данного параметра попадают в указанный интервал.

В случае изотермы Фрейндлиха значение n больше единицы ($n = 1,30\text{--}5,06$), что указывает на то, что ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} благоприятно сорбируются на отходах производства.

Уравнение изотермы сорбции Ленгмюра

В отличие от формулы Ленгмюра для уравнения Фрейндлиха нет простой теоре-

тической основы, т. к. данное уравнение не дает начальной зависимости сорбции или предела постоянной сорбции. Именно поэтому изотермы, описанные по уравнению Ленгмюра, являются одной из важных теоретических функций. Такая модель сорбции означает, что существуют некоторые сорбционные центры с аналогичной энергией сорбции на поверхности. Все сорбированные частицы контактируют с центрами сорбции и не взаимодействуют между собой, в результате чего на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой [20]. Если на поверхности сорбента может сорбироваться только один слой молекул, то с ростом концентрации растворенного вещества происходит поверхностное насыщение молекулами сорбата.

На рисунке 4 представлен линейный вид уравнения Ленгмюра при сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов.

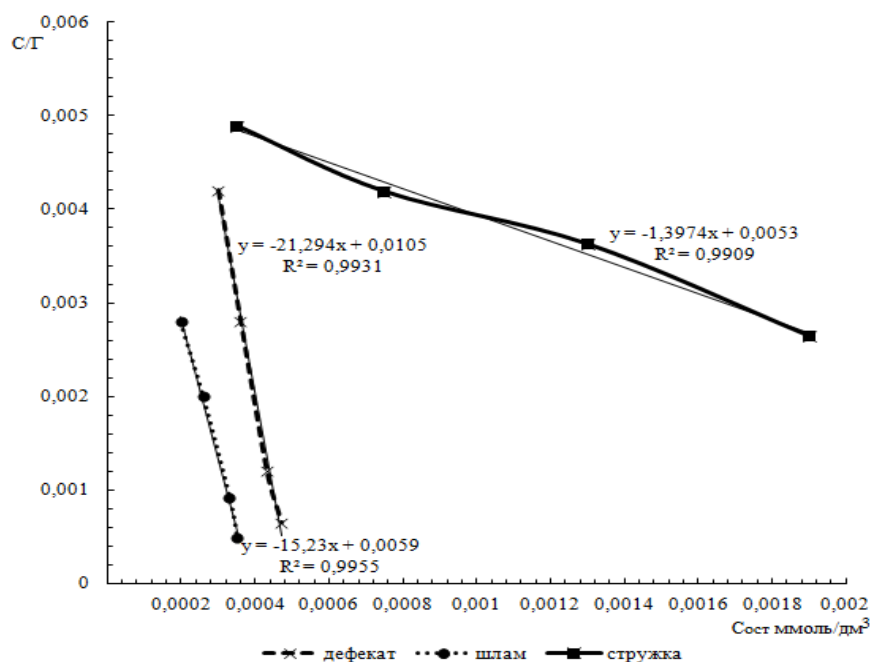


Рис. 4. Линейный вид уравнения Ленгмюра при сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов

Fig. 4. Linear form of the Langmuir equation during the sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions by production waste from aqueous solutions

Поскольку при сорбции вещества из воды происходит уменьшение свободной энергии системы ΔG , Когановский предложил использовать сорбционную константу k для прогнозирования эффективности извлечения растворённых соединений из воды. Константа равновесия при сорбции из растворов k связана с ΔG зависимостью вида [21]

$$-\Delta G = RT \ln k. \quad (9)$$

В таблице 2 приведены параметры процесса сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов, полученные с помощью уравнения Ленгмюра.

Таблица 2. Параметры процесса сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} отходами производства из водных растворов, полученные с помощью уравнения Ленгмюра

Table 2. The parameters of the process of sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} ions by industrial waste from aqueous solutions, obtained using the Langmuir equation

Отход производства	$\Gamma_{\text{пр}}$, ммоль/г	k	ΔG , Дж/моль	R^2
Дефекат	0,46	2070,39	-18609,60	0,9931
Гальванический шлам	0,63	2690,30	-19247,95	0,9955
Кожевенная стружка	0,069	273,45	-13675,70	0,9909

Сорбционная константа k , напрямую связанная с энергией взаимодействия между сорбентом и сорбатом, имеет аналогичную зависимость и характеризует наименьшее взаимодействие между ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} и поверхностью кожевенной стружки.

Самопроизвольность протекания процесса извлечения ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} из водных растворов отходами производства определяет отрицательные значения энергии Гиббса ($\Delta G = -13675,7 - 19247,95$ Дж/моль).

В этом исследовании данные о равновесии для ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} на отходах производства были сопоставлены с моделями Ленгмюра и Фрейндлиха при различных начальных концентрациях ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в водных растворах. Экспериментальные данные более точно соответствуют изо-

Анализ изотерм сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} по уравнению Ленгмюра позволяет определить важную характеристику отходов производства как сорбентов – предельную сорбцию (сорбционную емкость), обусловленную взаимодействием ионов металлов с функциональными группами сорбента. Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что степень сродства ионов металлов к поверхности отходов производства изменяется в ряду следующим образом: гальванический шлам > дефекат > кожевенная стружка.

терме Ленгмюра (см. рис. 4). Это подтверждается высоким значением R^2 в случае Ленгмюра (0,9909 – 0,9955) по сравнению с изотермами Фрейндлиха (0,9317 – 0,9869).

Сорбция ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} на отходах производства происходит в виде монослойной сорбции на поверхности, которая является однородной по сорбционному средству.

Выводы

Удаление ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} при очистке сточных вод является сложной задачей, требующей срочных и практических решений. После сброса неочищенных сточных вод агропромышленных, металлургических, машиностроительных и других комплексов в окружающую среду они больше не пригодны для питья или

повторного использования в промышленности.

В данной работе изучено влияние ионов тяжелых металлов, а именно ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , на окружающую среду, а также рассмотрены факторы, объясняющие повышенное содержание железистых соединений в природных и сточных водах, связанные с условиями образования и особенностями их формирования.

Успешно решают проблему удаления загрязняющих веществ из воды сорбционные материалы, делая воду чистой и соответствующей требуемым санитарным нормам.

В ходе данной работы были построены и изучены изотермы сорбции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} из водных растворов. Рассмотрены уравнения Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха для полученных данных, а также выведены параметры сорбционных процессов.

Настоящее исследование установило пригодность отходов производства в качестве недорогого сорбента для эффективного удаления ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} из водных растворов в диапазоне от 0,8636 до 8,636 г/дм³. Процесс сорбции соответствует изотермам Ленгмюра с высоким значением R^2 (более 0,99) по сравнению с изотермами Фрейндлиха (менее 0,98).

По уравнению Фрейндлиха наименьшим средством обладает кожевенная стружка. Она же имеет меньшую сорбционную емкость по уравнению Ленгмюра.

Рассмотрена возможность очистки сточных вод такими отходами производства, как гальванический шлам, дефекат и кожевенная стружка. В ходе работы установлено, что наибольшую сорбционную способность проявляет гальванический шлам и дефекат.

Список литературы

1. Лысенко А. В., Ветчинова Д. В., Фрундина Д. А. Изучение адсорбции ионов железа (III) отходами растительного происхождения в зависимости от температуры // Будущее науки – 2017: сборник научных статей 5-й Международной молодежной научной конференции: в 4-х т. / под ред. А. А. Горохова. Курск: Университетская книга. 2017. Т. 3. С. 319–322.
2. Лысенко А. В., Подкопаева О. А., Колмыкова Д. А. Применение техногенных отходов при обезжелезивании водных объектов // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: материалы Международной научной конференции. Белгород: Белгород. гос. техн. ун-т им. В. Г. Шухова, 2021. С. 115–120.
3. Доклад о состоянии и охране окружающей среды на территории Курской области / Администрация Курской обл. Курск, 2020. 199 с. URL: <https://www.kursk.ru/upload/iblock/de4/ecodoklad-2021/pdf> (дата обращения: 20.02.2023).
4. Ниязи Ф. Ф., Мальцева В. С., Сазонова А. В. Кинетические закономерности сорбции ионов железа (II, III) модифицированными карбонатными породами // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2012. № 1. С. 40–47.
5. Использование производственных отходов для очистки сточных вод / Н. С. Лупанина, Н. Ю. Кирюшина, Ж. А. Свергузова, Д. А. Ельников // Экология и промышленность России. 2010. № 5. С. 38–41.
6. Сазонова А. В., Голощапова С. Э. Адсорбция ионов металлов отходами деревообрабатывающей промышленности // APRIORI. Серия: Естественные и технические науки. 2014. № 2. С. 17.
7. 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.

8. Молокоедова Т. А., Лысенко А. В., Кувардин Н. В. Термодинамика процесса адсорбции железа (II, III) из водных растворов отходами производства // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2021: сборник научных статей Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / отв. ред. О. В. Бурыкина. Курск: Университетская книга, 2021. С. 123–127.

9. Крымова В. В., Щербин Э. А. Исследование процессов адсорбции ионов Fe^{3+} на бентонитах // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия: Биология, химия. 2012. Т. 25 (64), № 4. С. 248–254.

10. Полещук И. Н., Пинигина И. А., Созыкина Е. С. Извлечение ионов железа (III) из водных растворов природными сорбентами // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 3-1. С. 65–69.

11. Молокоедова Т. А., Лысенко А. В. Термодинамика процесса адсорбции железа (II, III) из водных растворов отходами производства // Всероссийский научный форум студентов и учащихся: сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции. Петрозаводск: Новая наука, 2021. Ч. 1. С. 236–241.

12. Солуковцева Т. В., Лысенко А. В. Разработка способа очистки сточных вод от ионов меди (II) отходами свеклосахарного производства // Юность и Знания – Гарантия Успеха – 2017: сборник научных трудов 4-й Международной молодежной научной конференции: в 2 т. / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: Университетская книга, 2017. С. 68–71.

13. Фрундина Д. А., Ветчинова Д. В., Лысенко А. В. Очистка сточных вод отходом сахарного производства от прямых красителей // Будущее науки-2017: сборник научных статей 5-й Международной молодежной научной конференции: в 4-х т. / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: Университетская книга, 2017. Т. 3. С. 340–343.

14. Сазонова А. В., Мальцева В. С. Перспективы использования отходов свеклосахарного производства в качестве сорбентов // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2012. №1 (49). С. 16–18.

15. Молокоедова Т. А., Лысенко А. В. Изотермы процесса сорбции при обезжелезивании воды техногенными отходами // Производственные системы будущего: опыт внедрения Lean и экологических решений: материалы Международной научно-практической конференции / под ред. Т. В. Галаниной, М. И. Баумгартэна; Кузбасский гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева. Кемерово, 2022. С. 518.1–518.4.

16. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 328 с.

17. Мальцева В. С., Бурыкина О. В., Сазонова А. В. Кинетика сорбции кислотных красителей из водных растворов карбонатными породами и отходами кожевенного производства // Безопасность жизнедеятельности. 2014. № 6 (162). С. 16–22.

18. 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 / отв. ред. Л. В. Шульга; Юго-Западный гос. ун-т. Курск, 2015. С. 181–185.

19. Лысенко А. В., Фатьянова Е. А. Адсорбция катионных красителей отходами кожевенного производства из бинарных систем // Инновационные подходы в науке и образовании: теория, методология, практика: монография. Пенза: Наука и просвещение, 2017. С. 223–231.

20. Мальцева В. С., Бурыкина О. В., Сазонова А. В. Кинетика сорбции из водных растворов карбонатными породами и отходами кожевенного производства // Химическая технология. 2012. № 7. С. 20.

21. Лысенко А. В., Фатьянова Е. А. Определение обменной емкости кожевенной стружки при адсорбции катионных красителей в динамических условиях // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 2 (23). С. 153–161.
22. Петров Е. Г. Сорбционные характеристики процесса обесцвечивания природных вод алюмосиликатными адсорбентами различной модификации // Химия и технология воды. 1989. Т. 11, № 8. С. 761–762.
23. Сазонова А. В., Ниязи Ф. Ф., Мальцева В. С. Термодинамика и кинетика сорбции ионов хрома (III) карбонатными породами // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 1. С. 275.
24. Макурина Ю. Д., Лысенко А. В. Изотермы адсорбции метиленового голубого гидролизным лигнином при различных температурах // Молодежь и XXI век – 2017: материалы VII Международной молодежной научной конференции: в 4 т. / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: Университетская книга, 2017. Т. 3. С. 413–419.
25. Сазонова А. В. Термодинамика и кинетика сорбции поллютантов сточных вод нетрадиционными материалами: дис. ... канд. хим. наук. Курск, 2013. 148 с.
26. Li N., Bau R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogen beads: behavior and mechanisms // Separ. Purific. Technol. 2005. Vol. 42, no. 3. P. 237–247.
27. Adsorption equilibrium model in groundwater solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanger zeolite F-9 / M. S. Onyango, Yoshihiro Kojima, Aoyi Ochieng, E. C. Bernardo, Hitoki Matsuda // J. Colloid Interf. Sci. 2004. Vol. 279, no. 2. P. 341–350.
28. Redlich O., Peterson D. L. Useful adsorption isotherm // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1024.

References

1. Lysenko A. V., Vetchinova D. V., Frundina D. A. [Study of the adsorption of iron (III) ions by plant waste depending on temperature]. *Budushchee nauki – 2017. Sbornik nauchnykh statei 5-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [Future of Science – 2017. Collection of scientific articles of the 5th International Youth Scientific Conference]; ed. by A. A. Gorohov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2017, pp. 319–322. (In Russ.)
2. Lysenko A. V., Podkopayeva O. A., Kolmykova D. A. [Application of technogenic wastes in the deironing of water bodies]. *Ratsional'noe ispol'zovanie prirodnnykh resursov i pererabotka tekhnogenogo syr'ya: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, khimiya i biotekhnologiya. Materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Rational use of natural resources and processing of technogenic raw materials: fundamental problems of science, materials science, chemistry and biotechnology. Materials of International scientific conference]. Belgorod, Belgorod St. Technological Univ. named after V. G. Shukhov, 2021, pp. 115–120. (In Russ.)
3. Doklad o sostoyanii i okhrane okruzhayushchei sredy na territorii Kurskoi oblasti [Report on the state and protection of the environment in the Kursk region]. Kursk, 2020. 199 p. Available at: <https://www.kursk.ru/upload/iblock/de4/ecodoklad-2021/pdf> (accessed 20.02.2023).
4. Niyazi F. F., Maltseva V. S., Sazonova A. V. Kineticheskie zakonomernosti sorbtzii ionov zheleza (II, III) modifitsirovannyimi karbonatnymi porodami [Kinetic regularities of sorption of iron ions (II, III) by modified carbonate rocks]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2012, no. 1, pp. 40–47.

5. Lupandina N. S., Kiryushina N. Yu., Sverguzova Zh. A., Elnikov D. A. Ispol'zovanie proizvodstvennykh otkhodov dlya ochistki stochnykh vod [The use of industrial waste for wastewater treatment]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia*, 2010, no. 5, pp. 38–41.

6. Sazonova A. V., Goloshchapova S. E. Adsorbtsiya ionov metallov otkhodami derevoobrabatyvayushchei promyshlennosti [Adsorption of metal ions by woodworking industry waste]. *APRIORI. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki = APRIORI. Series: Natural and technical sciences*, 2014, no. 2, pp. 17.

7. Sazonova A. V., Afanas'eva M. M. [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. (In Russ.)

8. Molokoedova T. A., Lysenko A. V., Kuvardin N. V. [Thermodynamics of the iron (II, III) adsorption process from aqueous solutions by production wastes]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii – 2021. Sbornik nauchnykh statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology – 2021. Collection of scientific articles of the International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists]; ed. by O. V. Burykina. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021, pp. 123–127. (In Russ.)

9. Krymova V. V., Shcherbin E. A. Issledovanie protsessov adsorbtsii ionov Fe^{3+} na bentonitakh [Study of adsorption processes of Fe^{3+} ions on bentonites]. *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta imeni V. I. Vernadskogo. Seriya: Biologiya, khimiya = Scientific notes of the Tauride National University named after V. I. Vernadsky. Series: Biology, Chemistry*, 2012, vol. 25 (64), no. 4, pp. 248–254.

10. Poleshchuk I. N., Pinigina I. A., Sozykina E. S. Izvlechenie ionov zheleza (III) iz vodnykh rastvorov prirodnymi sorbentami [Extraction of iron (III) ions from aqueous solutions with natural sorbents]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii = Modern Science-Intensive Technologies*, 2019, no. 3-1, pp. 65–69.

11. Molokoedova T. A., Lysenko A. V. [Thermodynamics of the process of adsorption of iron (II, III) from aqueous solutions by production wastes]. *Vserossiiskii nauchnyi forum studentov i uchashchikhsya. Sbornik statei III Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [All-Russian Scientific Forum of Students and Pupils. Collection of Articles of the III All-Russian Scientific and Practical Conference]. Petrozavodsk, Novaya nauka Publ., 2021, pp. 236–241. (In Russ.)

12. Solukovtseva T. V., Lysenko A. V. [Development of a method for treating wastewater from copper (II) ions with waste from beet sugar production]. *Yunost' i Znaniya – Garantiya Uspekha – 2017. Sbornik nauchnykh trudov 4-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [Youth and Knowledge - Guarantee of Success – 2017. Collection of scientific papers of the 4th International Youth Scientific Conference]; ed. by A. A. Gorohov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2017, pp. 68–71. (In Russ.)

13. Frundina D. A., Vetchinova D. V., Lysenko A. V. [Wastewater treatment with sugar production waste from direct dyes]. *Budushchee nauki – 2017. Sbornik nauchnykh statei 5-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [Future of science – 2017. Collection of scientific articles of the 5th International Youth Scientific Conference]; ed. by A. A. Gorohov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2017, pp. 340–343. (In Russ.)

14. Sazonova A. V., Maltseva V. S. Perspektivy ispol'zovaniya otkhodov sveklosakharnogo proizvodstva v kachestve sorbentov [Prospects for the use of sugar beet waste as sorbents]. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie = Water treatment. Water treatment. Water supply*, 2012, no. 1 (49), pp. 16–18.

15. Molokoedova T. A., Lysenko A. V. [Sorption process isotherms during water deironing by man-made waste]. *Proizvodstvennye sistemy budushchego: opyt vnedreniya Lean i ekologicheskikh reshenii. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Production systems of the future: experience of implementing Lean and environmental solutions. Materials of the international scientific and practical conference]; ed. by T. V. Galanina, M. I. Baumgarten. Kemerovo, T. F. Gorbachev Kuzbass St. Technical Univ. Publ., 2022, pp. 518.1–518.4. (In Russ.)

16. Vinogradov S. S. Ekologicheski bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo [Environmentally safe galvanic production]. Moscow, Globus Publ., 2002. 328 p.

17. Maltseva V. S., Burykina O. V., Sazonova A. V. Kinetika sorbtsii kislotnykh krasitelei iz vodnykh rastvorov karbonatnymi porodami i otkhodami kozhevennogo proizvodstva [Kinetics of sorption of acid dyes from aqueous solutions by carbonate rocks and wastes of leather production]. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = Life Safety*, 2014, no. 6 (162), pp. 16–22.

18. Sazonova A. V., Afanas'eva M. M. [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. (In Russ.)

19. Lysenko A. V., Fatyanova E. A. Adsorbtsiya kationnykh krasitelei otkhodami kozhevennogo proizvodstva iz binarnykh sistem [Adsorption of cationic dyes by tanning waste from binary systems]. *Innovatsionnye podkhody v nauke i obrazovanii: teoriya, metodologiya, praktika* [Innovative approaches in science and education: theory, methodology, practice]. Penza, Nauka I Prosveshchenie Publ., 2017, pp. 223–231.

20. Maltseva V. S., Burykina O. V., Sazonova A. V. Kinetika sorbtsii iz vodnykh rastvorov karbonatnymi porodami i otkhodami kozhevennogo proizvodstva [Kinetics of sorption from aqueous solutions by carbonate rocks and tanning waste]. *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*, 2012, no. 7, pp. 20.

21. Lysenko A. V., Fatyanova E. A. Opredelenie obmennoi emkosti kozhevennoi struzhki pri adsorbtsii kationnykh krasitelei v dinamicheskikh usloviyakh [Determination of the exchange capacity of leather shavings during the adsorption of cationic dyes under dynamic conditions]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 2 (23), pp. 153–161.

22. Petrov E. G. Sorbtsionnye kharakteristiki protsessa obestsvechivaniya prirodnnykh vod alyumosilikatnymi adsorbentami razlichnoi modifikatsii [Sorption characteristics of the process of bleaching natural waters with aluminosilicate adsorbents of various modifications]. *Khimiya i tekhnologiya vody = Chemistry and technology of water*, 1989, vol. 11, no. 8, pp. 761–762.

23. Sazonova A. V., Niyazi F. F., Maltseva V. S. Termodinamika i kinetika sorbtsii ionov khroma (III) karbonatnymi porodami [Thermodynamics and kinetics of sorption of chromium (III) ions by carbonate rocks]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern problems of science and education*, 2012, no. 1, pp. 275.

24. Makurina Yu. D., Lysenko A. V. [Adsorption isotherms of methylene blue by hydrolytic lignin at different temperatures]. *Molodezh' i XXI vek – 2017. Materialy VII Mezhdunarodnoi mo-*

lodezhnoi nauchnoi konferentsii [Youth and XXI century – 2017. Proceedings of the VII International Youth Scientific Conference]; ed. by A. A. Gorohov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2017, vol. 3, pp. 413–419.

25. Sazonova A. V. Termodinamika i kinetika sorbtsii 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.

26. Li N., Bau R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogen beads: behavior and mechanisms. *Separ. Purific. Technol.*, 2005, vol. 42, no. 3, pp. 237–247.

27. Onyango M. S., Yoshihiro Kojima, Aoyi Ochieeng, Bernardo E. C., Hitoki Matsuda. Adsorption equilibrium model in groundwater solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanger zeolite F-9. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, vol. 279, no. 2, pp. 341–350.

28. Redlich O., Peterson D. L. Useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.*, 1959, vol. 63, pp. 1024.

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, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ginger313@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0776-8648

Молокоедова Татьяна Алексеевна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: molokoedovatatana@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6037-7836

Tatyana A. Molokoedova, Undergraduate Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: molokoedovatatana@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6037-7836

Соколова Юлия Васильевна, кандидат технических наук, ведущий специалист АО «НПО Лавочкина», г. Химки, Российская Федерация, e-mail: jv.sokolova@mail.ru

Yuliya V. Sokolova, Cand. of Sci. (Engineering), Leading Specialist of NPO Lavochkina JSC, Khimki, Russian Federation, e-mail: jv.sokolova@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/>.