

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

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

**Научный журнал**

Том 13 № 4 2023

---

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

**Scientific Journal**

Vol. 13 № 4 / 2023



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

Научный рецензируемый журнал

Основан в 2011 г.

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

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

Публикация статей в журнале для авторов бесплатна.

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

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

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

Металлургия и металловедение: 2.6.1; 2.6.5.

Физика: 1.3.8; 1.3.16; 2.6.6.

Химия: 1.4.2; 1.4.3.

**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР**

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

**ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА**

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

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Шатульский Александр Анатольевич**, д-р техн. наук, профессор, Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П. А. 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 25.12.2023.  
Дата выхода в свет 27.12.2023. Формат 60х84/8.  
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 20,2.  
Тираж 1000 экз. Заказ 68.

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 25.12.2023.  
Release date 27.12.2023. Format 60x84/8.  
Offset paper. Printer's sheets: 20,2.  
Circulation 1000 copies. Order 68.



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

16+

## СОДЕРЖАНИЕ

### МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ .....8

#### Оригинальные статьи

- Кинетика и механизм жидкофазного взаимодействия карбидосталей со стальной основой ..... 8  
*Нарва В. К., Еремеева Ж. В., Гомжин В. В., Волгина Н. И.*
- Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава металлоотходов вольфрама, никеля и меди ..... 20  
*Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Улитин Д. А.*
- Математические методы наблюдения волновых процессов при деформации изделий 3D-технологии ..... 32  
*Чуканов А. Н., Добровольский Н. Н., Цой Е. В., Яковенко А. А.*
- Определение массовой и количественной производительности процесса электродиспергирования отходов никеля в изопропиловом спирте ..... 43  
*Хорьякова Н. М., Агеева Е. В., Садова К. В., Азарков Н. С.*

### ФИЗИКА .....54

#### Оригинальные статьи

- Вклад магнитной подсистемы в генерацию продольных акустических волн при движении доменной границы в ортоферрите иттрия ..... 54  
*Жуков Е. А., Жукова В. И., Кузьменко А. П.*
- Наблюдение долгоживущих плазменных образований в тороидальном воздушном вихре при нормальных условиях ..... 66  
*Иванов А. С.*
- Модель магнитоактивного эластомера со структурным параметром ..... 75  
*Столбов О. В., Райхер Ю. Л.*
- Аномалии вязкости магнитной жидкости, стабилизированной двойным слоем ПАВ в воде ..... 88  
*Лебедев А. В.*
- Распад слоя магнитной жидкости на жидкой и твердой подложке в вертикальном магнитном поле ..... 98  
*Хохрякова К. А.*
- Исследование фотодегradации тиазинового красителя метиленового синего при воздействии лазерным источником для фотодинамической терапии ..... 109  
*Рассеко Д. С., Пугачевский М. А., Жакин А. И.*
- О характере влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров алканов ..... 123  
*Неручев Ю. А., Жакин А. И., Радченко А. К., Шкурина В. А.*
- Протекторные свойства аблированных наночастиц оксида церия для клеточных культур в условиях окислительного стресса при ультрафиолетовом и ионизирующем облучении ..... 139  
*Пугачевский М. А., Мамонтов В. А., Крюков А. А., Додонова С. А., Артюшкова Е. Б., Пиккиев В. А.*

### ХИМИЯ.....152

#### Оригинальные статьи

- Физико-химическая активация кварцевого сырья гидроксидом натрия в соотношении эвтектического состава в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ..... 152  
*Лавров Р. В., Кувардин Н. В., Нарматов Ш.*
- Газохроматографическое определение остаточных концентраций смеси хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах ..... 163  
*Мелихова Е. В., Соловьева В. Ю.*

### К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ .....174

## CONTENT

### METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE.....8

#### Original articles

|                                                                                                                                      |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Interaction of Carbide Steels with a Steel Base.....8                                         |  |
| <i>Narva V. K., Ereemeeva Z. V., Gomzhin V. V., Volgina N. I.</i>                                                                    |  |
| X-ray Fluorescence Analysis of the Elemental Composition of Tungsten, Nickel and Copper.....20                                       |  |
| <i>Ageeva E. V., Loktionova O. G., Ulitin D. A.</i>                                                                                  |  |
| Mathematical Methods of Observation of Wave Processes During Deformation of 3D Technology Products .....32                           |  |
| <i>Chukanov A. N., Dobrovolsky N. N., Tsoi E. V., Yakovenko A. A.</i>                                                                |  |
| Determination of Mass and Quantitative Productivity of the Process of Electrodissolution of Nickel Waste in Isopropyl Alcohol.....43 |  |
| <i>Horiakova N. M., Ageeva E. V., Sadova K. V., Agarkov N. S.</i>                                                                    |  |

### PHYSICS.....54

#### Original articles

|                                                                                                                                                                       |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Contribution of the Magnetic Subsystem to the Generation of Longitudinal Acoustic Waves during Domain Wall Motion in Yttrium Orthoferrite.....54                      |  |
| <i>Zhukov E. A., Zhukova V. I., Kuzmenko A. P.</i>                                                                                                                    |  |
| Observation of Long-Lived Plasma Formations in a Toroidal air Vortex under Normal Conditions.....66                                                                   |  |
| <i>Ivanov A. S.</i>                                                                                                                                                   |  |
| Model of a Magnetoactive Elastomer with Structure Parameter .....75                                                                                                   |  |
| <i>Stolbov O. V., Raikher Yu. L.</i>                                                                                                                                  |  |
| Viscosity Anomalies of Magnetic Fluid Stabilized by a Double Layer of Surfactant in Water.....88                                                                      |  |
| <i>Lebedev A. V.</i>                                                                                                                                                  |  |
| The Disintegration of Magnetic Fluid Layer on Liquid and Solid Substrates in Vertical Magnetic Field.....98                                                           |  |
| <i>Khokhryakova C. A.</i>                                                                                                                                             |  |
| Study of Photodegradation of Thiazine Dye Methylene Blue under Exposure to a Laser for Photodynamic Therapy.....109                                                   |  |
| <i>Rasseko D. S., Pugachevskii M. A., Zhakin A. I.</i>                                                                                                                |  |
| On the Nature of the Influence of the Architecture of Molecules on the Thermophysical Properties of Alkane Isomers.....123                                            |  |
| <i>Neruchev Yu. A., Zhakin A. I., Radchenko A. K., Shkurina V. A.</i>                                                                                                 |  |
| Protective Properties of Ablated Cerium Oxide Nanoparticles for Cell Cultures under Conditions of Oxidative Stress under Ultraviolet and Ionizing Irradiation.....139 |  |
| <i>Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Kryukov A. A., Dodonova S. A., Artyushkova E. B., Pikkiev V. A.</i>                                                            |  |

### CHEMISTRY.....152

#### Original articles

|                                                                                                                                                                                   |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Physical and Chemical Activation of Quartz Raw Materials with Sodium Hydroxide in the Ratio of the Eutectic Composition in the Na <sub>2</sub> O –SiO <sub>2</sub> System.....152 |  |
| <i>Lavrov R. V., Kuvardin N. V., Narmatov Sh.</i>                                                                                                                                 |  |
| Gas Chromatographic Determination of Residual Concentrations of a Mixture of Organochlorine Pesticides in Food Products.....163                                                   |  |
| <i>Melikhova E. V., Solovyova V. Yu.</i>                                                                                                                                          |  |

### FOR THE INFORMATION OF THE AUTHORS .....174

УДК 621.762.03

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-8-19>



### Кинетика и механизм жидкофазного взаимодействия карбидосталей со стальной основой

В. К. Нарва<sup>1</sup>, Ж. В. Еремеева<sup>1,2</sup> ✉, В. В. Гомжин<sup>2</sup>, Н. И. Волгина<sup>2</sup>

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

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

✉ e-mail: [eremeeva-shanna@yandex.ru](mailto:eremeeva-shanna@yandex.ru)

#### Резюме

**Цель.** Разработать математическую модель взаимодействия покрытия из карбидостали со стальной основой в условиях образования жидкой фазы.

**Методы.** Среднее значение величины переходной зоны экспериментально определялось на приборе ПМТ-3. Величину переходной зоны в слое карбидостали определяли на рентгеновском микроанализаторе "МАР-2".

**Результаты.** Разработана математическая модель взаимодействия покрытия из карбидостали со стальной основой в условиях образования жидкой фазы. Установлено, что распределение углерода в переходной зоне слоя карбидостали ( $\delta_L$ ) и стальной основы ( $\delta_S$ ) описывается экспоненциальной зависимостью, а приведенная методика позволяет с высокой точностью спрогнозировать величину переходной зоны, что подтверждает следствие теории о том, что при нанесении слоя на основу с меньшим содержанием углерода ширина переходной зоны будет больше, а скорость плавления основы меньше. Установлена высокая прочность сцепления покрытий с основой после вакуумного спекания (для карбидостали состава 10% TiC, ост. сталь Х6ВЗМ – 116 МПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6ВЗМ – 131 МПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х12М – 220 МПа), что в совокупности с их высокими физико-механическими свойствами позволяет рекомендовать метод плазменного напыления покрытий из карбидосталей для восстановления изношенных поверхностей деталей и инструмента различного назначения.

**Заключение.** Разработанная математическая модель позволяет рассчитать величину промежуточного слоя, а также коэффициенты диффузии углерода в жидкой фазе и в стальной основе.

**Ключевые слова:** нанесение покрытий; карбидостали; износостойкость; плазменное нанесение покрытий; порошковые смеси.

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

**Для цитирования:** Кинетика и механизм жидкофазного взаимодействия карбидосталей со стальной основой / В. К. Нарва, Ж. В. Еремеева, В. В. Гомжин, Н. И. Волгина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 8–19. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-8-19>

Поступила в редакцию 21.08.2023

Подписана в печать 29.09.2023

Опубликована 25.12.2023

## Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Interaction of Carbide Steels with a Steel Base

Valentina K. Narva<sup>1</sup>, Zhanna V. Ereemeeva<sup>1,2</sup> ✉, Vladimir V. Gomzhin<sup>2</sup>,  
Natalia I. Volgina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Research Technological University MISiS  
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

<sup>2</sup> Moscow Polytechnic University  
38 Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow 107023, Russian Federation

✉ e-mail: [eremeeva-shanna@yandex.ru](mailto:eremeeva-shanna@yandex.ru)

### Abstract

**Resume.** To develop a mathematical model of the interaction of a carbide steel coating with a steel base under conditions of the formation of a liquid phase.

**Methods.** The average value of the transition zone was experimentally determined using a PMT-3 device. The size of the transition zone in the carbide steel layer was determined using a MAR-2 X-ray microanalyzer.

**Results.** A mathematical model of the interaction of a carbide steel coating with a steel base under conditions of liquid phase formation has been developed. It is established that the distribution of carbon in the transition zone of the carbide steel layer ( $\delta_L$ ) and the steel base ( $\delta_S$ ) is described by an exponential dependence, and the above technique allows to predict the size of the transition zone with high accuracy, which confirms the corollary of the theory that when applying a layer on a base with a lower carbon content, the width of the transition zone will be greater, and the speed of the melting of the base is less. properties of coatings made of carbide steels of various compositions. High adhesion strength of coatings to the substrate after vacuum sintering has been established (for carbide steel of 10% TiC, steel Cr6V3Mo - 116 MPa; for carbide steel of 40% TiC, steel Cr6V3Mo - 131 MPa; for carbide steel of 40% TiC, steel Cr12Mo - 220 MPa), which in combination with their high physical-mechanical properties allow us to recommend the method of plasma spraying of coatings made of carbide steels for the restoration of worn surfaces of parts and tools for various purposes.

**Conclusion.** The developed mathematical model makes it possible to calculate the size of the intermediate layer, as well as the diffusion coefficients of carbon in the liquid phase and in the steel base.

**Keywords:** coating; carbide steels; wear resistance; plasma coating; powder mixtures.

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

**For citation:** Narva V. K., Ereemeeva Z. V., Gomzhin V. V., Volgina N. I. Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Interaction of Carbide Steels with a Steel Base. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 8–19. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-8-19>

Received 21.08.2023

Accepted 29.09.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

Процесс напыления представляет собой способ нанесения покрытия на поверхность деталей и инструмента с помощью высокотемпературной скоростной струи, содержащей частицы порошка или капли расплавленного металла, осаждающихся на основном материале при ударном столкновении с его поверхностью [1–3].

Процессы напыления, благодаря преимуществам технологического процесса, таким как возможность нанесения различных покрытий на изделия, изготовленные практически из любого материала, отсутствие ограничений по размеру обрабатываемых изделий, возможность нанесения достаточно толстых покрытий (до нескольких миллиметров), относительная простота конструкции оборудования, сравнительно небольшие термические и остаточные напряжения, простота и технологичность операции напыления, высокая производительность и дешевизна – заняли особое место в ряду современных способов поверхностной обработки материалов [4–7].

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

## Материалы и методы

Для изучения кинетики и механизма жидкофазного взаимодействия карбидосталей со стальной основой использовали карбидосталь, содержащую 40% TiC и 60% сталь X12M, напыленную на сталь 45.

Процесс взаимодействия пористого слоя с основой в процессе его спекания можно представить следующим образом. По мере нагрева образца со сформированным на его поверхности слоем карбидо-

стали до температуры жидкофазного спекания ( $1360^{\circ}\text{C}$ ) в слое появляется жидкая фаза, существующая до окончания изотермической выдержки. Схожие процессы были рассмотрены в работах [8–10]. Количество жидкой фазы колеблется в пределах 35% и является вполне достаточным для омывания поверхности стальной основы и определяющей тепло- и массообмен. Поскольку в жидкой фазе слоя содержание углерода составляет 1,6%, появляется поток углерода из слоя в основу. В таком случае оплавление стали определяют три процесса:

- 1) диффузионный перенос массы углерода через пограничный слой из расплава к поверхности раздела фаз;
- 2) насыщение углеродом поверхностного слоя основы, как результат различия потоков углерода, подводимого из слоя и отводимого внутрь основы;
- 3) теплообмен между жидкой фазой и твердой сталью.

В условиях незначительных скоростей обтекания жидким металлом поверхности основы (естественная конвекция) механизм, вызывающий тепловой поток и регулирующий скорость плавления, можно представить следующим образом.

Массопоток углерода, идущий через пограничный слой, насыщает некоторый поверхностный слой основы до  $C_3$ , превышающий значение  $C_2$  (концентрации соответствующей  $T_2$  согласно линии ликвидус фазовой диаграммы Fe-C). Этой концентрации  $C_3$  будет соответствовать некоторая температура  $T_3$ , при которой и происходит переход из твердой фазы в жидкую. Если  $C_3 > C_2$ , то, очевидно,  $T_3 < T_2$ . В противном случае тепловой поток был бы равен нулю, возникающая разность температур  $\delta T$ , при постоянных условиях обтекания, и будет наряду с коэффициентом теплоотдачи определять тепловой поток и скорость плавления основы.

Если между  $C_3$  и  $T_3$  существует однозначная связь, то в условиях постоянной

скорости обтекания жидкой фазой поверхности основы  $\delta T$  и скорость диффузионного плавления будут существенно зависеть от  $C_3$ , а сама эта концентрация, очевидно, должна определяться соотношением двух массопотоков углерода: потока, подводимого через концентрационный пограничный слой к поверхности раздела фаз – внешнего диффузионного потока, и потока, отводимого внутрь твердой фазы – внутреннего диффузионного потока.

Так, увеличение концентрации углерода в расплаве приведет к увеличению градиента концентраций в диффузионном пограничном слое, что, в свою очередь, увеличит внешний диффузионный поток, а следовательно, и  $C_3$ , т. е. уменьшит температуру  $T_3$  и увеличит  $\delta T$ . Напротив, увеличение скорости внутренней диффузии уменьшит  $C_3$ ,  $\delta T$  и скорость плавления.

Считая, что стационарное состояние и в жидкой, и в твердой фазах, т. е. концентрация у поверхности плавящегося образца остается постоянной, можно составить баланс вещества в слое.

Для осуществления анализа растворения стали рассмотрим стационарный процесс растворения плоской стальной пластины. Распределение концентрации углерода как в твердой стали, так и в пограничном слое жидкости в этом случае неизменны во времени. Обозначая  $\delta_L$  и  $\delta_s$  соответственно толщины диффузионного пограничного слоя в жидкости и поверхностного слоя в твердом теле, выделим контрольный объем, ограниченный плоскостями с координатами соответственно А и Б.

При продвижении фронта растворения на  $d\varepsilon$  из контрольного объема через единицу поверхности границы А уходит  $-d\varepsilon C_L$  углерода, а через границу Б приходит количество углерода, равное  $-d\varepsilon C_g$ , где  $C_L$  – концентрация углерода в жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $C_S$  – начальная концентрация углерода в твердой стали, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{пр}$  – концентрация углерода на границе фаз, кг/м<sup>3</sup>.

Так как  $C_L > C_S$ , то имеет место разность потоков углерода

$$-d\varepsilon(C_L - C_S). \quad (1)$$

Учитывая, что количество углерода в контрольном объеме остается постоянным, эта разность должна восполняться диффузионным потоком углерода от жидкости, который можно выразить

$$\beta(C_L - C_{пр})dt. \quad (2)$$

Приравнявая (1) и (2), получаем выражение для коэффициента массоотдачи

$$\beta = -\frac{dt}{dt} \cdot \frac{C_L - C_S}{C_L - C_{пр}}. \quad (3)$$

Рассматривая известное равенство, имеющее место при стационарной диффузии на движущейся границе

$$-D \frac{\partial C_S}{\partial X} \Big|_{x=\varepsilon(t)-0} = -\frac{d\varepsilon}{dt} (C_S - C_{пр}), \quad (4)$$

совместно с выражением (3) можно сформулировать граничное условие третьего рода с учетом влияния передвижения фаз на процесс массообмена при растворении

$$\beta(C_{пр} - C_L) = -D \frac{\partial C_S}{\partial X} \Big|_{x=\varepsilon(t)} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} (C_{пр} - C_L). \quad (5)$$

Выше мы описывали количественную картину процесса, не объясняя некоторых важных вопросов. Так, для случая плавления стали в жидкой фазе в условиях  $T_L > T_{пл}$ ,  $C_L^0 > C_S^0$ , остается непонятным такое явление: имеет место диффузионный поток углерода к твердой стали, однако в твердой стали, согласно опытным данным и д.с. Fe-C, концентрация углерода остается постоянной и равной начальной. Для выяснения этого вопроса рассмотрим плавление стали с точки зрения явлений, происходящих в пограничном слое жидкости, прилегающей к межфазной границе.

Вопросы тепло- и массообмена при наличии фазовых превращений на границе подробно изучались при исследовании испарения и конденсации пара. Было установлено наличие общего течения смеси в направлении, нормальном к поверхности раздела фаз. Этот поток обычно называют *стефановским* потоком и его учет в граничном условии приводит к известному выражению, полученному Стефаном:

$$\beta_P (P_{п.с} - P_{п.о}) = -D_{р.п} \left( \frac{P}{P} \right)_C \left( \frac{\partial P_r}{\partial X} \right)_C, \quad (6)$$

где  $P_{п.с}$  – парциальное давление пара на поверхности испаряющейся жидкости;  $P_{п.о}$  – парциальное давление пара вдали от поверхности раздела;  $P$  – общее давление парогазовой смеси;  $D_{р.п}$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $(P_r)_C$  – парциальное давление инертного газа на границе фаз.

Это уравнение отлично от граничного условия (5) наличием дополнительного множителя  $\left( \frac{P}{P} \right)_C$ , учитывающего конвективный поперечный поток. Это граничное условие применимо для систем «жидкость – пар», «твердое тело – пар». Однако, как отметил В. В. Кафаров [11], в системе «твердое тело – жидкость» могут возникнуть другие закономерности, поэтому использовать результаты предыдущих исследований без анализа самого процесса растворения в жидкой фазе представляется неоправданным.

Рассмотрим вновь с этих позиций процесс растворения полуограниченного стального тела, предположив процесс стационарным. Для нас представляют интерес две инерциальные системы отсчета: 1) неподвижная относительно стенок печи, в которой происходит процесс, и 2) подвижная, жестко связанная с подвижной границей фаз. Так как процессы переноса инвариантны по отношению к преоб-

разованию Галилея, можно их с одинаковым правом рассматривать в любой инерциальной системе отсчета. Из этих соображений удобной оказывается подвижная система координат, в которой и рассмотрим процесс взаимодействия жидкофазного слоя со стальной основой.

Условия задачи могут быть сформулированы следующим образом:

1. Скорость растворения  $\left( -\frac{d\varepsilon}{dt} \right)$  постоянна.
2. Слева от оси ординат расположено твердое тело, справа – жидкофазный слой.
3. При  $X = 0$ , т. е. на границе фаз, концентрация углерода постоянна и определяется линией ликвидус д.с. Fe-C.
4. Концентрация углерода в основном потоке жидкости постоянна и равна  $C_L$ .
5. Область в жидкости, где концентрация углерода меняется по координате  $X$  по какому-то (пока неизвестному) закону от  $C$  до  $C_L$ .
6. Начальная концентрация углерода в стали равна нулю.
7. Для твердой стали примем, что на границе фаз концентрация углерода равна  $C_{п.р.}$ , а при  $X \Rightarrow \infty$   $C_S = 0$ .
8. При переходе от неподвижной системы отсчета к инерциальной, связанной жестко с подвижной границей, через границу в пограничный слой жидкости слева направо «втекает» поток железа, который равен

$$J_{Fe} = \frac{d\varepsilon}{dt} \rho_{Fe}^0, \quad (7)$$

где  $\rho_{Fe}^0$  – плотность твердого железа.

9. В силу предположения стационарности процесса в поверхностном слое твердой стали распределение углерода остается постоянным. Другими словами, количество продиффундировавшего из жидкой фазы углерода в твердую сталь – постоянная величина, а следовательно, общий поток углерода через границу фаз при стационарном растворении равен нулю.

10. В связи с тем, что плотности Fe и C различны, при постановке задачи считаем плотность пограничного слоя жидкости переменной, зависящей от соотношения количества железа и углерода величиной. В первом приближении примем, что изменение плотности жидкости  $\rho_L$  подчиняется правилу аддитивности:

$$\rho_L = \rho_{Fe}^o(1 - C_S) + \rho_C^o C_L^o, \quad (8)$$

где  $C_L^o$  – объемная доля углерода в смеси;  $\rho_C^o$  – плотность углерода.

Учитывая соотношение, выражающее количество углерода в 1 м<sup>3</sup> смеси

$$\rho_C^o C_L^o = m_C \rho_L, \quad (9)$$

и решая совместно (8) и (9), получаем

$$\rho_L = \frac{\rho_{Fe}^o}{1 + m_C \frac{\rho_{Fe}^o - \rho_L^o}{\rho_L^o}} \quad (10)$$

где  $m_C$  – массовая доля углерода в расплаве.

11. При анализе влияния поперечного конвективного потока гидродинамическую картину пограничного слоя потока упрощают и принимают, что все величины зависят только от координаты  $X$ , направленной перпендикулярно к поверхности, т. е. пренебрегают продольными градиентами в сравнении с поперечными [12]. Это допущение позволяет выделить влияние поперечного потока на процесс массообмена.

При принятых допущениях результирующие плотности потоков массы Fe и C через любую плоскость с координатой  $X$  ( $0 \leq X \leq \delta_L$ ) равны

$$J_{Fe \text{ рез}} = -D\rho_L \frac{dm_{Fe}}{dx} + V\rho_L m_{Fe}; \quad (11)$$

$$J_{C \text{ рез}} = 0 = -D\rho_L \frac{dm_C}{dx} + V\rho_L m_C, \quad (12)$$

где  $J_{Fe \text{ рез}}$ ,  $J_{C \text{ рез}}$  – результирующие плотности потоков массы Fe и C соответственно, кг/(м<sup>3</sup>·с);  $v$  – средняя массовая поперечная скорость смеси, м/с, определяемая из соотношения

$$V = \frac{J_{Fe} + J_C}{\rho_{Fe}}; \quad (13)$$

$m_{Fe}$ ,  $m_C$  – массовые доли Fe и C в расплаве;  $D$  – коэффициент диффузии углерода в расплаве.

Первые слагаемые уравнений (11) и (12) характеризуют плотность потока Fe и C за счет диффузионных явлений, а вторые слагаемые – перенос массы железа за счет общего течения смеси в перпендикулярном к поверхности направлении.

Следует отметить, что система уравнений (11) и (12), записанная на основании перечисленных выше допущений, совпадает с системой дифференциальных уравнений, характеризующей процесс испарения жидкости [13].

Получая  $v$  из (12)

$$v = \frac{D}{m_C} \frac{dm_C}{dx} \quad (14)$$

и подставляя  $v$  в (11), а также учитывая, что для бинарных смесей

$$m_C + m_{Fe} = 1, \quad \frac{dm_C}{dx} = -\frac{dm_{Fe}}{dx},$$

получаем

$$\begin{aligned} J_{Fe \text{ рез}} &= D \frac{dm_C}{dx} \rho_L + \frac{D}{m_C} \cdot \frac{dm_C}{dx} \rho_L m_{Fe} = \\ &= D\rho_L \frac{dm}{dx} \left(1 + \frac{m_{Fe}}{m_C}\right) = D \frac{dm_C}{dx} \cdot \frac{\rho_L}{m_C}. \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя уравнение (10) в (15), получаем

$$J_{Fe \text{ рез}} = D \frac{dm_C}{dx} \frac{\rho_{Fe}}{m_C \left(1 + m_C \frac{\rho_{Fe}^o - \rho_C^o}{\rho_C^o}\right)}. \quad (16)$$

Интегрируя уравнение (16), получим распределение концентрации углерода в пограничном слое. Для удобства интегрирования обозначим

$$\frac{\rho_{Fe}^o - \rho_C^o}{\rho_C^o} = b, m_C = Y, \rho_{Fe}^o = a.$$

Разделяя переменные, представим уравнение в виде

$$\frac{J_{\text{Fe перз}} dx}{a D} = \frac{dY}{Y} - \frac{a(1 + bY)}{1 + bY} \quad (17)$$

и проинтегрируем его, учитывая, что при  $x = 0$   $Y = m_{\text{np}}^{\text{C}}$ :

$$\int_0^x \frac{J_{\text{Fe перз}} dx}{a D} = \int_{m_{\text{np}}^{\text{C}}}^{m_{\text{C}}} \frac{dY}{Y} - \int_{m_{\text{np}}^{\text{C}}}^{m_{\text{C}}} \frac{a(1 + bY)}{1 + bY};$$

$$\frac{J_{\text{Fe перз}} X}{\rho_{\text{Fe}}^0 D} = \frac{m_{\text{C}} \left( 1 + m_{\text{C}} \frac{\rho_{\text{Fe}}^0 - \rho_{\text{C}}^0}{\rho_{\text{C}}^0} m_{\text{np}}^{\text{C}} \right)}{m_{\text{C}}^{\text{np}} \left( 1 + m_{\text{C}} \frac{\rho_{\text{Fe}}^0 - \rho_{\text{C}}^0}{\rho_{\text{C}}^0} m_{\text{C}} \right)} \quad (18)$$

Учитывая соотношение (10) и (7), а также принимая во внимание, что

$$\frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{C}}^{\text{np}}} = \frac{C_{\text{L}}[\%]}{C_{\text{np}}[\%]},$$

из уравнения (18) можно получить

$$C_{\text{L}} = \frac{\rho_{\text{np}}}{\rho_{\text{L}}} C_{\text{np}} e^{-\frac{1}{b} \frac{d\varepsilon}{dt} x}. \quad (19)$$

Таким образом, результатом воздействия двух причин: диффузионного потока углерода к границе фаз «справа налево» и поперечного конвективного потока «слева направо» – является экспоненциальный закон распределения углерода в пограничном слое жидкости.

Рассмотрим порядок оценки относительной толщины поверхностного насыщения слоя стали. Пренебрегая изменением плотности стали в поверхностном слое за счет науглероживания, т. е. принимая приближение  $\rho_{\text{S}} = \rho_{\text{Fe}}^0 = \text{const}$  получим, что средняя массовая скорость смеси

$$v = \frac{\varepsilon J_i}{\rho_{\text{S}}} = \frac{-\frac{d\varepsilon}{dt} \rho_{\text{Fe}}^0}{\rho_{\text{S}}} \cong -\frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (20)$$

Оценим распределение углерода в твердой стали из уравнения (12), которое справедливо и при  $X < 0$ . Принимая во

внимание (20), это уравнение может быть записано в виде

$$-D_{\text{S}} \frac{dC_{\text{S}}}{dx} - \frac{d\varepsilon}{dt} C_{\text{S}} = 0. \quad (21)$$

Разделяя переменные, проинтегрируем полученное уравнение переменными верхними пределами

$$\int_{C_{\text{np}}}^{C_{\text{C}}} \frac{dC_{\text{S}}}{C_{\text{S}}} = -\frac{1}{D_{\text{S}}} \frac{d\varepsilon}{dt} \int_0^x dx;$$

$$\ln \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{S}}} = -\frac{1}{D_{\text{S}}} \frac{d\varepsilon}{dt} x, \quad (22)$$

откуда

$$C_{\text{S}} = C_{\text{np}} e^{-\frac{1}{D} \frac{d\varepsilon}{dt} x}. \quad (23)$$

## Результаты и их обсуждение

На основании анализа распределения углерода в системе можно рассчитать величину переходной зоны как в стальной основе, так и в слое карбидостали. Однако при этом нельзя не учитывать влияние элементов, входящих в состав карбидостали, а именно Mo, Cr, Ti, существенно уменьшающих коэффициент диффузии углерода. Так, в работе [14] отмечается, что наличие Cr уменьшает коэффициент диффузии углерода более чем на порядок, аналогичное влияние на уменьшение коэффициента диффузии углерода оказывают Ti и Mo. Поэтому необходимо определить коэффициент диффузии углерода в стальную основу и в жидкой фазе слоя карбидостали. Эксперименты по спеканию слоя карбидостали со сталью показали, что плавление стали в слое происходит с постоянной скоростью и для Ст. 45 составляет  $4 \cdot 10^{-7}$  м/с. Для определения величины переходной зоны в стальной основе из серии образцов изготавливали шлифы и экспериментально на приборе ПМТ-3 определяли среднее значение величины переходной зоны. Так, после спе-

кания в течение 1,5 ч величина переходной зоны составляла  $2 \cdot 10^{-4}$  м, откуда, с учетом формулы (1.22), коэффициент диффузии углерода в стальную основу из стали 45 составил

$$D_s = \frac{\delta_s \frac{d\varepsilon}{dt}}{\ln \frac{C_s}{C_{сп}}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}{1,051} = 8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Величину переходной зоны в слое карбидостали определяли также на рентгеновском микроанализаторе «МАР-2», на котором снимали концентрационные кривые распределения Fe от основы к слою. Так как в переходной зоне слоя содержание железа повышено за счет поступления его из основы, то можно с достаточной точностью определить величину переходной зоны. Из анализа кривых следует, что величина переходной зоны слоя при нанесении слоя карбидостали на Ст. 45 составляет 20 мкм, поэтому, считая в первом приближении  $\rho_{\text{Fe}} = \rho_L$ , коэффициент диффузии углерода в жидкой фазе слоя карбидостали составит:

$$D_L = \frac{\delta_L \frac{d\varepsilon}{dt}}{\ln \frac{C_L}{C_{сп}}} = \frac{20 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}{0,05 \cdot 10^{-2}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Теперь, исходя из полученных данных, рассчитаем величину переходной зоны в случае нанесения покрытий из карбидостали на стальную основу из стали 3. Из экспериментальных данных, полученных в работе [15], следует, что коэффициент диффузии при этом изменяется незначительно, поэтому, учитывая скорость плавления стали 3 в жидкой фазе слоя карбидостали, рассчитаем величину переходной зоны. Из данных эксперимента [15] скорость плавления стали 3 составила  $3,7 \cdot 10^{-7}$  м/с. Тогда величина переходной зоны:

$$\delta = \delta_L + \delta_s = \frac{1,6 \cdot 10^{-9} \cdot 0,03 \cdot 10^{-2}}{3,7 \cdot 10^{-7}} + \frac{8 \cdot 10^{-11} \cdot 1,05}{3,7 \cdot 10^{-7}} = 270 \text{ мкм}.$$

Экспериментально определенное значение  $\delta$  для стали 3 составляет 250 мкм, следовательно, данные расчета находятся в хорошем соответствии с экспериментом [16–21] и подтверждают следствие теории о том, что при нанесении слоя на основу с меньшим содержанием углерода ширина переходной зоны будет больше, а скорость плавления основы меньше [22–25].

## Выводы

1. Установлена возможность использования метода плазменного напыления покрытий из карбидосталей разных марок на стальную основу из углеродистой стали с целью повышения износостойкости и восстановления изношенных изделий.

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

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

4. Исследованы свойства покрытий из карбидосталей различного состава. Установлена высокая прочность сцепления покрытий с основой после вакуумного спекания (для карбидостали состава 10% TiC, ост. сталь Х6В3М – 116 МПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6В3М – 131 МПа; для карбидостали состава 4% TiC, ост. сталь Х12М – 220 МПа), что в совокупности с их высокими фи-

зико-механическими свойствами позволяет рекомендовать метод плазменного напыления покрытий из карбидосталей для восстановления изношенных поверхностей деталей и инструмента различного назначения.

5. Разработана математическая модель взаимодействия покрытия из карбидостали со стальной основой в условиях образования жидкой фазы. Установлено,

что распределение углерода в переходной зоне слоя карбидостали ( $\delta_L$ ) и стальной основы ( $\delta_S$ ) описывается экспоненциальной зависимостью.

6. Разработанная математическая модель позволяет рассчитать величину промежуточного слоя, а также коэффициентов диффузии углерода в жидкой фазе и в стальной основе.

### Список литературы

1. Хасуй А., Моригаки О. Наплавка и напыление: пер. с яп. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
2. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик, Ю. С. Борисов, А. С. Мнухин, М. Д. Никитин. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1985. 199 с.
3. Харламов Ю. А. Состояние и современные тенденции развития детонационно-газового метода нанесения покрытий // Защитные покрытия на металле. 1986. № 20. С. 17–20.
4. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия. Киев: Техника, 1986. 223 с.
5. Линник В. А., Пекшев П. Ю. Современная техника газотермического нанесения покрытий. М.: Машиностроение, 1985. 128 с.
6. Cosnahan T., Watt A., Assender H. Surface and coatings technology modelling of a vacuum metallization // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 336. P. 128–132.
7. Johnson R. N., Sheldon G. Z. Advances in the electrospark deposition coating process // Z. Vac. Sci. and technol. 1986. A. 4. N 6. P. 2740–2746.
8. Закономерности формирования покрытий в вакууме / В. А. Барвинок, В. И. Богданович, Б. С. Митин, Г. В. Бобров // Физика и химия обработки материалов. 1986. № 5. С. 92–97.
9. Дорожкин Н. Н., Абрамович Т. М., Ярошева В. К. Импульсные методы нанесения порошковых покрытий. Минск: Наука и техника, 1985. 279 с.
10. Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Карбидостали. М.: Metallurgy, 1988. 141 с.
11. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962. 215 с.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 192 с.
13. Эккерт Э. Р., Дрейк Р. М. Теория тепло- и массообмена. М.: Госэнергоиздат, 1961. 134 с.
14. Криштал М. А. Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Metallurgy, 1972. 400 с.
15. Nomura H., Mori K. The rate of dissolution iron into liquid Fe-C alloy // Tetsu-to-Hagane. 1969. Vol. 55, no. 13. P. 1134–1141.
16. Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Швейко А. Н. Особенности измерения твердости тонких функциональных покрытий методами склерометрии, микро- и наноиндентирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54, № 5. С. 514–520.
17. Перспективы применения технологии лазерной наплавки для восстановления роликов машин непрерывного литья заготовок / А. В. Макаров, А. Е. Кудряшов, С. В. Невежин, А. С. Герасимов, А. А. Владимиров, Н. Е. Авдеева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2020. № 7. С. 108–118.
18. Перспективы применения поверхностного пластического деформирования для снижения шероховатости поверхностей деталей прокатных станов, упрочненных СВС-электродными материалами / А. В. Макаров, А. П. Титова, А. Н. Афонин, А. Е. Кудряшов, А. А. Владимиров // Вестник Брянского государственного технического университета. 2020. № 8 (93). С. 4–12.

19. Перспективы применения технологии электроискрового легирования и СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков / А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов, Н. И. Репников, А. В. Макаров // Нанотехнологии: наука и производство. 2018. № 2. С. 63–66.
20. Кудряшов А. Е. Анализ современных методов обработки поверхности и электроискровой обработки // Нанотехнологии: наука и производство. 2017. № 4. С. 67–75.
21. Перспективы применения электродных СВС-материалов и технологии электроискрового легирования для упрочнения прокатных валков / А. Е. Кудряшов, О. Н. Доронин, Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, Н. В. Швындина // Черные металлы. 2013. № 10 (982). С. 61–69.
22. Получение и свойства износостойких комбинированных PVD/CVD-покрытий на твердосплавном инструменте / И. В. Блинков, В. Н. Аникин, Р. В. Кратохвил, М. И. Петржик, Ю. Михальски, А. Наконечны // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 1. С. 37–43.
23. Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев / А. О. Волхонский, И. В. Блинков, Ю. В. Левинский, Е. А. Скрылева // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 86–93.
24. Наноструктурные керамикометаллические покрытия, полученные ионноплазменным вакуумнодуговым методом / И. В. Блинков, Д. С. Белов, А. О. Волхонский, А. В. Черногор, В. С. Сергеев // Вакуумная техника и технология. 2019. Т. 29, № 3. С. 35–37.
25. Нанесение покрытий из карбидосталей на стальную основу методом плазменного напыления / В. К. Нарва, Ж. В. Еремеева, В. В. Гомжин, Н. И. Волгина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 61–73.

## References

1. Hasuj A., Morigaki O. Naplavka i napylenie [Surfacing and spraying]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 240 p.
2. Kulik A. Ya., Borisov Yu. S., Mnuhin A. S., Nikitin M. D. Gazotermicheskoe napylenie kompozicionnyh poroshkov [Gas-thermal spraying of composite powders]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., Leningradskoe otd-nie, 1985. 199 p.
3. Harlamov Yu. A. Sostoyanie i sovremennye tendencii razvitiya detonacionno-gazovogo metoda naneseniya pokrytij [The state and modern trends in the development of the detonation-gas coating method]. *Zashchitnye pokrytiya na metalle = Protective coatings on metal*, 1986, no. 20, pp. 17–20.
4. Borisov Yu. S., Borisova A. L. Plazmennye poroshkovye pokrytiya [Plasma powder coatings]. Kiev, Tekhnika Publ., 1986. 223 p.
5. Linnik V. A., Pekshev P. Yu. Sovremennaya tekhnika gazotermicheskogo naneseniya pokrytij [Modern technique of gas-thermal coating]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 128 p.
6. Cosnahan T., Watt A., Assender H. Surface and coatings technology modelling of a vacuum metallization. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 336, pp. 128–132.
7. Johnson R. N., Sheldon G. Z. Advances in the electrospark deposition coating process. *Z. Vac. Sci. and Technol.*, 1986, A. 4, no. 6, pp. 2740–2746.
8. Barvinok V. A., Bogdanovich V. I., Mitin B. S., Bobrov G. N. Zakonomernosti formirovaniya pokrytii v vakuume [Regularities of the formation of coatings in vacuum]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of materials processing*, 1986, no. 5, pp. 92–97.
9. Dorozhkin N. N., Abramovich T. M., Yarosheva V. K. Impul'snye metody naneseniya poroshkovykh pokrytij [Pulse methods of applying powder coatings]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 279 p.
10. Gurevich Yu. G., Narva V. K., Frage N. Karbidostali [Carbidostali]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 141 p.
11. Kafarov V. V. Osnovy massoperedachi [Fundamentals of mass transfer]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1962. 215 p.

12. Frank-Kameneckij D. A. Diffuziya i teploperedacha v himicheskoj kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 192 p.
13. Ekkert E. R., Drejk R. M. Teoriya teplo- i massoobmena [Theory of heat and mass transfer]. Moscow, Gosenergoizdat Publ., 1961. 134 p.
14. Krishtal M. A. Mekhanizm diffuzii v zheleznyh splavah [The mechanism of diffusion in iron alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 400 p.
15. Nomura H., Mori K. The rate of dissolution iron into liquid Fe-C alloy. *Tetsu-to-Hagane*, 1969, vol. 55, no. 13, pp. 1134–1141.
16. Kiryuhancev-Korneev F. V., Shevejko A. N. Osobennosti izmereniya tverdosti tonkih funktsional'nyh pokrytij metodami sklerometrii, mikro- i nanoindentirovaniya [Features of measuring the hardness of thin functional coatings by sclerometry, micro- and nanoindentation methods]. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov = Physiology-surface chemistry and material protection*, 2018, vol. 54, no. 5, pp. 514–520.
17. Makarov A. V., Kudryashov A. E., Nevezhin S. V., Gerasimov A. S., Vladimirov A. A., Avdeeva N. E. Perspektivy primeneniya tekhnologii lazernoj naplavki dlya vosstanovleniya rolikov mashin nepre-ryvnogo lit'ya zagotovok [Prospects for the application of laser surfacing technology to restore the roles of continuous casting machines]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shuhova = Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*, 2020, no. 7, pp. 108–118.
18. Makarov A. V., Titova A. P., Afonin A. N., Kudryashov A. E., Vladimirov A. A. Perspektivy primeneniya poverhnostnogo plasticheskogo deformirovaniya dlya snizheniya sherohovatosti poverhnostej detalej prokatnyh stanov, uprochnennyh SVS-elektrodnymi materialami [Prospects for the application of surface plastic deformation to reduce the roughness of the surfaces of parts of rolling mills hardened with SHS-electrode materials]. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Bryansk State Technical University*, 2020, no. 8 (93), pp. 4–12.
19. Kudryashov A. E., Levashov E. A., Repnikov N. I., Makarov A. V. Perspektivy primeneniya tekhnologii elektroiskrovogo legirovaniya i SVS-elektroдных materialov dlya povysheniya stojkosti prokatnyh valkov [Prospects of using the technology of electric spark alloying and SHS-electrode materials to increase the durability of rolling rolls]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2018, no. 2, pp. 63–66.
20. Kudryashov A. E. Analiz sovremennyh metodov obrabotki poverhnosti i elektroiskrovoj obrabotki [Analysis of modern methods of surface treatment and electrical treatment]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnology: science and production*, 2017, no. 4, pp. 67–75.
21. Kudryashov A. E., Doronin O. N., Zamulaeva E. I., Levashov E. A., Shvyndina N. V. Perspektivy primeneniya elektroдных SVS-materialov i tekhnologii elektroiskrovogo legirovaniya dlya uprochneniya prokatnyh valkov [Prospects of application of electrode SHS materials and technology of electroscopic alloying for hardening of rolling rolls]. *Chernye metally = Ferrous metals*, 2013, no. 10 (982), pp. 61–69.
22. Blinkov I. V., Anikin V. N., Kratochvil R. V., Petrzhik M. I., Mihal'ski Yu., Nakonechny A. Poluchenie i svoystva iznosostojkikh kombinirovannyh PVD/CVD-pokrytij na tverdospлавном instrumente [Obtaining and properties of wear-resistant combined PVD/CVD coatings on a carbide tool]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2010, no. 1, pp. 37–43.
23. Volhonskij A. O., Blinkov I. V., Levinskij Yu. V., Skryleva E. A. Ocenka termicheskoy stabil'nosti mnogoslojnyh nanostrukturnykh pokrytij na osnove analiza diffuzionnoj podvizhnosti komponentov sloev [Assessment of the thermal stability of multilayer nanostructured coatings based on the analysis of the diffusion mobility of the components of layers]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2016, no. 4, pp. 86–93.
24. Blinkov I. V., Belov D. S., Volhonskij A. O., Chernogor A. V., Sergevnin V. S. Nanostrukturnye keramikometallicheskie pokrytiya, poluchennye ionnoplazmennym vakuumnodugovym metodom

[Nanostructured ceramic-metal coatings obtained by the ion-plasma vacuum arc method]. *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya = Vacuum technique and technology*, 2019, vol. 29, no. 3, pp. 35–37.

25. Narva V. K., Ereemeeva Zh. V., Gomzhin V. V., Volgina N. I. Nanesenie pokrytii iz karbidostalei na stal'nyu osnovu metodom plazmennogo napyleniya [Application of coatings from carbide steels on a steel base by plasma spraying]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2023, vol. 13(3), pp. 61–73.

---

## Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

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

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

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

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

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

## Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-20-31>

## Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава металлоотходов вольфрама, никеля и меди

Е. В. Агеева<sup>1</sup> ✉, О. Г. Локтионова<sup>1</sup>, Д. А. Улитин<sup>1</sup><sup>1</sup> Юго-Западный государственный университет

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

### Резюме

**Целью** настоящей работы являлось проведение рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава металлоотходов вольфрама, никеля и меди с помощью портативного спектрометра Olympus Delta.

**Методы.** Для определения химического состава сырья были исследованы образцы металлоотходов в виде прутка из меди, прутков различного диаметра из вольфрама и обрезков никелевых пластин, предназначенных для вторичной переработки. Для определения элементного состава металлоотходов был выбран метод рентгенофлуоресцентного анализа. Метод РФА основан на соотношении интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элементов в образце. Образцы, облученные мощным излучением рентгеновской трубки, в ответ излучают характерное флуоресцентное излучение атомов, пропорциональное их концентрации в образце. Данный метод позволяет качественно оценить элементный состав сложных образцов без нарушения их физико-химических свойств с минимальными временными затратами. В качестве экспресс-анализатора металлов и сплавов был использован спектрометр Olympus Delta, с помощью которого были получены экспериментальные данные о составе металлоотходов вольфрама, никеля и меди.

**Результаты.** На основании проведенных исследований, направленных на проведение рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава металлоотходов вольфрама, никеля и меди с помощью портативного спектрометра Olympus Delta, установлено, что образцы исследуемых металлоотходов соответствуют следующим маркам сплавов: вольфрамовый прутки из вольфрама марки ВА; никелевая пластина из никеля марки ПНК-0Т1; медный прутки из меди марки МЗр.

**Заключение.** Полученные результаты позволят провести дальнейшие исследования по их переработке методом электроэрозионного диспергирования и повторному использованию при получении тяжелых вольфрамовых сплавов. Реновация металлоотходов, в том числе металлоотходов вольфрама, никеля и меди будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации.

**Ключевые слова:** металлоотходы; вольфрам; никель; медь; рентгенофлуоресцентный метод анализа.

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

**Для цитирования:** Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Улитин Д. А. Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава металлоотходов вольфрама, никеля и меди // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 20–31. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-20-31>.

Поступила в редакцию 26.09.2023

Подписана в печать 27.11.2023

Опубликована 25.12.2023

© Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Улитин Д. А., 2023

## X-ray Fluorescence Analysis of the Elemental Composition of Tungsten, Nickel and Copper

Ekaterina V. Ageeva<sup>1</sup>✉, Oksana G. Loktionova<sup>1</sup>, Dmitry A. Ulitin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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 conduct an X-ray fluorescence analysis of the elemental composition of tungsten, nickel and copper metal waste using an Olympus Delta portable spectrometer.

**Methods.** To determine the chemical composition of raw materials, samples of metal waste in the form of copper rods, tungsten rods of various diameters and scraps of nickel plates intended for recycling were examined. To determine the elemental composition of metal waste, the method of X-ray fluorescence analysis (XFA) was chosen. The X-ray fluorescence method is based on the ratio of the intensity of X-ray fluorescence to the concentration of elements in the sample. Samples irradiated with powerful X-ray tube radiation, in response, emit characteristic fluorescent radiation of atoms proportional to their concentration in the sample. This method allows us to qualitatively assess the elemental composition of complex samples without violating their physico-chemical properties with minimal time costs. The Olympus Delta spectrometer was used as an express analyzer of metals and alloys, with the help of which experimental data on the composition of metal waste of tungsten, nickel and copper were obtained.

**Results.** Based on the conducted studies aimed at X-ray fluorescence analysis of the elemental composition of tungsten, nickel and copper metal waste using the Olympus Delta portable spectrometer, it was found that the samples of the studied metal waste correspond to the following grades of alloys: tungsten rod made of tungsten grade VA; nickel plate made of nickel grade PNK-OT1; copper rod made of copper grade M3r.

**Conclusion.** The results obtained will allow further research on their processing by the method of electroerosive dispersion and reuse in the production of heavy tungsten alloys. Renovation of metal waste, including tungsten, nickel and copper metal waste, will contribute to resource conservation, import substitution and ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation.

**Keywords:** metal waste; tungsten; nickel; copper; X-ray fluorescence analysis method.

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

**For citation:** Ageeva E. V., Loktionova O. G., Ulitin D. A. X-ray Fluorescence Analysis of the Elemental Composition of Tungsten, Nickel and Copper. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 20–31. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-20-31>

Received 26.09.2023

Accepted 27.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

### Введение

В настоящее время тяжелые вольфрамовые псевдосплавы, такие как ВНМ, получили широкое распространение во многих отраслях промышленности. Особую важность вольфрамовые псевдосплавы представляют для таких отраслей, как автомобилестроение, энергетика, приборостроение, атомная энергетика, авиастрое-

ние и оборонная промышленность. Высокая востребованность тяжелых псевдосплавов обусловлена совокупностью их уникальных свойств, которые достигаются благодаря применению в составе этих сплавов дорогостоящих металлов, таких как вольфрам, никель и медь [1; 2]. В современных условиях санкционного давления реновация металлоотходов, в том числе и дорогостоящих металлов воль-

фрама, никеля и меди, будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации [3–6].

Одним из наиболее перспективных методов переработки металлоотходов является электроэрозионное диспергирование. Данный метод в настоящее время в промышленности не применяется, при этом обладает рядом важных преимуществ: малой тоннажностью (возможности перерабатывать металлоотходы от 1 кг и менее), экологичностью (отсутствием сточных вод и выбросов), низкими затратами энергии (до 1 кВт·ч на 1 кг), мелкой дисперсностью получаемых порошковых материалов (с размером частиц от сотен микрон до наноразмерных) [7–10].

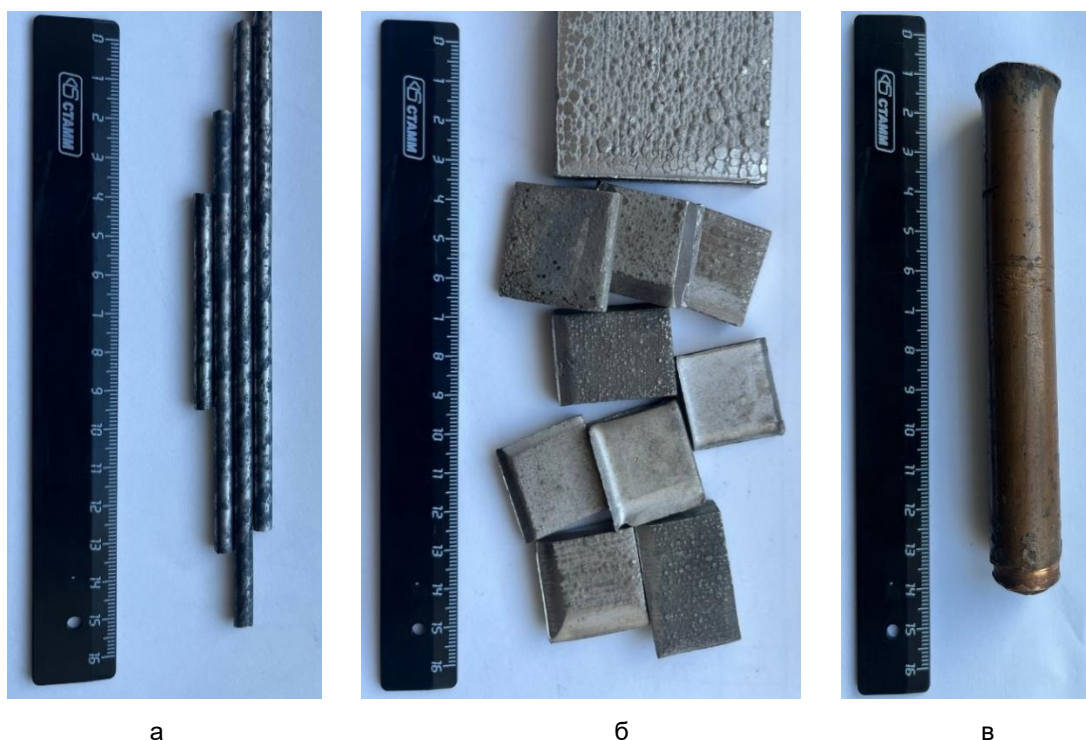
Электроэрозионное диспергирование металлоотходов вольфрама, никеля и меди в порошковые материалы с повторным их использованием при получении дорогостоящего и востребованного современной промышленностью тяжелого

вольфрамового сплава ВНМ вызывает большой исследовательский интерес. Однако свойства конечного продукта, т. е. свойства сплава, во многом зависят от состава, структуры и свойств исходных компонентов [11–14].

Целью настоящей работы являлось проведение рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава металлоотходов вольфрама, никеля и меди с помощью портативного спектрометра Olympus Delta.

### Материалы и методы

С целью установления химического состава исходного сырья, необходимого для получения тяжелого вольфрамового псевдосплава, на одном из предприятий по сбору и рециклингу металлического лома были отобраны образцы металлоотходов в виде вольфрамового прутка (рис. 1, а), никелевых пластин (рис. 1, б) и медного прутка (рис. 1, в).



**Рис. 1.** Образцы металлоотходов: а – пруток вольфрамовый; б – пластина никелевая; в – пруток медный

**Fig. 1.** Samples of metal waste: а – tungsten rod; б – nickel plate; в – copper rod

Исследование химического состава образцов металлоотходов производилось с применением рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). РФА является физическим методом экспресс-анализа элементного состава исследуемых образцов. Отличительной особенностью данного метода является вывод информации о качественном составе образцов с указанием концентрации каждого химического элемента в его составе [15; 16].

Сущность данного метода заключается в проведении анализа характерного спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы образца, облученного мощным рентгеновским излучением. Состав спектрального излучения в полной мере отображает элементный состав пробы образца, основанный на индивидуальных характеристических линиях, присутствующих атомам химических элементов. Наличие линий в спектре позволяет определить качественный состав, а количественный состав пробы определяется интенсивностью линий [17; 18].

Портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр предназначен для прове-

дения неразрушающего анализа материалов на качественный и количественный состав химических элементов, содержащихся в образцах. Конструктивные особенности спектрометра позволяют производить точечный анализ поверхности образцов при необходимости [20].

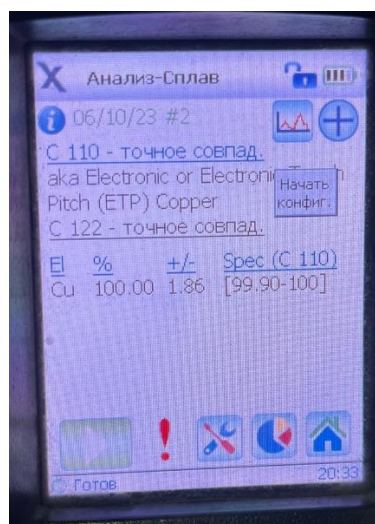
Применение портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра для определения химического состава образцов обосновано оптимальной точностью анализа и высокой производительностью процесса. Идентификация металлов и сплавов происходит в течение 1–10 с с сохранением физико-химических свойств исследуемых образцов и не требует наличия эталонного образца.

Перед проведением анализа образцы металлоотходов были предварительно зачищены и обезжирены. Точечные измерения поверхности образцов металлоотходов выполнялись не менее 5 раз.

С помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Olympus Delta определялся фактический состав металлоотходов (рис. 2, а, б) [19].



а



б

**Рис. 2.** Этап определения состава образцов металлоотходов: а – внешний вид спектрометра OLYMPUS DELTA; б – результаты измерений

**Fig. 2.** The stage of determining the composition of metal waste samples: а – appearance of the OLYMPUS DELTA spectrometer; б – measurement results

**Результаты и их обсуждение**

Экспериментальные данные о составе образцов исследуемых металлоотходов представлены в таблице 1.

Для определения марки сплава пользовались марочником сталей и сплавов (рис. 3, а, б).

**Таблица 1.** Результаты исследования образцов металлоотходов

**Table 1.** Results of the study of metal waste samples

| Химический элемент<br>Chemical element | Процентный состав, %<br>Percentage composition, % |       |        |       |       | Погрешность измерения, $\pm 2\delta$<br>Measurement error, $\pm 2\delta$ |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------|
|                                        | Пруток вольфрамовый / Tungsten rod                |       |        |       |       |                                                                          |
| W                                      | 100,00                                            | 99,61 | 98,82  | 99,93 | 99,96 | 2,48                                                                     |
|                                        | Пластина никелевая / Nickel plate                 |       |        |       |       |                                                                          |
| Ni                                     | 99,72                                             | 99,87 | 100,00 | 99,95 | 99,93 | 0,94                                                                     |
|                                        | Пруток медный / Copper rod                        |       |        |       |       |                                                                          |
| Cu                                     | 99,32                                             | 98,91 | 99,97  | 99,54 | 99,93 | 1,86                                                                     |

**Поиск по химическому составу материала**

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

Область поиска все материалы

|                      |                      |    |                      |                      |    |                      |                      |    |                      |                      |    |                      |                      |     |
|----------------------|----------------------|----|----------------------|----------------------|----|----------------------|----------------------|----|----------------------|----------------------|----|----------------------|----------------------|-----|
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ag | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Al | <input type="text"/> | <input type="text"/> | As | <input type="text"/> | <input type="text"/> | B  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Be  |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Bi | <input type="text"/> | <input type="text"/> | C  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ca | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Cd | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ce  |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Cl | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Co | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Cr | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Cu | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Fe  |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | H  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | La | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Li | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Mg | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Mn  |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Mo | <input type="text"/> | <input type="text"/> | N  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Na | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Nb | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Nd  |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ni | <input type="text"/> | <input type="text"/> | O  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | P  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Pb | <input type="text"/> | <input type="text"/> | S   |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Sb | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Si | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Sn | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ti | <input type="text"/> | <input type="text"/> | V   |
| 97.52                | 100                  | W  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Y  | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Zn | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Zr | <input type="text"/> | <input type="text"/> | P3M |

Добавлены новые элементы

|                      |                      |       |                      |                      |      |                      |                      |       |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|----------------------|----------------------|-------|----------------------|----------------------|------|----------------------|----------------------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Au    | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ba   | <input type="text"/> | <input type="text"/> | F     | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ga                   | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Hg                   |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | In    | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ir   | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Pd    | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Pt                   | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Rh                   |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Se    | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ta   | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Te    | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Tl                   | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ru                   |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | Al+Mg | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Cu+P | <input type="text"/> | <input type="text"/> | Ni+Co | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> |

Выполнить поиск

**Рис. 3.** Определение марки сталей и сплавов. Интерфейс ввода данных о содержащихся элементах в процентном соотношении

**Fig. 3.** Determination of the grade of steels and alloys. Interface for entering data about the contained elements in percentage ratio

### Характеристика материала ВА

|                     |                                                                                                                                     |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Марка :             | ВА                                                                                                                                  |
| Классификация :     | Вольфрам                                                                                                                            |
| Применение:         | Для изготовления методом порошковой металлургии проволоки, предназначенной для производства электронных приборов и источников света |
| Зарубежные аналоги: | Нет данных                                                                                                                          |

### Химический состав в % материала ВА ГОСТ 19671 - 91

| Fe       | Si            | Mo      | W         | Al            | Ca       |
|----------|---------------|---------|-----------|---------------|----------|
| до 0.005 | 0.001 - 0.006 | до 0.03 | min 99.95 | 0.001 - 0.004 | до 0.005 |

Примечание: Алюминий и кремний - присадки

**Рис. 3.** Определение марки сталей и сплавов. Наименование и элементный состав искомого материала

**Fig. 3.** Determination of the grade of steels and alloys. Name and elemental composition of the desired material

Согласно марочнику сталей и сплавов было установлено, что вольфрамовый пруток изготовлен из вольфрама марки ВА, никелевые пластины изготовлены из никеля марки ПНК-0Т1, а медный пруток – из меди марки МЗр.

Сопоставление экспериментально полученного состава сплавов образцов с теоретическим составом сплавов, определенных согласно марочнику сталей и сплавов, представлено в таблице 2.

**Таблица 2.** Сопоставление экспериментального состава сплава с теоретическим

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

| Химический элемент<br>Chemical element        | Экспериментальный состав, %<br>Experimental composition, % | Теоретический состав, %<br>Theoretical composition, % |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Основные элементы ВА<br>Essential elements VA |                                                            |                                                       |
| W                                             | 100,00                                                     | 99,90                                                 |
| Σ                                             | 100,00                                                     | 99,90                                                 |
| Примеси ВА<br>Impurities VA                   |                                                            |                                                       |
| Fe                                            | 0,00                                                       | до 0,005                                              |
| Si                                            | 0,00                                                       | 0,001-0,006                                           |
| Mo                                            | 0,00                                                       | до 0,030                                              |
| Al                                            | 0,00                                                       | 0,001-0,004                                           |

## Продолжение табл. 2

## Continuation of Table 2

| Химический элемент<br>Chemical element                  | Экспериментальный состав, %<br>Experimental composition, % | Теоретический состав, %<br>Theoretical composition, % |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Ca                                                      | 0,00                                                       | до 0,005                                              |
| $\Sigma$                                                | 0,00                                                       | [0,002; 0,050]                                        |
| Основные элементы ПНК-0Т1<br>Essential elements PNK-0T1 |                                                            |                                                       |
| Ni                                                      | 100,00                                                     | 99,90                                                 |
| $\Sigma$                                                | 100,00                                                     | 99,90                                                 |
| Примеси ПНК-0Т1<br>Impurities PNK-0T1                   |                                                            |                                                       |
| Fe                                                      | 0,00                                                       | до 0,0015                                             |
| C                                                       | 0,00                                                       | до 0,09                                               |
| Si                                                      | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| Mn                                                      | 0,00                                                       | до 0,0005                                             |
| S                                                       | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| P                                                       | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| Co                                                      | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| Cu                                                      | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| As                                                      | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| Pb                                                      | 0,00                                                       | до 0,0002                                             |
| Ca                                                      | 0,00                                                       | до 0,005                                              |
| Mg                                                      | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| Zn                                                      | 0,00                                                       | до 0,001                                              |
| Sb                                                      | 0,00                                                       | до 0,0003                                             |
| Bi                                                      | 0,00                                                       | до 0,0003                                             |
| Sn                                                      | 0,00                                                       | до 0,0003                                             |
| Cd                                                      | 0,00                                                       | до 0,0003                                             |
| $\Sigma$                                                | 0,00                                                       | [0,00; 0,1064]                                        |
| Основные элементы МЗр<br>Essential elements M3r         |                                                            |                                                       |
| Cu                                                      | 100,00                                                     | 99,50                                                 |
| $\Sigma$                                                | 100,00                                                     | 99,50                                                 |
| Fe                                                      | 0,00                                                       | до 0,05                                               |
| Ni                                                      | 0,00                                                       | до 0,02                                               |
| S                                                       | 0,00                                                       | до 0,01                                               |
| P                                                       | 0,00                                                       | 0,005–0,06                                            |

## Окончание табл. 2

## Ending of Table 2

| Химический элемент<br>Chemical element | Экспериментальный состав, %<br>Experimental composition, % | Теоретический состав, %<br>Theoretical composition, % |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Примеси МЗр<br>Impurities MЗr          |                                                            |                                                       |
| As                                     | 0,00                                                       | до 0,05                                               |
| Pb                                     | 0,00                                                       | до 0,03                                               |
| O                                      | 0,00                                                       | до 0,01                                               |
| Sb                                     | 0,00                                                       | до 0,05                                               |
| Bi                                     | 0,00                                                       | до 0,003                                              |
| Sn                                     | 0,00                                                       | до 0,05                                               |
| $\Sigma$                               | 0,00                                                       | [0,005; 0,333]                                        |

Сравнение теоретического и экспериментального составов исследуемых образцов металлоотходов позволило с высокой точностью, в пределах погрешности измерения прибора, определить марку металлов, использовавшихся при изготовлении данных образцов.

## Выводы

1. На основании выполненных исследований, направленных на проведение рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава металлоотходов вольфрама, никеля и меди с помощью портативного спектрометра Olympus Delta, установлено, что образцы исследуемых металлоотходов соответствуют следующим маркам сплавов:

– вольфрамовый пруток из вольфрама марки ВА;

– никелевая пластина из никеля марки ПНК-0Т1;

– медный пруток из меди марки МЗр.

2. Полученные результаты позволят провести дальнейшие исследования по их переработке методом электроэрозионного диспергирования и повторному использованию при получении тяжелых вольфрамовых сплавов.

3. Реновация металлоотходов, в том числе металлоотходов вольфрама, никеля и меди, будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации.

## Список литературы

1. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных тяжелых вольфрамовых сплавов / В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, Г. В. Баранов, А. В. Москвичева, М. С. Болдин, Д. Н. Котков, Н. В. Сахаров, Ю. В. Благовещенский, С. В. Шотин, Н. В. Мелехин, В. Ю. Белов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 1/2. С. 94–104.
2. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания / В. Н. Чувильдеев, А. В. Москвичева, А. В. Нохрин, Г. В. Баранов, Ю. В. Благовещенский, Д. Н. Котков, Ю. Г. Лопатин, В. Ю. Белов // Доклады Академии наук. 2011. Т. 436, № 4. С. 478–482.
3. Ровин С. Л., Калинин А. С., Ровин Л. Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство // Литье и металлургия. 2019. № 1. С. 45–48.

4. Тенденции и перспективы развития рециклинга металлов / А. И. Татаркин, О. А. Романова, В. Г. Дюбанов, А. В. Душин, О. С. Брянцева // *Экология и промышленность России*. 2013. № 5. С. 4–10.
5. Джандиери Г. В. Диагностика эффективности и оптимизация организационно-экономической системы рециклинга черных металлов // *Черные металлы*. 2020. № 1. С. 56–62.
6. Писарева О. М. Оценка перспектив развития национальной системы рециклинга металлов на основе сценарного моделирования // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Экономические науки*. 2014. № 3 (197). С. 75–89.
7. 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.
8. 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.
9. Оценка эффективности применения твердосплавных электроэрозионных порошков в качестве электродного материала / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2012. № 1. С. 19–22.
10. Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов // *Известия Юго-Западного государственного университета*. 2011. № 5 (38), ч. 1. С. 138а–144.
11. Агеева Е. В., Агеев Е. В., Пикалов С. В. Рентгеноспектральный микроанализ тяжелых вольфрамовых псевдосплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава ВНЖ, полученных в воде // *Современные проблемы машиностроения: сборник трудов XIII Международной научно-технической конференции*. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2020. С. 149–150.
12. Размер зерна тяжелых вольфрамовых сплавов, полученных на основе порошковых материалов, изготовленных электродиспергированием сплава ВНЖ 95 в керосине / Е. В. Агеев, С. В. Пикалов, А. С. Переверзев, А. А. Сысоев, Б. Н. Сабельников // *Школа молодых новаторов: сборник научных статей 2-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых: в 3-х т.* Курск: Университетская книга, 2021. Т. 3. С. 76–78.
13. Поварова К. Б., Алымов М. И., Дроздов А. А. Тяжелые вольфрамовые сплавы на основе нанопорошков // *Вопросы материаловедения*. 2008. № 2 (54). С. 94–99.
14. Агеева Е. В., Селютин В. Л., Андреева Л. П. Исследование влияния параметров электроэрозионного диспергирования сплава ВНЖ на средний размер получаемых частиц // *Электрометаллургия*. 2020. № 6. С. 32–40.
15. Нарцев В. М., Аткарская А. Б. Рентгенофлуоресцентный анализ состава тонких покрытий с использованием метода фундаментальных параметров // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. № 82(3). С. 29–35.
16. Рентгенофлуоресцентный анализ как метод определения количественного элементного состава сплавных катализаторов / Э. А. Каралин, Я. О. Желонкин, А. В. Опаркин, В. А. Васильев, Л. Т. Ахметова, Г. Р. Бадикова // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19, № 14. С. 63–65.
17. Validation of secondary fluorescence excitation in quantitative X-ray fluorescence analysis of thin alloy films / A. Wählich, C. Streeck, P. Hönicke, B. Beckhoff // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. P. 1664–1670. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ja/d0ja00171f>
18. Бахтияров А. В., Савельев С. К. Методика модифицированного способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75, № 1. С. 24–30.
19. Полякова М. А., Босикова Е. Ю. Особенности применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения состава материалов // *Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки*. 2017. № 16. С. 92–98.

20. Рентгенофлуоресцентный анализ ванадиевого шлака после боратного сплавления / А. И. Волков, К. Б. Осипов, П. А. Жданов, А. Н. Серёгин, М. А. Большов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. № 82(1). С. 8–15.

## Reference

1. Chuvildeev V. N., Nokhrin A. V., Baranov G. V., Moskvicheva A. V., Boldin M. S., Kotkov D. N., Sakharov N. V., Blagoveshchenskiy Yu. V., Shotin S. V., Melekhin N. V., Belov V. Yu. Issledovanie struktury i mekhanicheskikh svoystv nano i ul'tradispersnykh mekhano-aktivirovannykh tyazhelykh vol'framovykh splavov [Investigation of the structure and mechanical properties of nano and ultrafine mechanoactivated heavy tungsten alloys]. *Rossiiskie nanotekhnologii = Russian nanotechnologies*, 2013, vol. 8, no. 1-2, pp. 94–104.
2. Chuvildeev V. N., Moskvicheva A. V., Nokhrin A. V., Baranov G. V., Kotkov D. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Lopatin Yu. G., Belov V. Yu. Sverkhprochnye nanodispersnye vol'framovye psevdosplavy, poluchennye metodami vysokoenergeticheskoi mekhanoaktivatsii i elektroimpul'snogo plazmennogo spekania [Heavy-duty nanodisperse tungsten pseudo-alloys obtained by methods of high-energy mechanical activation and electric pulse plasma sintering]. *Doklady Akademii nauk = Reports of the Academy of Sciences*, 2011, vol. 436, no. 4, pp. 478–482.
3. Rovin S. L., Kalinichenko A. S., Rovin L. E. Vozvrashchenie dispersnykh metallootkhodov v proizvodstvo [The return of dispersed metal waste to production]. *Lit'e i metallurgiya = Casting and metallurgy*, 2019, no. 1, pp. 45–48.
4. Tatarkin A. I., Romanova O. A., Dyubnov V. G., Dushin A. V., Bryantseva O. S. Tendentsii i perspektivy razvitiya retsiklinga metallov [Trends and prospects of metal recycling development]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia*, 2013, no. 5, pp. 4–10.
5. Jandieri G. V. Diagnostika effektivnosti i optimizatsiya organizatsionno-ekonomicheskoi sistemy retsiklinga chernykh metallov [Diagnostics of efficiency and optimization of the organizational and economic system of recycling of ferrous metals]. *Chernye metally = Ferrous metals*, 2020, no. 1, pp. 56–62.
6. Pisareva O. M. Otsenka perspektiv razvitiya natsional'noi sistemy retsiklinga metallov na osnove stsennarnogo modelirovaniya [Assessment of the prospects for the development of the national metal recycling system based on scenario modeling]. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta. Ekonomicheskie nauki = Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg State Polytechnic University. Economic sciences*, 2014, no. 3 (197), pp. 75–89.
7. 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.
8. 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. 1-1 (40), pp. 182–189.
9. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeneniya tverdospлавnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodno materiala [Evaluation of the effectiveness of the use of carbide electroerosion powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Series: Engineering and Technology*, 2012, no. 1, pp. 19–22.
10. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava [Investigation of the chemical composition of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy]. *Izvestiya Yugo-*

*Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2011, no. 5 (38), pt. 1, pp. 138a–144.

11. Ageeva E. V., Ageev E. V., Pikalov S. V. Rentgenospektral'nyi mikroanaliz tyazhelykh vol'framovykh psevdosplavov na osnove dispergirovannykh elektroeroziei chastits splava VNZh, poluchennykh v vode [X-ray spectral microanalysis of heavy tungsten pseudoalloys based on electroerosion dispersed particles of a residence permit alloy obtained in water]. *Sovremennye problemy mashinostroeniya. Sbornik trudov XIII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsi* [Modern problems of mechanical engineering. Proceedings of the XIII International Scientific and Technical Conference]. Tomsk, Tomsk Polytechnic Univ. Publ., 2020, pp. 149–150.

12. Ageev E. V., Pikalov S. V., Pereverzev A. S., Sysoev A. A., Sabelnikov B. N. Razmer zerna tyazhelykh vol'framovykh splavov, poluchennykh na osnove poroshkovykh materialov, izgotovlennykh elektrodispergirovaniem splava VNZh 95 v kerosine [Grain size of heavy tungsten alloys obtained on the basis of powder materials made by electrodispersing the alloy VJ 95 in kerosene]. *Shkola molodykh novatorov: Sbornik nauchnykh statei 2-i Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh* [School of Young innovators. Collection of scientific articles of the 2nd International Scientific Conference of promising developments of young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021, vol. 3, pp. 76–78.

13. Povarova K. B., Alymov M. I., Drozdov A. A. Tyazhelye vol'framovye splavy na osnove nanoporoshkov [Heavy tungsten alloys based on nanopowders]. *Voprosy materialovedeniya = Questions of materials science*, 2008, no. 2 (54), pp. 94–99.

14. Ageeva E. V., Selyutin V. L., Andreeva L. P. Issledovanie vliyaniya parametrov elektroerozionnogo dispergirovaniya splava VNZh na srednii razmer poluchaemykh chastits [Investigation of the influence of the parameters of the electroerosive dispersion of a residence permit alloy on the average size of the resulting particles]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2020, no. 6, pp. 32–40.

15. Nartsev V. M., Atkarskaya A. B. Rentgenofluorestsentnyi analiz sostava tonkikh pokrytii s ispol'zovaniem metoda fundamental'nykh parametrov [X-ray fluorescence analysis of the composition of thin coatings using the method of fundamental parameters]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Factory laboratory. Diagnostics of materials*, 2016, no. 82(3), pp. 29–35.

16. Karolin E. A., Zhelonkin Ya. O., Oparin A. V., Vasiliev V. A., Akhmetova L. T., Badikova G. R. Rentgenofluorestsentnyi analiz kak metod opredeleniya kolichestvennogo elementnogo sostava splavnykh katalizatorov [X-ray fluorescence analysis as a method for determining the quantitative elemental composition of alloy catalysts]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2016, vol. 19, no. 14, pp. 63–65.

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

18. Bakhtiarov A. V., Saveliev S. K. Metodika modifitsirovannogo sposoba standarta-fona pri rentgenofluorestsentnom analize slozhnykh mnogokomponentnykh ob"ektov [Methodology of the modified standard-background method for X-ray fluorescence analysis of complex multicomponent objects]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 2020, vol. 75, no. 1, pp. 24–30.

19. Polyakova M. A., Baskova E. Yu. Osobennosti primeneniya rentgenofluorestsentnogo analiza dlya opredeleniya sostava materialov [Features of the use of X-ray fluorescence analysis to determine the composition of materials]. *Tekhnologii metallurgii, mashinostroeniya i materialoobrabotki = Technologies of metallurgy, mechanical engineering and material processing*, 2017, no. 16, pp. 92–98.

20. Volkov A. I., Osipov K. B., Zhdanov P. A., Seregin A. N., Bolshov M. A. Rentgenofluorestsentnyi analiz vanadievogo shlaka posle boratnogo splavlenniya [X-ray fluorescence analysis of vanadium slag after borate fusion]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*, 2016, vol. 82(1), pp. 8–15.

### Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

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

**Улитин Дмитрий Алексеевич**, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ulitdmitr@gmail.com

**Dmitry A. Ulitin**, Post-Graduate Student of the Department of Technology of Materials and Transport Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ulitdmitr@gmail.com

## Оригинальная статья / Original article

УДК 539.21:621.785

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-32-42>

## Математические методы наблюдения волновых процессов при деформации изделий 3D-технологии

А. Н. Чуканов<sup>1</sup>✉, Н. Н. Добровольский<sup>1</sup>, Е. В. Цой<sup>1</sup>, А. А. Яковенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого  
пр-т Ленина, д. 125, г. Тула 300026, Российская Федерация

<sup>2</sup> ООО «Металлург-Туламаш»  
ул. Мосина, д. 2, г. Тула 300002, Российская Федерация

✉ e-mail: alexchukanov@yandex.ru

### Резюме

**Целью** настоящей работы является разработка и применение математических методов (Фурье-интерполирования) для фиксации наличия и оценки механизмов волновых процессов, развивающихся в изделиях из порошковых нержавеющей и жаропрочных сплавов аддитивных технологий (SLM) в ходе их деформации.

**Методы.** Для фиксации наличия волновых процессов пластической деформации в нагруженных изделиях 3D-технологий использовали образцы порошковой нержавеющей стали 03X18H12M2 (аналог AISI 316L) и порошкового жаропрочного сплава 08XН53БМТЮ (аналог Inconel 718), изготовленные по SLM-технологии на 3D-принтере SLM280 2.0HL. Образцы подвергали одноосному растяжению (ГОСТ 1497-84) с постоянной скоростью захватов на воздухе при комнатной температуре. С использованием цифровой видеозаписи процесса нагружения размеченной поверхности образцов проводили измерения длин размеченных участков. Строили графики зависимостей локальной относительной деформации по длине образца и в выделенные моменты испытаний. Математическое обоснование наличия волнового характера фиксируемых функций как периодических проводили путём разложения их в ряд Фурье с последующей интерполяцией.

**Результаты.** Экспериментально установлено, что в объёме исследованных образцов порошковых нержавеющей стали типа 316L и жаропрочного сплава типа Inconel 718, полученных по технологии SLM, при их растяжении существует многостадийный характер волновой деформации, отражающий развитие и перемещение локальных микрообъёмов повышенной пластичности (очагов локализованной деформации). Процедура Фурье-интерполяция комплекса экспериментально полученных кусочно-линейных функций размеров разметочной сетки и их локальных деформаций подтвердила их явную периодичность, то есть наличие волнового характера.

**Заключение.** Разработанная методика фиксации и математической обработки волновых деформационных спектров может применяться для анализа изменяющихся параметров поверхностной разметки (накатной сетки) 3D-изделий как по их длине, так и в фиксированные моменты времени нагружения, а также при построении многомерных зависимостей параметров разметки от геометрии образцов и времени испытаний.

**Ключевые слова:** порошковые сплавы; SLM-технология; растяжение; локальные деформации; волновой спектр; Фурье-интерполяция.

**Финансирование:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 23-29-00433.

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

**Для цитирования:** Математические методы наблюдения волновых процессов при деформации изделий 3D-технологии / А. Н. Чуканов, Н. Н. Добровольский, Е. В. Цой, А. А. Яковенко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 32–42. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-32-42>.

Поступила в редакцию 14.09.2023

Подписана в печать 27.11.2023

Опубликована 25.12.2023

## Mathematical Methods of Observation of Wave Processes During Deformation of 3D Technology Products

Alexander N. Chukanov<sup>1✉</sup>, Nikolay N. Dobrovolsky<sup>1</sup>, Evgeny V. Tsoi<sup>1</sup>,  
Alexandra A. Yakovenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University  
125 Lenin Ave., Tula 300026, Russian Federation

<sup>2</sup> "Metallurg-Tulamash" LLC  
2 Mosina Str., Tula 300002, Russian Federation

✉ e-mail: alexchukanov@yandex.ru

### Abstract

**The purpose** of this work is to develop and apply mathematical methods (Fourier interpolation) to fix the presence and evaluation of the mechanisms of wave processes developing in products made of powder stainless and heat-resistant alloys of additive technologies (SLM) during their deformation.

**Methods.** To fix the presence of wave processes of plastic deformation in loaded 3d technology products, samples of powder stainless steel 03X18H12M2 (analog AISI 316L) and powder heat-resistant alloy 08XN53BMTU (analog Inconel 718), manufactured using SLM technology on a 3d printer SLM280 2.0HL, were used. The samples were subjected to uniaxial stretching (GOST 1497-84) with a constant rate of capture in air at room temperature. The lengths of the marked sections were measured using digital video recording of the loading process of the marked surface of the samples. Graphs of the dependences of local relative deformation along the length of the sample and at selected test moments were constructed. The mathematical substantiation of the existence of the wave character of the fixed functions as periodic was carried out by decomposing them into a Fourier series with subsequent interpolation.

**Results.** It has been experimentally established that in the volume of the studied samples of powder stainless steel type 316L and heat-resistant alloy type Inconel 718, obtained by SLM technology, when they are stretched, there is a multistage character of wave deformation reflecting the development and movement of local micro-volumes of increased plasticity (foci of localized deformation). The Fourier interpolation procedure of a complex of experimentally obtained piecewise linear functions of the dimensions of the marking grid and their local deformations confirmed their apparent periodicity, i.e. the presence of a wave character.

**Conclusion.** The developed technique of fixing and mathematical processing of wave deformation spectra can be used to analyze the changing parameters of the surface marking (rolling grid) of 3d products both along their length and at fixed loading times, as well as when constructing multidimensional dependencies of the marking parameters on the geometry of samples and test time.

**Keywords:** powder alloys; SLM technology; stretching; local deformations; wave spectrum; Fourier interpolation.

**Funding:** The work was carried out with the financial support of the grant of the Russian Science Foundation, project No. 23-29-00433.

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

**For citation:** Chukanov A. N., Dobrovolsky N. N., Tsoi E. V., Yakovenko A. A. Mathematical Methods of Observation of Wave Processes During Deformation of 3D Technology Products. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(4): 32–42. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-32-42>

Received 14.09.2023

Accepted 27.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

Пластическая деформация (ПД) – одна из основных технологий создания полуфабрикатов и готовых изделий путём пластического формоизменения. В ходе изучения механизма ПД монокристаллов, чистых металлов и сплавов было зафиксировано развитие волновых процессов, эволюционирующих с ростом внешней нагрузки [1–5]. Установили, что ПД нельзя рассматривать как процесс равномерного изменения линейных размеров объектов (изделий). В ходе нагружения в их объёме формируются и перемещаются микрообъёмы, в которых сдвиговые процессы, в силу атомного расположения и кристаллографических особенностей, зарождаются, создавая очаги локализованной ПД. С увеличением внешней нагрузки эти очаги перемещаются в объёме изделия с некоторой скоростью. В дальнейшем количество и размеры очагов локальной деформации растёт, а их перемещение в направлении нагружения формирует волновой спектр [6; 7].

Вид волновых спектров в исследованных сплавах претерпевал несколько этапов развития в зависимости от величины и длительности действия внешнего напряжения.

Итогом являлось формирование в объёме нагруженного изделия локально деформированных областей, разделённых границами особого строения. Подобная фрагментация изделия может приводить к зарождению и ускоренному разрушению по границам фрагментов [6].

Анализ перечисленных результатов показал перспективность продолжения исследований механизма волновых процессов в ходе деформации (волновых деформационных процессов – ВДП), особенно для ответственных тяжело нагруженных изделий.

В современных условиях для изготовления таких изделий в авиации, ракетной технике, двигателестроении используют

изделия, получаемые из порошковых сталей и сплавов с помощью аддитивных технологий. Такие изделия из коррозионно-стойких и жаропрочных сплавов, несомненно, перспективны в силу своих высоких эксплуатационных характеристик. Однако вопрос вызывает стабильность этих свойств при длительной эксплуатации в условиях жёсткого температурно-силового воздействия. Именно такие условия могут стимулировать механизмы формирования фрагментации изделий посредством волнового характера ПД.

Механизмы ВДП в изделиях 3D-технологий до конца не исследованы. Подвергается сомнению факт развития волнового характера пластической деформации в этих изделиях при напряжениях ниже предела прочности.

Целью настоящей работы являлась разработка и применение математических методов (Фурье-интерполирования) для фиксации наличия и оценки механизмов волновых процессов, развивающихся в изделиях из порошковых нержавеющей и жаропрочных сплавов аддитивных технологий (SLM) в ходе их деформации. На основе разработанной процедуры математического анализа в нагруженных изделиях 3D-технологий предполагалось подтвердить наличие волновых спектров деформации.

## Материалы и методы

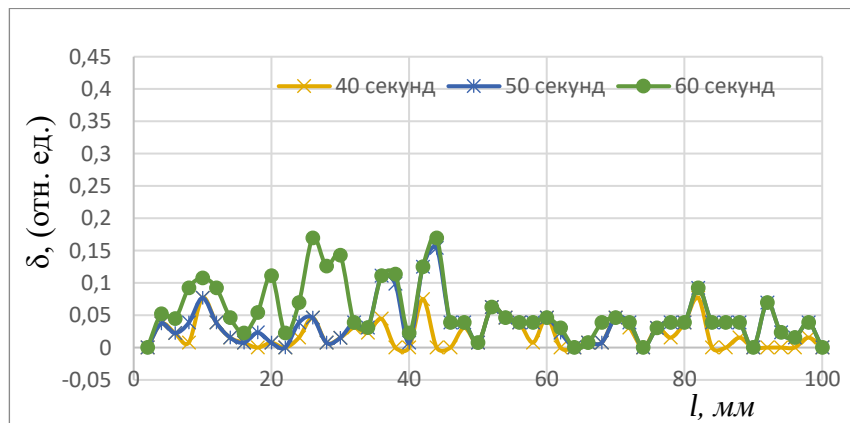
В качестве объектов исследования использовали образцы порошковой нержавеющей стали 03X18H12M2 (аналог AISI 316L) и порошкового жаропрочного сплава 08XН53БМТЮ (аналог Inconel 718), изготовленные по SLM-технологии на 3D-принтере SLM280 2.0HL. Образцы подвергали одноосному растяжению (ГОСТ 1497-84) с постоянной скоростью захватов на воздухе при комнатной температуре [8–11]. С использованием цифровой видеозаписи процесса нагружения

размеченной поверхности образцов проводили измерения длин размеченных участков [12]. Строили графики зависимостей локальной относительной деформации ( $\delta$ ) по длине образца ( $l$ , мм) в определённое время ( $t$ , с) [13–15]. Параллельно проводили металлографический анализ структуры образцов.

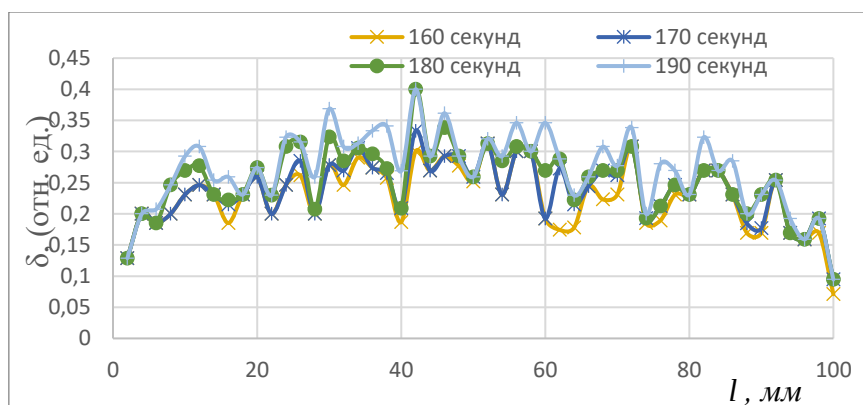
Для математического обоснования наличия волнового характера фиксируемых кусочно-линейных функций  $\delta = f(l_i, t_i)$  как функций достоверно периодических вне погрешности их измерений (оценки их сходимости) использовали разложение их в ряд Фурье с последующей интерполяцией [16–19].

## Результаты и их обсуждение

В течение нагружения образцов растяжением выявили сложный волновой характер процесса их пластической деформации. В развивающейся в течение испытания структуре волнового спектра фиксировали периодическое увеличение и снижение высот максимумов локальной деформации  $\delta$  по длине образца ( $l_i$ , мм) (рис. 1). Для наиболее характерных участков с максимальным изменением локальной деформации строили её зависимости от длительности испытания  $t$  (рис. 2). Отметим многостадийный периодический характер увеличения высоты максимумов в течение длительности нагружения образца.



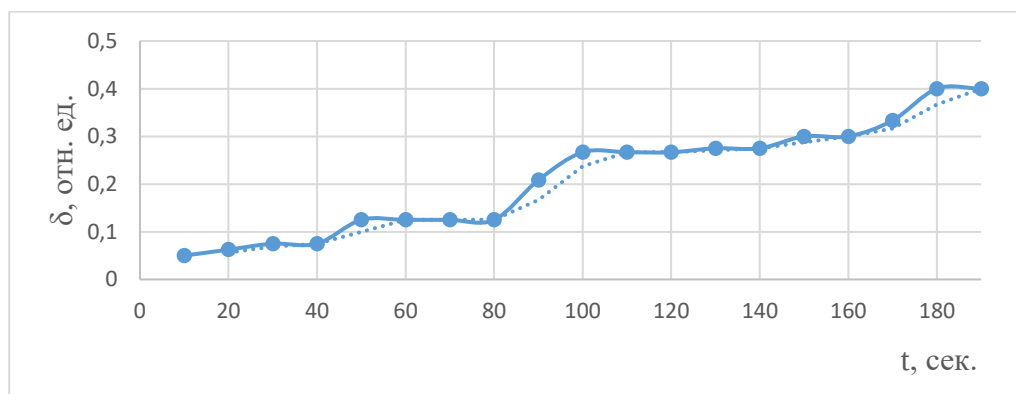
а



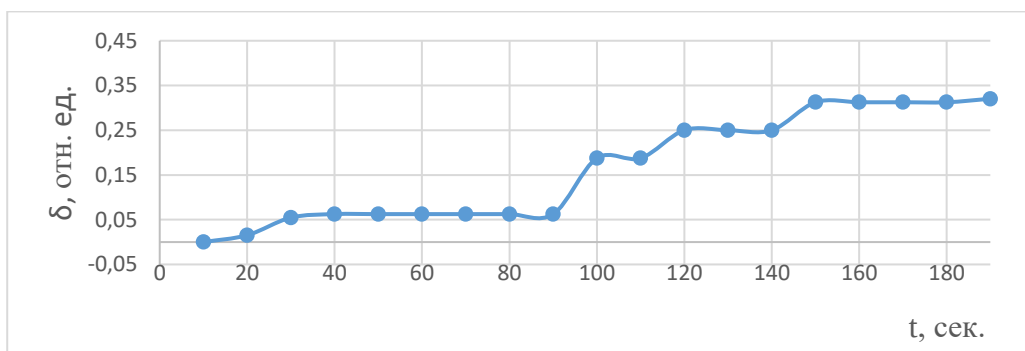
б

**Рис. 1.** Зависимости локальной относительной деформации  $\delta$  от длины ( $l$ ) образца в периоды испытания 40...60 (а) и 160...190 (б) с

**Fig. 1.** Dependences of the local relative deformation  $\delta$  on the length ( $l$ ) of the sample during the test periods 40...60 (a) and 160...190 (b) s



а



б

**Рис. 2.** Зависимости локальной относительной деформации  $\delta$  на участках образца  $l_{yc} = 42$  мм (а) и  $l_{yc} = 52$  мм (б) за период испытания  $t$

**Fig. 2.** Dependences of local relative deformation  $\delta$  on the sample sections  $l_{uch} = 42$  mm (a) and  $l_{uch} = 52$  mm (б) during the test period  $t$

Для разложения функции в ряд Фурье с последующей интерполяцией [13] использовали следующий алгоритм действий.

1. Из массива экспериментально зафиксированных изменений длин расчётных участков поверхности нагружаемого образца ( $l_i$ ) составили матрицу значений координат ( $x_i$ ) линий разметки за всё время ( $t_i$ ) испытания с шагом 10 с. Матрицу рассматривали как массив значений периодических по  $x$  и  $y$  функций  $f(x,y)$  на квадрате  $[0,1] \times [0,1]$  в узлах равномерной сетки  $M$ .

2. Решали задачу Фурье-интерполяции по равномерной сетке. Провели интерполяцию для двух случаев: а) с количеством точек расчёта в 2 раза меньше, чем

зафиксировали в эксперименте ( $\sim 500$ ) и б) с количеством точек расчёта в 2 раза больше, чем зафиксировали в эксперименте ( $\sim 1000$ ). Вычислили коэффициенты Фурье, являющиеся интегралами в узлах расчётной сетки, а также гармоники полученной функции.

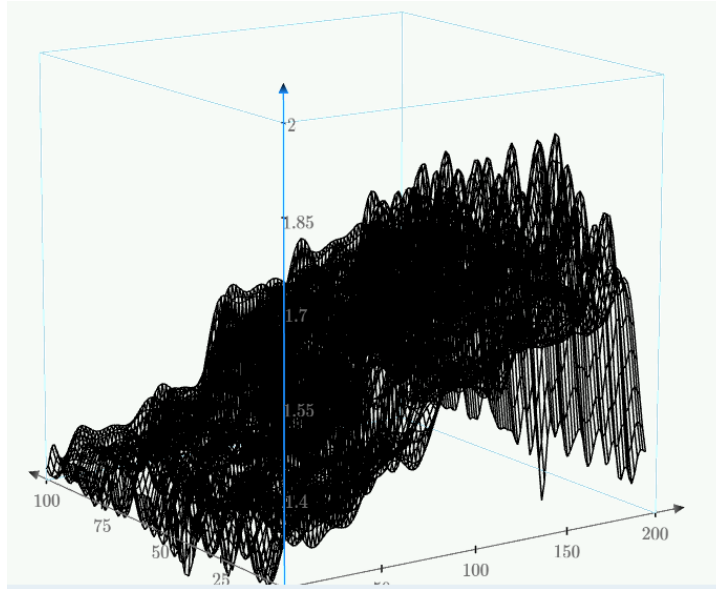
Получили конечный ряд Фурье  $F(x,y)$ , интерполирующий функцию  $f(x,y)$  в узлах равномерной сетки.

$$F(x,y) = \sum \sum C(m_1, m_2) e^{2\pi i(m_1 x + m_2 y)}.$$

При вычислениях использовали действительную часть  $\text{Re}(F(x,y))$ , т. к. из-за вычислительной ошибки приближенных вычислений мнимая часть суммируется не в 0, а в значение, близкое к 0. После за-

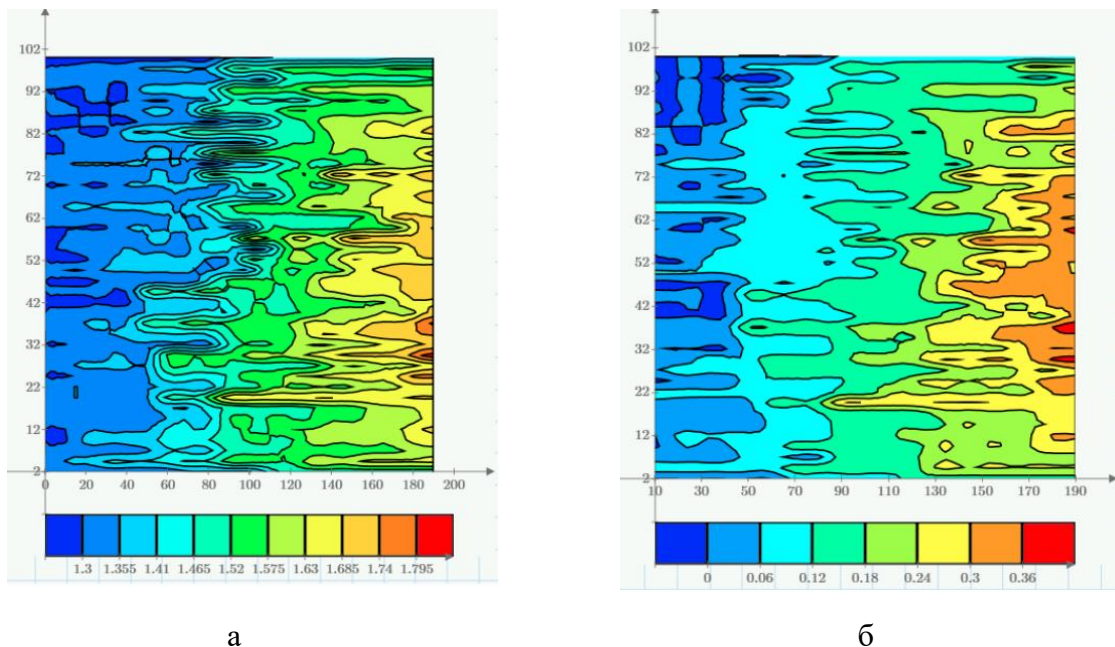
мены переменных  $F(t/380, (x-2/196))$  получали визуализацию процесса (см. рис. 3). Описанные выше процедуры реализовали также для функции локальных деформаций ( $\delta_i$ ) (рис. 4).

Предварительный анализ функции локальных деформаций после Фурье-интерполирования в *MathCad Prime* (рис. 3) показал наличие существенной периодической зависимости.



**Рис. 3.** Моделирование функции локальных деформаций после Фурье-интерполяции (MathCad Prime)

**Fig. 3.** Modeling of the local deformation function after Fourier interpolation (MathCad Prime)



**Рис. 4.** Контурные графики перемещений  $\Delta l_i = F(t/380, (x-2/196))$  (а) и локальных деформаций  $\delta_i$  (б) от времени эксперимента  $t$  (ордината) и длины образца  $x$  (абсцисса)

**Fig. 4.** Contour graphs of displacements  $\Delta l_i = F(t/380, (x-2/196))$  (а) and local deformations  $\delta_i$  (б) from the experiment time  $t$  (ordinate) and the length of the sample  $x$  (abscissa)

## Выводы

1. В объёме исследованных образцов порошковых нержавеющей стали типа 316L и жаропрочного сплава типа Inconel 718, полученных по технологии SLM, при их растяжении выявлен многостадийный характер волновой деформации, отражающий развитие и перемещение локальных микрообъёмов повышенной пластичности (очагов локализованной деформации).

2. Программное моделирование результатов Фурье-интерполирования данных статического нагружения 3D-образцов порошковых сплавов и их визуализация (контурные графики) достоверно подтвердили наличие в диапазоне  $l_i \sim 60\text{--}62$  мм на длине образца ( $l_{\text{общ}} = 190$  мм) зарождение больших локальных деформаций. На рисунке 4 область голубого цвета располагается значительно выше значения возможной погрешности анализа (неустраняемой + вычислительной).

3. Процедура Фурье-интерполяции комплекса экспериментально полученных

кусочно-линейных функций размеров разметочной сетки и их локальных деформаций подтвердила их явную периодичность, т. е. наличие волнового характера.

4. Для дальнейшего повышения достоверности этого вывода решено повысить частоту дискретизации (увеличить число разрядов квантования) и продолжить совместный математический анализ полученных функций (повысить их сходимость) с применением процедуры периодизации.

5. Разработанная методика фиксации и математической обработки волновых деформационных спектров с успехом может применяться для анализа изменяющихся параметров поверхностной разметки (накатной сетки) 3D-изделий как по их длине, так и в фиксированные моменты времени нагружения, а также при построении многомерных зависимостей параметров разметки от геометрии образцов и времени испытаний.

## Список литературы

1. Шестопапов Л. М. Деформирование металлов и волны пластичности в них. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958. 268 с.
2. Инденбом В. Л., Орлов А. Н., Эстрин Ю. З. Элементарные процессы пластической деформации кристаллов. Киев: Наукова думка, 1978. С. 93–112.
3. Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 280 с.
4. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации / В. А. Лихачев, В. Е. Панин, Е. Э. Засимчук [и др.]. Киев: Наукова думка, 1989. 320 с.
5. Кольский Г., Рейдер Д. Волны напряжений и разрушение // Разрушение. М.: Мир, 1973. Т. 1. С. 570–608.
6. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / В. Е. Панин, Ю. В. Гриняев, В. И. Данилов [и др.]. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1990. 255 с.
7. Зуев Л. Б., Данилов В. И. Медленные автоволновые процессы при деформации твёрдых тел // Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6, № 1. С. 75–94.
8. Чуканов А. Н. Влияние ориентации изделий аддитивных технологий на их анизотропию деформации // Механические свойства современных конструкционных материалов: сборник материалов научных чтений им. чл.-корр. РАН Ивана Августовича Одингга. М.: ИМЕТ РАН, 2020. С. 79–80.

9. Чуканов А. Н. Анизотропия деформации при послойном лазерном синтезе изделий // Перспективные технологии и материалы: материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Севастополь: СевГУ, 2020. С. 169–174.

10. Чуканов А. Н. Анизотропия физико-механических свойств при послойном лазерном синтезе // Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов: сборник научных статей Международной научно-технической конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика А. А. Байкова. Курск: Университетская книга, 2020. С. 244–247.

11. Чуканов А. Н., Терёшин В. А., Цой Е. В. Свойства изделий, полученных селективным лазерным синтезом. 1. «Сплошные» изделия // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ-2021): сборник статей XIII Международной научно-технической конференции. Курск: Университетская книга, 2021. С. 341–346.

12. Машинное зрение в анализе волновых спектров деформации аддитивных изделий SLM-технологии / А. Н. Чуканов, В. А. Терёшин, Е. В. Цой, А. В. Матвеева // Перспективные материалы науки, технологий и производства: сборник научных статей Международной научно-практической конференции. Курск: Университетская книга, 2022. С. 325–329.

13. Волновой характер деформации при растяжении изделий послойного лазерного синтеза / А. Н. Чуканов, В. А. Терёшин, Е. В. Цой, А. В. Матвеева // Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении (МТО-62): сборник научных статей 7-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Курск: Университетская книга, 2022. С. 206–210.

14. Машинное зрение в анализе волновой деформации в анизотропных металлах / А. Н. Чуканов, В. А. Терёшин, Е. В. Цой, А. В. Матвеева // Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции. Курск: Университетская книга, 2022. С. 397–404.

15. Структура волнового спектра пластической деформации изделий SLM-технологии / А. Н. Чуканов, В. А. Терёшин, Е. В. Цой, А. В. Матвеева // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: сборник научных трудов XVII Международной научно-практической конференции. Курск: Университетская книга, 2022. С. 369–372.

16. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Цой Е. В. Математический анализ волновых деформационных спектров в аддитивных сплавах // Современные материалы, техника и технологии. 2023. № 3(48). С. 30–34.

17. Математический анализ в изучении волновой деформации в металлах / А. Н. Чуканов, Н. Н. Добровольский, Е. В. Цой, С. С. Гончаров // Прогрессивные технологии и процессы» (МТО-66): сборник научных статей 9-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Курск: Университетская книга, 2022. С. 151–156.

18. Цифроаналоговое преобразование кусочно-линейных и периодических функций волновой деформации в металлах / А. Н. Чуканов, Н. Н. Добровольский, Е. В. Цой, С. С. Гончаров // Современные материалы, техника и технологии. 2022. № 4(43). С. 44–49.

19. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Цой Е. В. Возможности механической спектроскопии в оценке состояния предразрушения материала // Современные материалы, техника и технологии. 2022. № 5(44). С. 34–41.

20. Многомерная теоретико-числовая Фурье интерполяция / Н. М. Добровольский, А. Р. Есаян, О. В. Андреева, Н. В. Зайцева // Чебышевский сборник. 2004. Т. 5, вып. 1. С. 122–143.

## Reference

1. Shestopalov L. M. Deformirovanie metallov i volny plastichnosti v nikh [Deformation of metals and waves of plasticity in them]. Moscow, AN SSSR Publ., 1958. 268 p.
2. Indenbom V. L., Orlov A. N., Estrin Yu. Z. Elementarnye protsessy plasticheskoi deformatsii kristallov [Elementary processes of plastic deformation of crystals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1978, pp. 93–112.
3. Alekhin V. P. Fizika prochnosti i plastichnosti poverkhnostnykh sloev materialov [Physics of strength and plasticity of surface layers of materials]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 280 p.
4. Likhachev V. A., Panin V. E., Z asimchuk E. E., eds. Kooperativnye deformatsionnye protsessy i lokalizatsiya deformatsii [Cooperative deformation processes and localization of deformation]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1989. 320 p.
5. Kolsky G., Raider D. Volny napryazhenii i razrushenie [Stress waves and destruction]. Razrushenie [Destruction]. Moscow, Mir Publ., 1973, vol. 1, pp. 570–608.
6. Panin V. E., Grinyaev Yu. V., Danilov V. I., eds. Strukturnye urovni plasticheskoi deformatsii i razrusheniya [Structural levels of plastic deformation and destruction]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sibirskoe otd-nie, 1990. 255 p.
7. Zuev L. B., Danilov V. I. Medlennye avtovolnovye protsessy pri deformatsii tverdykh tel [Slow autowave processes during deformation of solids]. *Fizicheskaya mezomekhanika = Physical mesomechanics*, 2003, vol. 6, no. 1, pp. 75–94.
8. Chukanov A. N. Vliyanie orientatsii izdelii additivnykh tekhnologii na ikh anizotropiyu deformatsii [Influence of orientation of products of additive technologies on their deformation anisotropy]. *Mekhanicheskie svoystva sovremennykh konstruksionnykh materialov. Sbornik materialov nauchnykh chtenii im. chl.-korr. RAN Ivana Avgustovicha Odinga* [Mechanical properties of modern structural materials. Scientific readings named after chl.-corr. RAS I. A. Odinga]. Moscow, IMET RAS Publ., 2020, pp. 79–80.
9. Chukanov A. N. Anizotropiya deformatsii pri posloinnoy lazernoy sinteze izdelii [Anisotropy of deformation in layered laser synthesis of products]. *Perspektivnye tekhnologii i materialy. Materialy Vse-rossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Promising technologies and materials. Materials of the All-Russian scientific and practical conference with international participation]. Sevastopol, SevGU Publ., pp. 169–174.
10. Chukanov A. N. Anizotropiya fiziko-mekhanicheskikh svoystv pri posloinnoy lazernoy sinteze [Anisotropy of physico-mechanical properties in layered laser synthesis]. *Sovremennyye problemy i napravleniya razvitiya metallovedeniya i termicheskoi obrabotki metallov i splavov. Sbornik nauchnykh statei Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii, posvyashchennoi 150-letiyu so dnya rozhdeniya akademika A. A. Baikova* [Modern problems and directions of development of metallurgy and heat treatment of metals and alloys. Collection of scientific articles of the International Scientific and Technical Conference dedicated to the 150th anniversary of the birth of Academician A. A. Baikov]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 244–247.
11. Chukanov A. N., Tereshin V. A., Tsoi E. V. Svoystva izdelii, poluchennykh selektivnym lazernym sintezom. 1 "Sploshnye" izdeliya [Properties of products obtained by selective laser synthesis. 1. "Solid" products]. *Sovremennyye avtomobil'nye materialy i tekhnologii (SAMIT-2021). Sbornik statei XIII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Modern automotive materials and technologies (SAMIT-2021). Collection of articles XIII International Scientific and Technical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021, pp. 341–346.
12. Chukanov A. N., Tereshin V. A., Tsoi E. V., Matveeva A. V. Mashinnoe zrenie v analize volnovykh spektrov deformatsii additivnykh izdelii SLM-tekhnologii [Machine vision in the analysis of wave spectra of deformation of additive products of SLM-technology]. *Perspektivnye materialy nauki, tekhnologii i proizvodstva. Sbornik nauchnykh statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Perspective materials of science, technology and production. Collection of scientific articles of the International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 325–329.
13. Chukanov A. N., Tereshin V. A., Tsoi E. V., Matveeva A. V. Volnovoi kharakter deformatsii pri rastyazhenii izdelii posloinnoy lazernoy sinteza [The wave character of deformation during stretching of

products of layered laser synthesis]. *Perspektivy razvitiya tekhnologii obrabotki i oborudovaniya v mashinostroenii (MTO-62). Sbornik nauchnykh statei 7-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Prospects for the development of processing technologies and equipment in mechanical engineering (MTO-62). Collection of scientific articles of the 7th All-Russian Scientific and Technical Conference with international participation]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 206–210.

14. Chukanov A. N., Dobrovolsky N. N., Tsoi E. V., Matveeva A. V. Mashinnoe zrenie v analize volnvoi deformatsii v anizotropnykh metallakh [Machine vision in the analysis of wave deformation in anisotropic metals]. *Aktual'nye voprosy nauki, nanotekhnologii, proizvodstva. Sbornik nauchnykh statei 2-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Current issues of science, nanotechnology, and manufacturing. Collection of scientific articles of the 2nd International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., pp. 397–404.

15. Chukanov A. N., Tereshin V. A., Tsoi E. V., Matveeva A. V. Struktura volnovogo spektra plasticheskoi deformatsii izdelii SLM-tekhnologii [The structure of the wave spectrum of plastic deformation of SLM-technology products]. *Sovremennye instrumental'nye sistemy, informatsionnye tekhnologii i innovatsii. Sbornik nauchnykh trudov XVII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Modern tool systems, information technologies and innovations. Collection of scientific papers XVII International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 369–372.

16. Chukanov A. N., Yakovenko A. A., Tsoi E. V. Matematicheskii analiz volnovykh deformatsionnykh spektrov v additivnykh splavakh [Mathematical analysis of wave deformation spectra in additive alloys]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2023, no. 3(48), pp. 30–34.

17. Chukanov A. N., Dobrovolsky N. N., Tsoi E. V., Goncharov S. S. Matematicheskii analiz v izuchenii volnvoi deformatsii v [Mathematical analysis in the study of wave deformation in metals]. *Progressivnye tekhnologii i protsessy (MTO-66). Sbornik nauchnykh statei 9-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Progressive technologies and processes (MTO-66). Collection of scientific articles of the 9th All-Russian Scientific and Technical Conference with international participation]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 151–156.

18. Chukanov A. N., Dobrovolsky N. N., Tsoi E. V., Goncharov S. S. Tsifroanalogovoe preobrazovanie kusochno-lineinykh i periodicheskikh funktsii volnvoi deformatsii v metallakh [Digital-analog transformation of piecewise linear and periodic functions of wave deformation in metals]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2022, no. 4(43), pp. 44–49.

19. Chukanov A. N., Yakovenko A. A., Tsoi E. V. Vozmozhnosti mekhanicheskoi spektroskopii v otsenke sostoyaniya predrazrusheniya materiala [Possibilities of mechanical spectroscopy in assessing the state of pre-destruction of a material]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2022, no. 5(44), pp. 34–41.

20. Dobrovolsky N. M., Yesayan A. R., Andreeva O. V., Zaitseva N. V. Mnogomernaya teoreticheskaya Fur'e interpolatsiya [Multidimensional number-theoretic Fourier interpolation]. *Chebyshevskii sbornik = Chebyshevsky Collection*, 2004, vol. 5, is. 1, pp. 122–143.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Чуканов Александр Николаевич**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

**Alexander N. Chukanov**, Doctor of Sciences (Engineering), Leading Researcher, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

**Добровольский Николай Николаевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация,  
e-mail: nikola.dobrovolsky@gmail.com

**Цой Евгений Владимирович**, аспирант, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация,  
e-mail: tsoyev@tsput.ru

**Яковенко Александра Александровна**, кандидат технических наук, технолог, ООО «МеталлургТуламаш», г. Тула, Российская Федерация,  
e-mail: dispoziciya100@mail.ru

**Nikolay N. Dobrovolsky**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation,  
e-mail: nikola.dobrovolsky@gmail.com

**Evgeny V. Tsoi**, Post-Graduate Student, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation,  
e-mail: tsoyev@tsput.ru

**Alexandra A. Yakovenko**, Candidate of Sciences (Engineering), Process Engineer, LLC "Metallurgtulamash", Tula, Russian Federation,  
e-mail: dispoziciya100@mail.ru

## Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762.2

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-43-53>

## Определение массовой и количественной производительности процесса электродиспергирования отходов никеля в изопропиловом спирте

Н. М. Хорьякова<sup>1</sup>✉, Е. В. Агеева<sup>1</sup>, К. В. Садова<sup>1</sup>, Н. С. Агарков<sup>1</sup>

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

✉ e-mail: natali030119891@yandex.ru

### Резюме

**Целью** настоящего исследования являлось получение электроэрозионного дисперсного никеля путем переработки никелевых отходов электродиспергированием в изопропиловом спирте, а также исследование производительности данного процесса и гранулометрического размера частиц полученного дисперсного никеля.

**Методы.** Никелевые отходы в виде пластин перерабатывали в порошок электродиспергированием на экспериментальной установке электроэрозионного диспергирования в среде изопропилового спирта. Исследование среднего размера частиц полученного электроэрозионного дисперсного никеля проводили с использованием лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoTec.

**Результаты.** Методом электроэрозионного диспергирования из отходов производства впервые получены никелевые порошки сферической формы в среде изопропилового спирта. Определены параметры установки электроэрозионного диспергирования, необходимые для диспергирования никелевых отходов. Экспериментально установлена прямо пропорциональная зависимость массовой производительности процесса электроэрозионного исследования диспергирования никелевых отходов от напряжения на электродах в изопропиловом спирте в интервале 120–220 В. Оптимальным для диспергирования никелевых отходов в изопропиловом спирте является напряжение на электродах в интервале 200–220 В. Установлено, что наименьший размер частиц имеет никелевый порошок, полученный при напряжении на электродах 220 В, при этом массовая производительность при данном значении напряжения на электродах является максимальной.

**Заключение.** На основании представленных экспериментальных исследований массовой и количественной производительности процесса электроэрозионного диспергирования никелевых отходов в изопропиловом спирте установлена высокая эффективность применения технологии электродиспергирования для получения дисперсного порошка никеля, который не уступает промышленно применяемым порошкам по среднему размеру частиц. Экспериментально установлено, что наименьший размер частиц имеет никелевый порошок, полученный при напряжении на электродах 220 В, при этом массовая производительность при данном значении напряжения на электродах является максимальной.

**Ключевые слова:** никель; отходы; электродиспергирование; дисперсный никель; вторичная переработка.

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

**Для цитирования:** Определение массовой и количественной производительности процесса электродиспергирования отходов никеля в изопропиловом спирте / Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеева, К. В. Садова, Н. С. Агарков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 43–53. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-43-53>

Поступила в редакцию 14.10.2023

Подписана в печать 17.11.2023

Опубликована 25.12.2023

## Determination of Mass and Quantitative Productivity of the Process of Electrodispersion of Nickel Waste in Isopropyl Alcohol

Natalia M. Horiakova<sup>1</sup> ✉, Ekaterina V. Ageeva<sup>1</sup>, Kristina V. Sadova<sup>1</sup>,  
Nikita S. Agarkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Southwest State University  
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: natali030119891@yandex.ru

### Abstract

**The purpose** of this study was to obtain electroerosive dispersed nickel by processing nickel waste by electrodispersing in isopropyl alcohol, as well as to study the performance of this process and the particle size of the obtained dispersed nickel.

**Methods.** Nickel waste in the form of plates was processed into powder by electrodispersion at an experimental electroerosive dispersion plant (RF Patent No. 2449859) in an isopropyl alcohol medium. The study of the average particle size of the obtained electroerosive dispersed nickel was carried out using a laser particle size analyzer "Analysette 22 NanoTec".

**Results.** For the first time, spherical nickel powders in the medium of isopropyl alcohol were obtained from industrial waste by the method of electroerosive dispersion. The parameters of the electroerosive dispersion unit necessary for the dispersion of nickel waste have been determined. A directly proportional dependence of the mass productivity of the process of electroerosion research of nickel waste dispersion on the voltage at the electrodes in isopropyl alcohol in the range of 120-220 V. has been experimentally established. The optimum for dispersing nickel waste in isopropyl alcohol is the voltage at the electrodes in the range of 200-220 V. It is established that the smallest particle size is nickel powder obtained at a voltage of 220 V at the electrodes, while the mass productivity at this value of the voltage at the electrodes is the maximum.

**Conclusion.** Based on the presented experimental studies of the mass and quantitative productivity of the process of electroerosive dispersion of nickel waste in isopropyl alcohol, a high efficiency of the use of electrodispersion technology for obtaining dispersed nickel powder, which is not inferior to industrially used powders in terms of average particle size, has been established. It has been experimentally established that the smallest particle size has a nickel powder obtained at a voltage of 220 V on the electrodes, while the mass productivity at this value of the voltage on the electrodes is maximum.

**Keywords:** nickel; waste; electrodispersion; dispersed nickel; recycling.

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

**For citation:** Horiakova N. M., Ageeva E. V., Sadova K. V., Agarkov N. S. Determination of Mass and Quantitative Productivity of the Process of Electrodispersion of Nickel Waste in Isopropyl Alcohol. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 43–53. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-4-43-53>

Received 14.10.2023

Accepted 17.11.2023

Published 25.12.2023

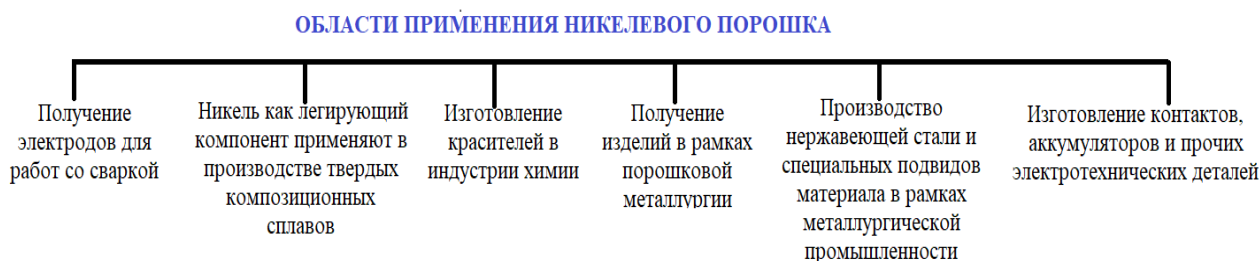
\*\*\*

## Введение

Никелевые порошки востребованы в различных областях промышленности ввиду отличных механических, электро-технических качеств и высокой антикоррозийной устойчивости. Области приме-

нения порошка никеля приведены на рисунке 1 [1; 2].

Никелевый полуфабрикат в виде дисперсного порошка производят следующими способами: электролитическим (ПНЭ) и карбонильным (ПНК) (табл. 1) [3–6].



**Рис. 1.** Области применения порошка никеля

**Fig. 1.** Areas of application of nickel powder

**Таблица 1.** Способы производства порошка никеля

**Table 1.** Nickel powder production methods

| Параметр             | Электролиз                                                                                                                                                     | Карбонильный                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Суть метода          | Ток постоянной мощности пропускают сквозь водный раствор солей никеля либо расплавленные соли металла. В результате на катоде оседает чистый порошковый никель | На первом этапе путем химического воздействия оксида углерода на никелесодержащее сырье получают карбонил никеля (формула соединения $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ). На втором этапе происходит термическое разложение карбонила, который под воздействием температуры разделяется на никель и оксид углерода |
| Продукт              | Порошок никелевый электролитический (ПНЭ)                                                                                                                      | Порошок никелевый карбонильный (ПНК)                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Размер частиц        | ПНЭ-1 – 71 мкм;<br>ПНЭ-2 – 250 мкм                                                                                                                             | ПНК-УТ1, ПНК-УТ4, ПНК-ОТ4, ПНК-ОТ1, ПНК-1Л5, ПНК-1Л8 – не превышает 20 мкм;<br>ПНК-2К10 – от 45 мкм до 71 мкм;<br>ПНК-2К9 – от 71 мкм до 100 мкм                                                                                                                                                          |
| Содержание никеля, % | 99,7–99,9                                                                                                                                                      | 99,5                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Стандарт             | ГОСТ 9722-97. Порошок никелевый. Технические условия                                                                                                           | ГОСТ 9722-97. Порошок никелевый. Технические условия                                                                                                                                                                                                                                                      |

Необходимо отметить, что в последние годы неуклонно растет потребность в высокосортном никеле и никелевых порошках, а цены остаются стабильно высокими и имеют тенденцию к увеличению.

Поэтому вторичная переработка отходов никеля имеет большое значение [4–6].

Высокоперспективным экологичным методом переработки отходов никеля в

порошки является метод электродиспергирования. Суть метода заключается в том, что токопроводящие металлические отходы измельчаются в дисперсный порошок материал электрическими разрядами, возникающими между электродами [7–20].

Целью работы являлось получение электроэрозионного дисперсного никеля путем переработки никелевых отходов электродиспергированием в изопропиловом спирте, а также исследование производительности данного процесса и гранулометрического размера частиц полученного порошка.

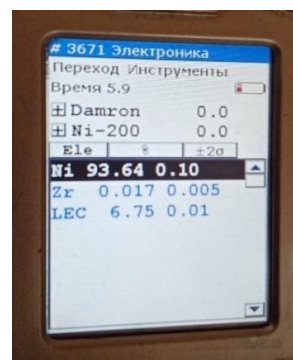
### Материалы и методы

В качестве исходного материала применяли отходы из пластин никеля, изготовленного из нелегированного никеля марок Н-0, Н-1Ау, Н-1у, Н-1, Н-2 по ГОСТ 849–2018.

Химический состав никелевых отходов приведен на рисунке 2. Содержание никеля в отходах 93,64%. Исследование проводилось до очистки от загрязнений.

Никелевые пластины измельчали на отрезки длиной 3–4 см, что обеспечивало

лучшее соприкосновение электродов и материала и улучшало процесс диспергирования. Для удаления загрязнений с поверхности отходов использовали раствор уксусной кислоты. Реактором при проведении электродиспергирования выступал эксикатор с пластиковой перегородкой. В качестве рабочей жидкости использовался изопропиловый спирт.



| # 3671 Электроника  |       |       |
|---------------------|-------|-------|
| Переход Инструменты |       |       |
| Время 5.9           |       |       |
| ± Damron            | 0.0   |       |
| ± Ni-200            | 0.0   |       |
| Ele                 | %     | +2σ   |
| Ni                  | 93.64 | 0.10  |
| Zr                  | 0.017 | 0.005 |
| LEC                 | 6.75  | 0.01  |

Рис. 2. Химический состав отходов из пластин никеля

Fig. 2. Chemical composition of waste from nickel plates

Электродиспергирование (ЭД) никелевых отходов проводили на экспериментальной установке для диспергирования проводящих ток материалов (рис. 3) [7–21].



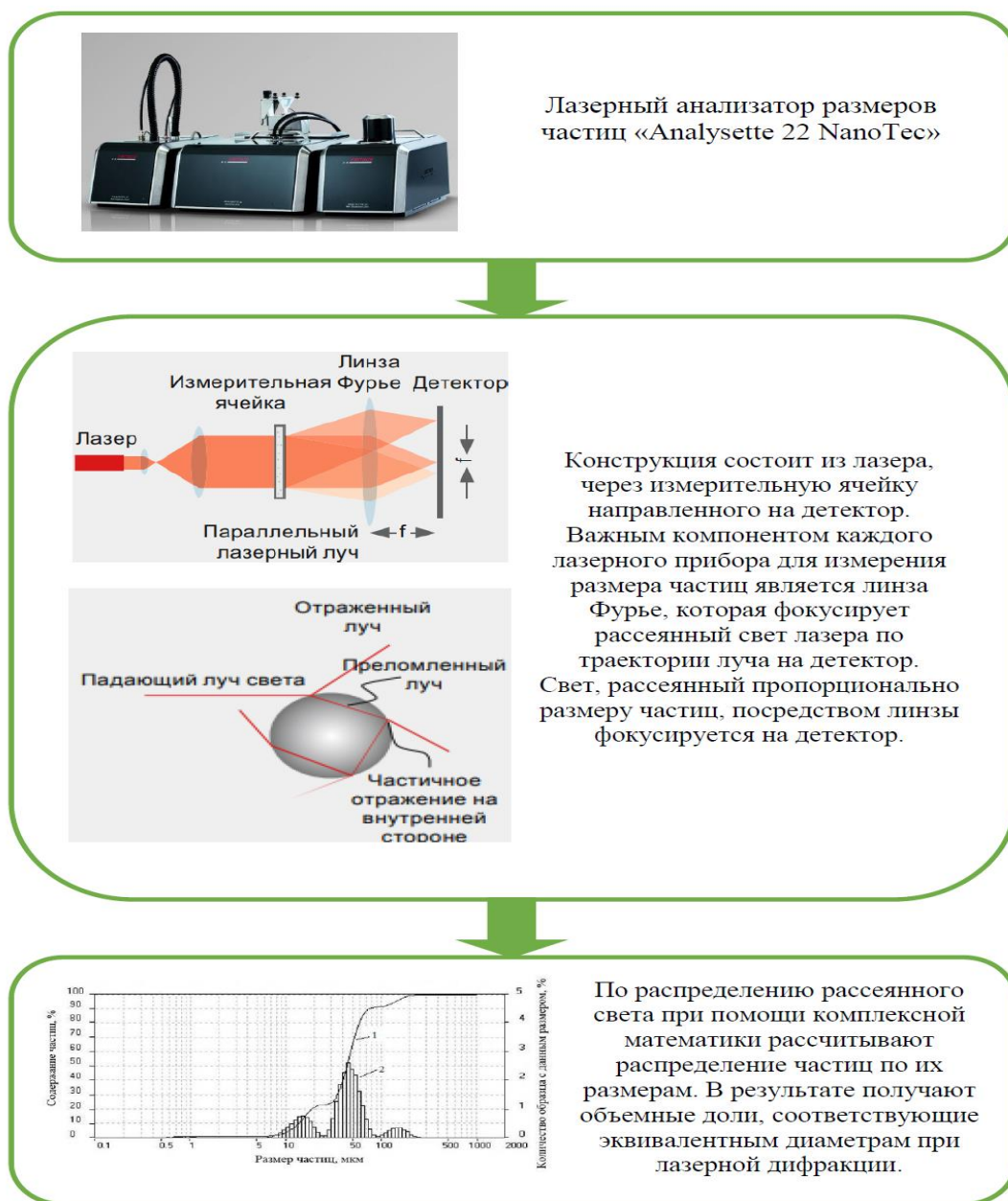
Рис. 3. Процесс электродиспергирования никелевых отходов

Fig. 3. The process of electrodispersion of nickel waste

Электроэрозионный никелевый дисперсный порошок получали при напряжении на электродах 0–260 В, ёмкости разрядных конденсаторов 45–50 мкФ и частоте следования импульсов 110 Гц. Электрические разряды, проходящие между электродами в рабочей жидкости, способствуют тому, что под действием электроэрозии металлических отходов никеля и электродов образующийся высокодис-

персный порошок никеля оседает на дно реактора. Рабочая жидкость, оставшаяся в реакторе, отстаивается для осаждения взвешенных частиц и центрифугируется.

Средний размер частиц электроэрозионного дисперсного никеля изучали с помощью лазерного анализатора Analysette 22 NanoTec (Германия), согласно поэтапной схеме, приведенной на рисунке 4.



**Рис. 4.** Этапы исследования гранулометрического состава

**Fig. 4.** Stages of the study of granulometric composition

## Результаты и их обсуждение

Для оценки массовой производительности процесс электродиспергирования никелевых отходов в изопропиловом

спирте проводили, варьируя напряжение на электродах от 0 до 260 В с шагом 20 В, в течение 1 часа в каждой точке. Полученные данные сведены в таблицу 2.

**Таблица 2.** Оценка массовой производительности процесса электродиспергирования никелевых отходов в изопропиловом спирте в зависимости от напряжения на электродах

**Table 2.** Evaluation of the mass productivity of the process of electrodispersing nickel waste in isopropyl alcohol, depending on the voltage at the electrodes

| Номер опыта | Напряжение, В | Процесс                                      | Массовая производительность, г/час |
|-------------|---------------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 1           | 0             | —                                            | 0                                  |
| 2           | 20            | Нестабильный, отсутствует искрообразование   | 0                                  |
| 3           | 40            | Нестабильный, отсутствует искрообразование   | 0                                  |
| 4           | 60            | Нестабильный, недостаточное искрообразование | 3,54                               |
| 5           | 80            | Нестабильный, недостаточное искрообразование | 6,28                               |
| 6           | 100           | Нестабильный, недостаточное искрообразование | 8,34                               |
| 7           | 120           | Стабильный                                   | 11,12                              |
| 8           | 140           | Стабильный                                   | 12,8                               |
| 9           | 160           | Стабильный                                   | 14,7                               |
| 10          | 180           | Стабильный                                   | 15,76                              |
| 11          | 200           | Стабильный                                   | 24,94                              |
| 12          | 220           | Стабильный                                   | 26,12                              |
| 13          | 240           | Нестабильный, повышенное искрообразование    | 0                                  |
| 14          | 260           | Нестабильный, повышенное искрообразование    | 0                                  |

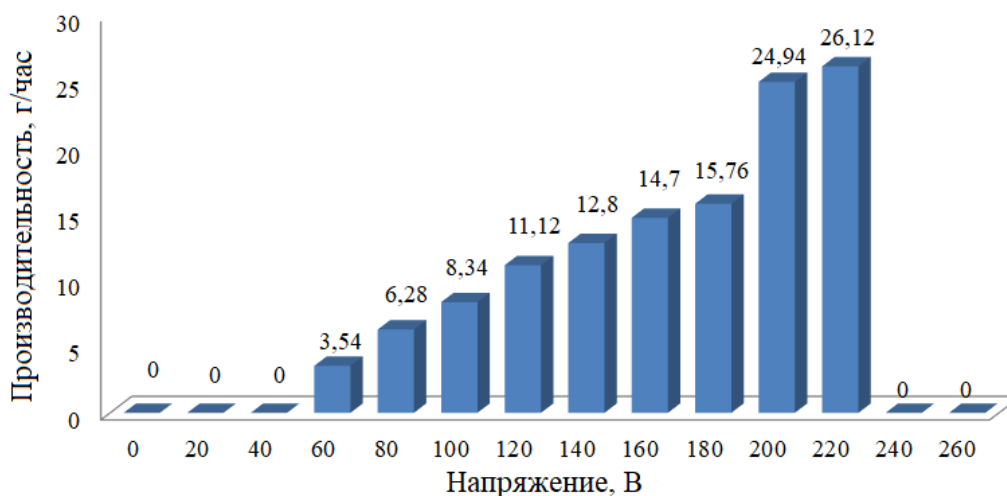
По полученным экспериментальным данным построен график зависимости массовой производительности процесса электроэрозионного диспергирования никелевых отходов в изопропиловом спирте, выраженной в граммах порошка за 1 час эксперимента, от напряжения на электродах установки электроэрозионного диспергирования (рис. 5).

Экспериментально установлена прямо пропорциональная зависимость массовой производительности процесса элек-

троэрозионного диспергирования никелевых отходов от напряжения на электродах в изопропиловом спирте в интервале 120–220 В. Оптимальным для диспергирования никелевых отходов в изопропиловом спирте является напряжение на электродах в интервале 200–220 В. При напряжении 0–100 В процесс диспергирования был нестабильным, наблюдалось недостаточное искрообразование, процесс часто прерывался. При напряжении 240 В и выше процесс диспергирования стал нестабильным, наблюдалось повышенное

искрообразование и слипание частиц порошкового материала, что сделало невозможным проведение процесса электро-

диспергирования, и оценить производительность не удалось.



**Рис. 5.** Зависимость массовой производительности процесса электроэрозионного диспергирования никелевых отходов от напряжения на электродах в изопропиловом спирте

**Fig. 5.** Dependence of the mass productivity of the process of electroerosive dispersion of nickel waste on the voltage at the electrodes in isopropyl alcohol

Для оценки количественной производительности процесса электродиспергирования никелевых отходов в изопропиловом спирте полученные порошки проана-

лизировали на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 установка NanoТес. Средний размер частиц порошка в некоторых опытах приведен в таблице 3.

**Таблица 3.** Средний размер частиц порошка, полученного электродиспергированием никелевых отходов в изопропиловом спирте

**Table 3.** Average particle size of the powder obtained by electrodispersing nickel waste in isopropyl alcohol

| Номер опыта | Напряжение, В | Средний размер частиц, мкм |
|-------------|---------------|----------------------------|
| 6           | 100           | 88,32                      |
| 10          | 180           | 54,38                      |
| 12          | 220           | 26,47                      |

Экспериментально установлено, что наименьший размер частиц имеет никелевый порошок, полученный при напряжении на электродах 220 В, при этом массовая производительность при данном значении напряжения на электродах является максимальной.

## Выводы

1. Экспериментально установлена прямо пропорциональная зависимость массовой производительности процесса

электроэрозионного исследования диспергирования никелевых отходов от напряжения на электродах в изопропиловом спирте в интервале напряжения на электродах 120–220 В. Оптимальным для диспергирования никелевых отходов в изопропиловом спирте является напряжение на электродах в интервале 200–220 В.

2. Экспериментально установлено, что наименьший размер частиц имеет никелевый порошок, полученный при напряжении на электродах 220 В, при этом массовая производительность при данном

значении напряжения на электродах является максимальной.

3. На основании представленных экспериментальных исследований массовой и количественной производительности процесса электроэрозионного диспергирования

никелевых отходов в изопропиловом спирте установлена высокая эффективность применения технологии электродиспергирования для получения дисперсного порошка никеля, который не уступает промышленно применяемым порошкам по среднему размеру частиц.

### Список литературы

1. Изучение порошков на основе титана и никеля / В. Н. Гадалов, А. В. Филонович, И. В. Ворначева, Е. А. Филатов // Электроэрозионное диспергирование. Возможность компактирования порошков на основе титана и никеля. Saarbrücken, 2017. 121 с.
2. Влияние параметров импульсных режимов поляризации на гранулометрический состав порошков никеля / М. С. Липкин, С. М. Липкин, И. С. Гуляев, Ю. Г. Москалев, В. М. Липкин, Д. Н. Кузнецов, Е. В. Корбова, А. Н. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2022. № 1 (213). С. 37–42.
3. Гропянов А. В., Ситов Н. Н., Жукова М. Н. Порошковые материалы / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. 74 с.
4. Серегин П. С., Беседовский С. Г. Методы получения никелевого порошка // Записки Горного института. 2005. Т. 165. С. 154–156.
5. Вагнер Д. С. Получение порошка никеля карбонильным способом // Наука. Технологии. Инновации: сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции. Уфа: Агентство международных исследований, 2019. С. 4–6.
6. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием / Э. Л. Дзидзигури, Д. В. Кузнецов, В. В. Левина, Е. Н. Сидорова // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 87–92.
7. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Электрокорунд: способы получения. Курск: Университетская книга, 2022. 146 с.
8. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Электрокорунд: применение в промышленности. Курск: Университетская книга, 2022. 146 с.
9. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Сысоев А. А. Электроэрозионные порошки стали марки 12Х17, полученные в керосине: монография. Курск: Университетская книга, 2020. 166 с.
10. Ageeva E. V., Khoryakova N. M. Study of electrodeposited copper coatings obtained with the addition of electroerosion-copper nanoparticles // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. Vol. 15, no. 5. P. 999–1003.
11. Безвольфрамовые твердые сплавы на основе электроэрозионных порошков карбонитрида титана: монография / Е. В. Агеева, Е. В. Агеев, Н. М. Хорьякова, Б. Н. Сабельников. Курск: Университетская книга, 2021. 212 с.
12. Агеев Е. В., Хорьякова Н. М. Псевдосплавы ВНЖ: получение, применение, переработка. Курск: Университетская книга, 2020. 176 с.
13. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Псевдосплавы ВНЖ на основе электроэрозионных материалов. Курск: Университетская книга, 2021. 240 с.
14. Жаропрочные никелевые сплавы ЖС6У: получение, применение, переработка / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, И. П. Емельянов, Н. М. Хорьякова. Курск: Университетская книга, 2022. 235 с.
15. Хорьякова Н. М., Агеева Е. В., Садова К. В. Физические и химические свойства вторичной порошковой бериллиевой бронзы БрБ2, полученной электроэрозией в воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 8–22.
16. Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Investigation of the elemental composition of the WNF-95 sintered powder alloy obtained by the electroerosive dispersion of waste in a carbon-containing liquid // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 1001. P. 012016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1001/1/012016>.

17. Study of the fractional composition of electroerosive powder materials of the tungsten nickel iron alloy obtained in lighting kerosene / E. V. Ageev, N. M. Horakova, S. V. Pikalov, M. S. Korolev, V. O. Podanov // International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science (ICMTMTE 2020). 2020. Vol. 329. P. 02013.
18. Ageev E. V., Ageev E. V., Khoryakova N. M. X-Ray methods for studying the surface of powder obtained by electroerosion dispersion of the waste of W–Ni–Fe 95 pseudoalloy in kerosene // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. Vol. 15, no. 4. P. 723–727.
19. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Латыпова Г. Р. Определение оптимальных электрических параметров установки электроэрозионного диспергирования для диспергирования медных отходов в воде дистиллированной постановкой факторного эксперимента // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 6 (69). С. 28–34.
20. Агеев Е. В. Хорьякова Н. М., Малюхов В. С. Получение медных электроэрозионных нанопорошков из отходов в среде керосина // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды XI Международной конференции / отв. ред. Л. В. Кожитов; Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2014. С. 85–91.
21. Патент № 2449859 Российская Федерация, МПК В22F 9/14, В23Н 1/02, В82Y 40/00. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 2010104316/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13.

## Reference

1. Gadlov V. N., Filonovich A. V., Vornacheva I. V., Filatov E. A. Izuchenie poroshkov na osnove titana i nikelya [The study of powders based on titanium and nickel]. *Elektroerozionnoe dispergirovanie. Vozmozhnost' kompaktirovaniya poroshkov na osnove titana i nikelya = Electroerosive dispersion. Possibility of compacting powders based on titanium and nickel*. Saarbrücken, 2017. 121 p.
2. Lipkin M. S., Lipkin S. M., Gulyaev I. S., Moskalev Yu. G., Lipkin V. M., Kuznetsov D. N., Korbova E. V., Yatsenko A. N Vliyanie parametrov impul'snykh rezhimov polyarizatsii na granulometricheskii sostav poroshkov nikelya [Influence of parameters of pulsed polarization modes on the granulometric composition of nickel powders]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskieskie nauki = Izvestia of higher educational institutions. The North Caucasus region. Technical sciences*, 2022, no. 1 (213), pp. 37–42.
3. Gropyanov A. V., Sitov N. N., Zhukova M. N. Poroshkovye materialy [Powder materials]. St. Petersburg, SHTE SPbGUPTD Publ., 2017. 74 p.
4. Seregin P. S., Besedovsky S. G. Metody polucheniya nikel'evogo poroshka [Methods of obtaining nickel powder]. *Zapiski Gornogo instituta = Notes of the Mining Institute*, 2005, pp. 154–156.
5. Wagner D. S. Poluchenie poroshka nikelya karbonil'nym sposobom [Obtaining nickel powder by carbonyl method]. *Nauka. Tekhnologii. Innovatsii: sbornik statei po itogam Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Nauka. Technologies. Innovations. Collection of articles on the results of the International Scientific and Practical Conference]. Ufa, Agentstvo mezhdunarodnykh issledovaniy Publ., 2019, pp. 4–6.
6. Dzidziguri E. L., Kuznetsov D. V., Levina V. V., Sidorova E. N. Svoistva ul'tradispersnykh poroshkov metallov, poluchennykh khimicheskim dispergirovaniem [Properties of ultrafine metal powders obtained by chemical dispersion]. *Perspektivnye materialy = Promising materials*, 2000, no. 6, pp. 87–92.
7. Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Elektrokorund: sposoby polucheniya [Electrocorundum: methods of obtaining]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022. 146 p.
8. Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Elektrokorund: primeneniye v promyshlennosti [Electrocorundum: application in industry]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022. 146 p.
9. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Sysoev A. A. Elektroerozionnye poroshki stali marki 12Kh17, poluchennyye v kerosine [Electroerosive powders of steel grade 12X17, obtained in kerosene]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020. 166 p.

10. Ageeva E. V., Khoruakova N. M. Study of electrodeposited copper coatings obtained with the addition of electroerosion-copper nanoparticles [Study of electrodeposited copper coatings obtained with the addition of electroerosion-copper nanoparticles]. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques = Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, vol. 15, no. 5, pp. 999–1003.

11. Ageeva E. V., Ageev E. V., Horyakova N. M., Sabelnikov B. N. Bezvol'framovye tverdye splavy na osnove elektroerozionnykh poroshkov karbonitrída titana [Tungsten-free hard alloys based on electroerosion powders of titanium carbonitride]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021. 212 p.

12. Ageev E. V., Horyakova N. M. Pseudosplavy VNZh: poluchenie, primeneniye, pererabotka [Pseudo-alloys of residence permit: obtaining, application, processing]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020. 176 p.

13. Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Pseudosplavy VNZh na osnove elektroerozionnykh materialov [Pseudo-alloys of residence permit based on electroerosive materials]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021. 240 p.

14. Ageev E. V., Ageeva E. V., Yemelyanov I. P., Horyakova N. M. Zharoprochnyye nikel'nyye splavy ZhS6U: poluchenie, primeneniye, pererabotka [Heat-resistant nickel alloys ZhS6U: production, application, processing]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022. 235 p.

15. Horyakova N. M., Ageeva E. V., Sadova K. V. Fizicheskiye i khimicheskiye svoystva vtorichnoi poroshkovoi berilliovoi bronzy BrB2, poluchennoi elektroeroziei v vode [Physical and chemical properties of secondary powder beryllium bronze BrB2 obtained by electroerosion in water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 3, pp. 8–22.

16. Ageev E. V., Ageev E. V., Horyakova N. M. Investigation of the elemental composition of the WNF-95 sintered powder alloy obtained by the electroerosive dispersion of waste in a carbon-containing liquid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 1001, no. 012016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1001/1/012016>

17. Ageev E. V., Horyakova N. M., Pikalov S. V., Korolev M. S., Podanov V. O. Study of the fractional composition of electroerosive powder materials of the tungsten nickel iron alloy obtained in lighting kerosene. *International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science (ICMTMTE 2020)*, 2020, vol. 329, pp. 02013.

18. Ageev E. V., Ageev E. V., Horyakova N. M. X-Ray methods for studying the surface of powder obtained by electroerosion dispersion of the waste of W–Ni–Fe 95 pseudoalloy in kerosene. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, vol. 15, no. 4, pp. 723–727.

19. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Latypova G. R. Opredeleniye optimal'nykh elektricheskikh parametrov ustanovki elektroerozionnogo dispergirovaniya dlya dispergirovaniya mednykh otkhodov v vode distillirovannoi postanovkoi faktornogo eksperimenta [Determination of optimal electrical parameters of an electroerosive dispersion unit for dispersing copper waste in distilled water by setting up a factor experiment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 6 (69), pp. 28–34.

20. Ageev E. V., Horyakova N. M., Malyukhov V. S. Poluchenie mednykh elektroerozionnykh nanoporoshkov iz otkhodov v srede kerosina [Obtaining copper electroerosive nanopowders from waste in kerosene]. *Perspektivnyye tekhnologii, oborudovaniye i analiticheskiye sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov. Trudy XI Mezhdunarodnoi konferentsii* [Promising technologies, equipment and analytical systems for materials science and nanomaterials. Proceedings of the XI International Conference]; ed. by L. V. Kozhitov. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2014, pp. 85–91.

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

---

**Информация об авторах / Information about the Authors**

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

**Ekaterina V. Ageeva**, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Associate 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

**Хорьякова Наталья Михайловна**, кандидат технических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: natali030119891@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0980-1974

**Natalia M. Horiakova**, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: natali030119891@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0980-1974

**Агарков Никита Сергеевич**, магистрант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: nikita72137@gmail.com, ORCID: 0000-0002-2495-4373

**Nikita S. Agarkov**, Undergraduate of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: nikita72137@gmail.com, ORCID: 0000-0002-2495-4373

**Садова Кристина Викторовна**, магистрант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: qwertyuiop87778172711@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3943-284X

**Kristina V. Sadova**, Undergraduate of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: qwertyuiop87778172711@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3943-284X

УДК 537.634, 538.955

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-54-65>



## Вклад магнитной подсистемы в генерацию продольных акустических волн при движении доменной границы в ортоферрите иттрия

Е. А. Жуков<sup>1</sup> ✉, В. И. Жукова<sup>2</sup>, А. П. Кузьменко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Тихоокеанский государственный университет  
ул. Тихоокеанская, д. 136, г. Хабаровск 680035, Российская Федерация

<sup>2</sup> Дальневосточный государственный университет путей сообщения  
ул. Серышева, д. 47, г. Хабаровск 680021, Российская Федерация

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

✉ e-mail: e\_a\_zhukov@mail.ru

### Резюме

**Цель.** Современные технологии в своем развитии все больше нуждаются в увеличении скорости обработки и записи информации. Альтернативой полупроводниковым методам является магнитная память, основанная на изменении магнитных моментов. Быстродействие перемагничивания определяется скоростью движения доменных границ. Скорость является максимальной в слабых ферромагнетиках. Цель работы состоит в исследовании влияния магнитной волны, генерируемой движущейся доменной границей на продольную акустическую волну с учетом поглощения магнитной в ортоферрите иттрия.

**Методы.** Уравнение, описывающее влияние магнитной волны, генерируемой движущейся доменной границей, на продольную акустическую волну решается с использованием следующих методов: метод медленно меняющихся амплитуд, метод теории возмущений и метод Лагранжа.

**Результаты.** Для кристалла ортоферрита рассчитан вклад магнитной волны, сопровождающей движение доменной границы в ортоферрите иттрия в деформацию амплитуды продольной акустической волны. Этот вклад в ограниченном кристалле без учета поглощения магнитных волн в отсутствие влияния на них акустических имеет порядок  $10^{-6}$  см. В неограниченном кристалле соответствующий вклад с учетом поглощения магнитных волн в генерацию продольных акустических волн составляет порядок величины  $10^{-10}$  см при теоретической толщине доменной границы  $D_3 \approx 10^{-6}$  см.

**Заключение.** Для изучения механизмов влияния магнитной волны, генерируемой движущейся ДГ, на продольную акустическую взят ортоферрит иттрия. Так как для слабого ферромагнетика характерно существенное усиление магнитоупругой связи при преодолении ею звукового барьера, именно это обстоятельство позволило экспериментально наблюдать генерацию упругих смещений движущейся доменной границей.

**Ключевые слова:** доменная граница; магнитные волны; акустические волны; ортоферрит иттрия; медленно меняющиеся амплитуды.

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

**Для цитирования:** Жуков Е. А., Жукова В. И., Кузьменко А. П. Вклад магнитной подсистемы в генерацию продольных акустических волн при движении доменной границы в ортоферрите иттрия // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 54–65. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-54-65>

Поступила в редакцию 28.09.2023

Подписана в печать 26.10.2023

Опубликована 25.12.2023

## Contribution of the Magnetic Subsystem to the Generation of Longitudinal Acoustic Waves during Domain Wall Motion in Yttrium Orthoferrite

Evgeny A. Zhukov<sup>1</sup>✉, Valentina I. Zhukova<sup>2</sup>, Alexandr P. Kuzmenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Pacific State University  
136 Pacific Str., Khabarovsk 680035, Russian Federation

<sup>2</sup> Far Eastern State Transport University  
47 Serysheva Str., Khabarovsk 680021, Russian Federation

<sup>3</sup> Southwest State University  
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: e\_a\_zhukov@mail.ru

### Abstract

**Purpose.** Modern technologies in their development are increasingly in need of increasing the speed of processing and recording information. An alternative to semiconductor methods is magnetic memory based on changing magnetic moments. The speed of magnetization reversal is determined by the speed of motion of domain walls. The speed is maximum in weak ferromagnets. The purpose of this work is to study the effect of a magnetic wave generated by a moving domain wall on a longitudinal acoustic wave, taking into account the absorption of a magnetic wave in yttrium orthoferrite.

**Methods.** The equation describing the effect of a magnetic wave generated by a moving domain wall on a longitudinal acoustic wave is solved using the following methods: the slowly varying amplitude method, the perturbation theory method, and the Lagrange method.

**Results.** For an orthoferrite crystal, the contribution of the magnetic wave accompanying the motion of the domain wall in yttrium orthoferrite to the deformation of the amplitude of the longitudinal acoustic wave is calculated. This contribution in a bounded crystal, without taking into account the absorption of magnetic waves in the absence of the influence of acoustic waves on them, is of the order of  $10^{-6}$  cm. In an unbounded crystal, the corresponding contribution, taking into account the absorption of magnetic waves, into the generation of longitudinal acoustic waves is of the order of magnitude  $10^{-10}$  cm with a theoretical thickness of the domain wall  $D_3 \approx 10^{-6}$  cm.

**Conclusion.** To study the mechanisms of the influence of a magnetic wave generated by a moving DW on a longitudinal acoustic wave, yttrium orthoferrite was taken. Since a weak ferromagnet is characterized by a significant increase in the magnetoelastic coupling when it overcomes the sound barrier. It is this circumstance that made it possible to experimentally observe the generation of elastic displacements by a moving domain wall.

To develop devices for recording and processing information based on weak ferromagnets, it is necessary to fully investigate the mechanisms that affect the dynamics of a domain wall during its motion. Such a factor is the interaction of magnetic and acoustic waves with the domain wall, which can affect the quality of information processing. The evaluation of the contributions of these mechanisms can be used to develop the element base of devices for recording and processing information based on the magnetic memory of weak ferromagnets.

**Keywords:** domain boundary; magnetic waves; acoustic waves; yttrium orthoferrite, slowly varying amplitudes.

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

**For citation:** Zhukov E. A., Zhukova V. I., Kuzmenko A. P. Contribution of the Magnetic Subsystem to the Generation of Longitudinal Acoustic Waves during Domain Wall Motion in Yttrium Orthoferrite. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 54–65. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-54-65>

Received 28.09.2023

Accepted 26.10.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

Актуальной задачей информационной технологии является повышение скорости обработки информации. При этом материалами элементной базы традиционно, кроме полупроводников, рассматриваются магнитные материалы, в которых для записи информации используется ориентация магнитных моментов, а время обработки определяется скоростью движения доменных границ (ДГ) [1–4]. Для повышения быстродействия подобных устройств необходимо установление механизмов таких взаимодействий в акустической и магнитной подсистемах, вызываемых движением ДГ.

Взаимодействие акустических и магнитных (спиновых) волн рассматривается в работах [12–15], где получены решения динамических уравнений, связывающих магнитные и акустические волны в отсутствии поглощения и постоянного магнитного поля. Показано, что движение ДГ при определенных скоростях, в слабых ферромагнетиках, сопровождается ее торможением и генерацией акустических и магнитных волн.

В настоящей работе изучается влияние магнитной волны, генерируемой движущейся ДГ, на продольную акустическую волну с учетом поглощения в магнитной подсистеме.

## Материалы и методы

Перспективными материалами являются слабые ферромагнетики, в которых скорость движения ДГ достигает рекордных значений ( $2 \cdot 10^6$  см/с) в ортоферрите

иттрия, т. е. является сверхзвуковой, а значит при преодолении звукового барьера сопровождается существенной перестройкой доменной структуры и многочастичными (фононными, магнонными и их производными) взаимодействиями [5–14].

При решении уравнения, описывающего вклад магнитной подсистемы в генерацию продольных акустических волн при движении ДГ в ортоферрите иттрия, использовался метод медленно меняющихся амплитуд, метод теории возмущений [16] и метод Лагранжа. Расчеты для амплитуды возбуждаемых волн проводились с использованием полученных экспериментально динамических параметров движения ДГ.

Магнитная система ортоферрита иттрия рассматривается в двухподрешеточном приближении [5; 6]. ДГ находится в плоскости  $yz$  и движется вдоль оси  $x$  [17; 18]. Антиферромагнитный вектор совершает разворот в плоскости  $xz$ , при этом его угол  $V(x, t)$  относительно нормали плоскости ДГ изменяется от  $+\pi/2$  до  $-\pi/2$  (здесь  $t$  – время). Кристалл считается неограниченным, влиянием акустической подсистемы на магнитную пренебрегается.

Исходная система динамических уравнений, связывающая магнитную переменную  $V(x, t)$  со смещением акустических волн, является нелинейной и рассматривалась в [17–21] без учета поглощения магнитных волн. В соответствии с этими работами анализ взаимодействия движущейся ДГ с магнитными и акустическими волнами будем проводить в предположении

$$V = V_0 + V_1, \quad (1)$$

где  $V_0$  описывает намагниченность движущейся ДГ без учета взаимодействия с магнитными волнами, а  $V_1$  – магнитные волны, генерируемые доменной границей ( $V_1 \ll V_0$ ). Влиянием акустической подсистемы на магнитную будем пренебрегать.

Для определения угла  $V(x, t)$  и смещения продольной акустической волны  $u_l(x, t)$  с учетом поглощения в отсутствие магнитного поля рассмотрим систему двух динамических уравнений [19–21]:

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) (V_0 + V_1) + \frac{b_3}{2A} \sin 2V_0 = \frac{\alpha M}{gA} \frac{\partial (V_0 + V_1)}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\left( \frac{1}{s_l^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) u_l = - \frac{\delta_l}{\rho s_l^2} \frac{\partial (V_0 + V_1)}{\partial x} \sin 2V_0. \quad (3)$$

Здесь  $V_0$  является решением следующего уравнения:

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) V_0 + \frac{b_3}{2A} \sin 2V_0 = 0;$$

$$V_0 = -2 \arctg - \left( e^{\frac{(x-vt)}{D_3}} \right);$$

$$D_3 = \sqrt{\frac{A}{b_3} \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)}, \quad (4)$$

где  $v$  – скорость ДГ;  $c$  – предельная скорость ДГ;  $A$  – постоянная обменной энергии;  $b_3$  – константа анизотропии;  $\rho$  – плотность;  $\delta_l$  – магнитоакустическая константа;  $s_l$  – скорость объемных продольных звуковых волн;  $\alpha$  – коэффициент поглощения магнитных волн;  $M$  – амплитуда магнитного момента элементарной кристаллической решетки;  $g$  – гиромагнитное отношение. Движение ДГ может быть возвращением в равновесное положение после отключения магнитного поля. От координаты  $u$  переменные не зависят.

В левой части уравнения (2) первое слагаемое задает угол магнитной волны в свободном пространстве. Второе слагаемое учитывает возмущение магнитной волны, вызванное доменной границей. В правой части уравнения (2) учитывается поглощение магнитной волны.

Уравнение (3) – уравнение продольной акустической волны с учетом магнитоакустического взаимодействия в правой части уравнения.

Угол магнитной волны  $V_1$  находится из уравнения

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) V_1 = \frac{\alpha M}{gA} \frac{\partial (V_0 + V_1)}{\partial t}. \quad (5)$$

Уравнение (5) решается методом теории возмущений [22]:

$$V_1 = V_1^{(0)} + V_1^{(1)}; \quad V_1^{(1)} \ll V_1^{(0)}. \quad (6)$$

Нулевое приближение  $V_1^{(0)}$  – угол магнитной волны без поглощения магнитных волн ( $\alpha M = 0$ ) имеет вид

$$V_1^{(0)}(x, t) = (e^{k_1(x-vt)} + e^{k_2(x-vt)}) e^{i\omega_s t - ik_s x} + (e^{k_3(x-vt)} + e^{k_4(x-vt)}) e^{-i\omega_s t + ik_s x}. \quad (7)$$

Первое приближение  $V_1^{(1)}$  – угол магнитной волны с учетом поглощения магнитных волн ( $\alpha M \neq 0$ ) имеет вид

$$V_1^{(1)}(x - vt) = - \frac{(c^2 - v^2)}{c^2} 2 \arctg \left( e^{\frac{(x-vt)}{D_3}} \right) + \left( \frac{gA(c^2 - v^2)}{\alpha M v c^2} \right)^2 \frac{\alpha M v}{gA D_3}. \quad (8)$$

В (7)–(8)  $k_1, k_2, k_3, k_4$  определяют амплитуду нулевого приближения угла магнитной волны;

$$k_{1,2} = \frac{1}{2} \left( -(\beta + i\theta) \pm - \pm k_{1,2} \sqrt{(\beta + i\theta)^2 - 4(\gamma + i\eta)} \right);$$

$$k_{3,4} = \frac{1}{2} \left( -(\beta - i\theta) \pm - \pm \sqrt{(\beta - i\theta)^2 - 4(\gamma + i\eta)} \right). \quad (9)$$

где  $\theta = \left(2k_s - \frac{2\omega_s v}{c^2}\right) \frac{c^2}{c^2 - v^2}$ ;

$$\beta = \frac{\alpha M v}{gA} \frac{c^2}{c^2 - v^2};$$

$$\gamma = \left(-\frac{\omega_s^2}{c^2} + k_s^2\right) \frac{c^2}{c^2 - v^2};$$

$$\eta = -\frac{\alpha M \omega_s}{gA} \frac{c^2}{(c^2 - v^2)}.$$

В (7)–(9) приняты законы дисперсии для акустических, магнитных волн и спектральных компонент магнитоакустических напряжений ДГ в виде [5]

$$\begin{aligned}\omega &= \omega_s + \omega_a; \quad \omega_s = \sqrt{\frac{b_3 c^2}{A} + c^2 k_s^2}; \\ \omega_a &= s_l k_a; \quad \omega = kv; \\ k &= k_s + k_a,\end{aligned}\quad (10)$$

где  $\omega$ ,  $\omega_s$ ,  $\omega_a$ ,  $k$ ,  $k_s$ ,  $k_a$  – частоты и волновые числа напряжений ДГ, магнитных и акустических волн соответственно.

### Результаты и их обсуждение

Определим решение уравнения (3), используя решение (6)–(9) уравнения (2). Параметры ДГ [5; 6] определяются из (4):

$$\begin{aligned}\sin 2V_0 &= 2 \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}; \\ \frac{\partial V_0}{\partial x} &= -\frac{1}{D_3 \operatorname{ch}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}.\end{aligned}\quad (11)$$

С учетом (6)–(9), (11) уравнение (3) примет вид

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{s_l^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) u_l &= \\ &= \frac{\delta_l}{\rho s_l^2} \left(\frac{2}{D_3}\right) \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\operatorname{ch}^3\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)} - \\ &- 2 \frac{\delta_l}{\rho s_l^2} \frac{\partial V_1}{\partial x} \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}.\end{aligned}\quad (12)$$

Решаем линейное уравнение (12), полагая

$$u_l = u_l^{(0)} + u_l^{(1)}, \quad (13)$$

где  $u_l^{(0)}$  – является решением уравнения

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{s_l^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) u_l^{(0)} &= 0; \\ u_l^{(0)} &= e^{i\omega_a t - ik_a x}.\end{aligned}\quad (14)$$

Второе слагаемое  $u_l^{(1)}$  в (13) при условии (6)–(9) ищем в виде

$$u_l^{(1)} = u_{l(0)}^{(1)} + u_{l(1)}^{(1)}, \quad (15)$$

где  $u_{l(0)}^{(1)}$ ,  $u_{l(1)}^{(1)}$  – решения уравнений

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{s_l^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) u_{l(0)}^{(1)} &= \\ &= -2 \frac{\delta_l}{\rho s_l^2} \frac{\partial V_1^{(0)}}{\partial x} \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)};\end{aligned}\quad (16)$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{s_l^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) u_{l(1)}^{(1)} &= \\ &= \frac{\delta_l}{\rho s_l^2} \left(\frac{2}{D_3}\right) \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\operatorname{ch}^3\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)} - \\ &- 2 \frac{\delta_l}{\rho s_l^2} \frac{\partial V_1^{(1)}}{\partial x} \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}.\end{aligned}\quad (17)$$

Найдем  $u_{l(0)}^{(1)}$  из уравнения (16). Используя (7) и (9), получим

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{s_l^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) u_{l(0)}^{(1)} &= \\ &= -\frac{2 \delta_l}{\rho s_l^2} \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)} \times \\ &\times \left[ (k_1 - ik_s) e^{k_1(x-vt)} + \right. \\ &\times (k_2 - ik_s) e^{k_2(x-vt)} e^{i\omega_s t - ik_s x} + \\ &+ (k_3 + ik_s) e^{k_3(x-vt)} + \\ &\left. + (k_4 + ik_s) e^{k_4(x-vt)} e^{-i\omega_s t + ik_s x} \right].\end{aligned}\quad (18)$$

Решение уравнения (18) определяем в виде медленно меняющихся амплитуд. Считаем, что во взаимодействии участвует спектральная составляющая ДГ, пропорциональная  $\sim e^{i\omega t - ikx}$ :

$$\begin{aligned} u_{l(0)}^{(1)}(x, t) &= \\ &= A_2(x - vt)e^{i\omega_a t - ik_a x} + \\ &+ A_2^*(x - vt)e^{-i\omega_a t + ik_a x}. \end{aligned} \quad (19)$$

Используя формулы (10), преобразуем (19) к удобному для дальнейших вычислений виду:

$$\begin{aligned} u_{l(0)}^{(1)}(x, t) &= \\ &= A_2(x - vt)e^{-ik(x-vt)}e^{-i\omega_s t + ik_s x} + \\ &+ A_2^*(x - vt)e^{ik(x-vt)}e^{i\omega_s t - ik_s x}. \end{aligned} \quad (20)$$

Определим неизвестные амплитуды  $A_2(x - vt)$  и  $A_2^*(x - vt)$ . Для этого найдем производные функции (20) и подставим в уравнение (18). В полученном уравнении приравняем выражения при равных экспонентах. Получим систему двух уравнений. Так как  $A_2(x - vt)$  и  $A_2^*(x - vt)$  – комплексно-сопряженные функции, то достаточно найти одну из них. Выберем, например, уравнение для функции  $A_2(x - vt)$ :

$$\begin{aligned} &\left[ \frac{1}{s_l^2} \frac{\partial^2 A_2(x - vt)}{\partial t^2} + \right. \\ &+ \frac{2}{s_l^2} i\omega_a \frac{\partial A_2(x - vt)}{\partial t} - \\ &- \frac{\omega_a^2}{s_l^2} A_2(x - vt) - \\ &- \frac{\partial^2 A_2(x - vt)}{\partial x^2} + \\ &+ 2ik_a \frac{\partial A_2(x - vt)}{\partial x} + \\ &+ k_a^2 A_2(x - vt) \left. \right] = \\ &= - \frac{2\delta_l}{\rho s_l^2} \frac{\text{sh}\left(\frac{x - vt}{D_3}\right)}{\text{ch}^2\left(\frac{x - vt}{D_3}\right)} \times \\ &\times \left[ \left( (k_3 + ik_s)e^{(k_3 + ik)(x - vt)} + \right. \right. \\ &\left. \left. + (k_4 + ik_s)e^{(k_4 + ik)(x - vt)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Преобразуем уравнение (21). Из (10) следует, что  $-\frac{\omega_a^2}{s_l^2} + k_a^2 = 0$ . Обозначим  $\xi = x - vt$ . Тогда, (21) примет вид

$$\begin{aligned} &\left( \frac{v^2}{s_l^2} - 1 \right) \frac{\partial^2 A_2(\xi)}{\partial \xi^2} - \\ &- 2i\omega_a \left( \frac{v - s_l}{s_l^2} \right) \frac{\partial A_2(\xi)}{\partial \xi} = \\ &= - \frac{2\delta_l}{\rho s_l^2} \frac{\text{sh}\left(\frac{\xi}{D_3}\right)}{\text{ch}^2\left(\frac{\xi}{D_3}\right)} \cdot \\ &\left[ \left( (k_3 + ik_s)e^{(k_3 + ik)\xi} + \right. \right. \\ &\left. \left. + (k_4 + ik_s)e^{(k_4 + ik)\xi} \right) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Линейное дифференциальное уравнение второго порядка (22) решим методом вариации произвольных постоянных (метод Лагранжа):

$$A_2(\xi) = C_1(\xi) + C_2(\xi)e^{\frac{2i\omega_a \xi}{v + s_l}}, \quad (23)$$

где  $y_1(\xi) = 1$ ;  $y_2(\xi) = e^{\frac{2i\omega_a \xi}{v + s_l}}$  – фундаментальная система решений однородного уравнения к (22). При вычислении неизвестных функций  $C_1(\xi), C_2(\xi)$  по методу Лагранжа получаем интеграл, который не определяется явной функцией. Для его вычисления воспользуемся разложением в ряд Тейлора экспоненты – одного из множителей под знаком интеграла [23]. Мы будем рассматривать вклад магнитной волны в продольную акустическую волну, генерируемую доменной границей в диапазоне

$$D_3^2 \left| k_3 + k_4 + 2ik - \frac{2i\omega_a}{v + s_l} \right| \left| \frac{\xi}{D_3} \right| < 1.$$

Подставим значения параметров (табл. 1), получим  $|\xi| < 4,5 \cdot 10^{12}$ . В этом случае интеграл выражается сходящимся

рядом [23]. Ограничиваясь первым приближением при вычислении интеграла, в дальнейших расчетах допускаем погрешность порядка  $10^{-11}$ .

$$C_1(\xi) = \frac{i\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a} \times \frac{1}{\operatorname{ch}\left(\frac{\xi}{D_3}\right)} + C_1; \quad (24)$$

$$C_2(\xi) = -\frac{i\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a} \times \frac{1}{\operatorname{ch}\left(\frac{\xi}{D_3}\right)} + C_2, \quad (25)$$

где  $C_1, C_2$  – произвольные константы;  $\xi = x - vt$ .

Подставим (24)–(25) в (23), определим  $A_2(\xi)$  и комплексно-сопряженную ей функцию  $A_2^*(\xi)$ .

Таким образом, первое слагаемое (19) решения (15) имеет вид

$$\begin{aligned} u_{l(0)}^{(1)}(x, t) = & \left[ \frac{i\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a} (k_3 + k_4 + 2ik_s) \frac{1}{\operatorname{ch}\left(\frac{x - vt}{D_3}\right)} + C_1 - \right. \\ & \left. - \left( \frac{i\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a \operatorname{ch}\left(\frac{x - vt}{D_3}\right)} (k_3 + k_4 + 2ik_s) - C_2 \right) e^{\frac{2i\omega_a}{v+s_l}(x-vt)} \right] e^{i\omega_a t - ik_a x} + \\ & + \left[ \frac{-i\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a} (k_3 + k_4 - 2ik_s) \frac{1}{\operatorname{ch}\left(\frac{x - vt}{D_3}\right)} + C_1 + \right. \\ & \left. + \left( \frac{i\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a \operatorname{ch}\left(\frac{x - vt}{D_3}\right)} (k_3 + k_4 - 2ik_s) + C_2 \right) e^{\frac{-2i\omega_a}{v+s_l}(x-vt)} \right] e^{-i\omega_a t + ik_a x}. \quad (26) \end{aligned}$$

Акустическая волна  $u_{l(0)}^{(1)}(x, t)$  генерируется доменной границей под влиянием магнитной волны без учета поглощения последней.

Из (19), (23), (26) следует, что вклад магнитной волны в генерацию продоль-

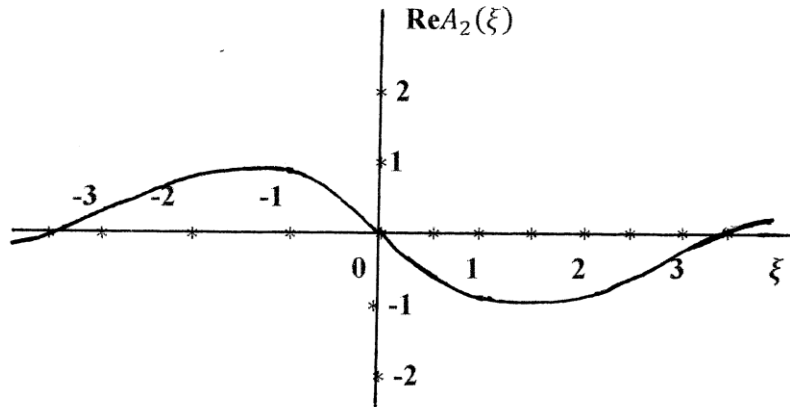
ной акустической волны оценивается амплитудой  $A_2(\xi)$  решения  $u_{l(0)}^{(1)}(x, t)$ .

По данным параметров из [5–7] (табл. 1) выполним расчет амплитуды  $A_2(\xi)$  (23)–(25) и построим график ее реальной части (рис. 1).

**Таблица 1.** Значения параметров

**Table 1.** Parameter values

| Параметр | Значение                             | Параметр   | Значение                           |
|----------|--------------------------------------|------------|------------------------------------|
| $H$      | 60 Э                                 | $\delta_l$ | $5 \cdot 10^6$ эрг/см <sup>3</sup> |
| $A$      | $8,8 \cdot 10^{-7}$ эрг/см           | $s_l$      | $7 \cdot 10^5$ см/с                |
| $c$      | $2 \cdot 10^6$ см/с                  | $\omega_s$ | $3 \cdot 10^{12}$ с <sup>-1</sup>  |
| $\alpha$ | $10^5$ см <sup>-1</sup>              | $k_s$      | $10^6$ см <sup>-1</sup>            |
| $v$      | $10^6$ см/с                          | $k_a$      | $10^6$ см <sup>-1</sup>            |
| $D_3$    | $10^{-6}$ см                         | $k$        | $2 \cdot 10^6$ см <sup>-1</sup>    |
| $\beta$  | $2,2 \cdot 10^{12}$ см <sup>-1</sup> | $\rho$     | 5 г/см <sup>3</sup>                |
| $\theta$ | $0,7 \cdot 10^6$ см <sup>-1</sup>    |            |                                    |

Рис. 1. График  $\text{Re}A_2(\xi)$ . Цена деления  $10^{-6}$  смFig. 1. Graph of  $\text{Re}A_2(\xi)$ . Graduation  $10^{-6}$  cm

Для удобства расчетов амплитуды выделим в (23)–(25) действительную и

мнимую части, используя формулы (9) (считаем, что  $C_1 = 0$  и  $C_2 = 0$ ):

$$A_2(\xi) = \frac{1}{\text{ch}\left(\frac{\xi}{D_3}\right)} \frac{\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a} \times \left[ (2k_s + \theta) \left( \cos\left(\frac{2\omega_a}{v + s_l} \xi\right) - 1 \right) - \beta \sin\left(\frac{2\omega_a}{v + s_l} \xi\right) \right] +$$

$$+ i \frac{1}{\text{ch}\left(\frac{\xi}{D_3}\right)} \frac{\delta_l(v + s_l)D_3}{\rho s_l^2 \omega_a} \times \left[ (2k_s + \beta) \left( 1 - \cos\left(\frac{2\omega_a}{v + s_l} \xi\right) \right) + \theta \sin\left(\frac{2\omega_a}{v + s_l} \xi\right) \right].$$

Подставим значения параметров (см. табл. 1):

$$A_2(\xi) = \frac{2,4 \cdot 10^{-11}}{\text{ch}(10^6 \xi)} \left[ \left( \cos(0,8 \cdot 10^6 \xi) - 1 - \frac{4}{5} \cdot 10^6 \cdot \sin(0,8 \cdot 10^6 \xi) \right) + \right. \\ \left. + i(0,8 \cdot 10^6 \cdot (1 - \cos(0,8 \cdot 10^6 \xi)) + 0,2 \sin(0,8 \cdot 10^6 \xi)) \right]. \quad (27)$$

При построении графика действительной части амплитуды (27) исключены слагаемые, порядок которых меньше  $10^{-6}$ . Как было определено ранее, движение ДГ должно осуществляться в пространстве  $|\xi| < 4,5 \cdot 10^{12}$ , т. е. практически неограниченном.

Из графика (см. рис. 1) видно, что максимальный вклад магнитной волны в генерацию продольной акустической при движении ДГ без учета поглощения магнитной волны ( $\alpha M = 0$ ) и влияния акустических волн в неограниченном кристалле

достигается на участке  $D_3 < |\xi| < 2D_3$ . Порядок максимального возмущения амплитуды продольной акустической волны составляет  $10^{-6}$  см. Возмущение амплитуды продольной волны затухает в области  $|\xi| > 3D_3$  и  $|\xi| < D_3$ .

Второе слагаемое решения (15) уравнения (17) имеет вид

$$u_{l(1)}^{(1)}(x - vt) = \frac{\delta_l D_3}{\rho s_l^2} \left( 1 - \frac{v^2}{s_l^2} \right) \times \\ \times \left( 1 + \frac{(c^2 - v^2)}{c^2} \right) \text{th} \left( \frac{x - vt}{D_3} \right) \quad (28)$$

и является малой добавкой к решению  $u_{l(0)}^{(1)}$  порядка  $10^{-10}$  ( $10^{-4}$  от  $A_2(\xi)$ ).

Решение (28) определяет вклад магнитной волны с учетом поглощения ( $\alpha M \neq 0$ ) в генерацию продольной акустической волны при движении ДГ в неограниченном кристалле.

## Выводы

Таким образом, в работе получено явное решение для амплитуды продольной акустической волны под действием заданной магнитной волны в отсутствии обрат-

ного влияния. С учетом поглощения аналитически описано влияние магнитной волны, сопровождающей движущуюся ДГ, на продольную акустическую волну, возбуждаемую в ортоферрите иттрия.

Расчеты показывают, что величина этого возмущения может достигать порядка  $10^{-6}$  см, т. е. становится сопоставимой с видимой толщиной доменной стенки в пластинчатом образце с естественными неоднородностями. Это явление можно использовать для измерений параметров гиперзвуковых волн (до  $10^{12}$  Гц) оптическими методами.

## Список литературы

1. Magnetic domain-wall logic / D. A. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, R. P. Cowburn // *Science*. 2005. Vol. 309, no. 5741. P. 1688–1692.
2. Parkin S. P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic domain-wall racetrack memory // *Science*. 2008. Vol. 320, no. 5873. pp. 190–194.
3. You C. Y. Concept of the field-driven domain wall motion memory // *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2009. Vol. 321, no. 7. P. 888–890.
4. Paradigm of magnetic domain wall-based in-memory computing / X. Zheng, J. Wang, G. Li, X. Lu, W. Li, Y. Wang, L. Chen, H. Yin, J. Wu, Y. Xu // *ACS Applied Electronic Materials*. 2020. Vol. 2, no. 8. P. 2375–2382.
5. Dynamics of topological magnetic solitons. Experiment and theory / V. G. Bar'yakhtar, M. V. Chetkin, B. A. Ivanov, S. N. Gadetskii // *Springer Tracts in Modern Physics*. Berlin, 1994. Vol. 129. 181 p.
6. Звездин А. К., Мухин А. А. Магнитоупругие уединенные волны и сверхзвуковая динамика доменных границ // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1992. Т. 102, вып. 2. С. 577–599.
7. Study of the structural and dimensional features of the magnetization reversal in transparent weak ferromagnets / A. P. Kuz'menko, E. A. Zhukov, V. I. Zhukova, Tsz. Li, A. V. Kaminskii // *The Physics of Metals and Metallography*. 2008. Vol. 106, no. 2. P. 164–172.
8. Ким П. Д., Хван Д. Ч. Вынужденные колебания доменной стенки на высоких частотах // *Физика твердого тела*. 1982. Т. 24, вып. 8. С. 2300–2304.
9. Звездин А. К., Попков А. Ф. Распространение спиновых волн в движущейся доменной границе // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 39, вып. 8. С. 348–351.
10. Кузьменко А. П., Жуков Е. А., Ли Ц. Резонансное возбуждение магнитоупругих колебаний в ортоферритах одиночной доменной границей // *Вестник Тихоокеанского государственного университета*. 2005. № 1. С. 9–24.
11. Magneto-elastic resonant phenomena at the motion of the domain wall in weak ferromagnets / A. P. Kuz'menko, E. A. Zhukov, M. B. Dobromyslov, A. V. Kaminsky // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. Vol. 310, no. 2, pt. 2. P. 1610–1612.
12. Жуков Е. А. Возбуждение магнитоупругих волн одиночной доменной границей в пластинах ортоферритов // *Вестник Тихоокеанского государственного университета*. 2007. № 4 (7). С. 61–72.

13. Жуков Е. А., Кузьменко А. П., Щербаков Ю. И. Торможение движущейся доменной границы в слабых ферромагнетиках // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50, вып. 6. С. 1033–1036.
14. Метод генерации, усиления и измерения параметров гиперзвуковых волн в магнитных кристаллах / Е. А. Жуков, В. И. Жукова, А. В. Каминский, В. В. Корчевский, В. И. Римлянд // *Вестник Тихоокеанского государственного университета*. 2012. № 3 (26). С. 17–27.
15. Generation of nanometer wavelength acoustic waves / O. Yu. Komina, M. E. Adamova, E. A. Zhukov, A. P. Kuz'menko, V. I. Zhukova // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8, no. 4. P. 04020.
16. Филиппов А. Ф. Введение в теорию дифференциальных уравнений. Изд. 2-е. М.: КомКнига, 2007. 240 с.
17. Жуков Е. А., Жукова В. И. Расчеты взаимодействия магнитных и продольных акустических волн с участием доменной границы в ортоферритах // *Вестник Тихоокеанского государственного университета*. 2021. № 4 (63). С. 55–64.
18. Механизмы генерации волн Лэмба доменной границей в пластине слабого ферромагнетика / Е. А. Жуков, М. Е. Адамова, В. И. Жукова, А. П. Кузьменко // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021. Т. 11, № 4. С. 123–136.
19. Барьяхтар И. В., Иванов Б. А. Динамическое торможение доменной границы в слабом ферромагнетике: Препринт ИТФ-83-111Р. Киев: ИТФ АН УССР, 1983. 28 с.
20. Туров Е. А., Шавров В. Г. Нарушенная симметрия и магнитоакустические эффекты в ферро- и антиферромагнетиках // *Успехи физической науки*. 1983. Т. 140, вып. 3. С. 429–462.
21. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин, И. Ф. Мирсаев, В. В. Николаев. М.: Физматлит, 2001. 560 с.
22. Жукова В. И., Жуков Е. А., Панасюк С. Р. Взаимодействие магнитных волн с доменной границей в ортоферрите иттрия // *Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XX региональной научной конференции / под ред. А. И. Мазура*. Хабаровск: Тихоокеанский гос. ун-т, 2022. С. 24–27.
23. Двайт Г. Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. М.: Наука, 1978. 224 с.

## References

1. Allwood D. A., Xiong G., Faulkner C. C., Atkinson D., Petit D., Cowburn R. P. Magnetic domain-wall logic. *Science*, 2005, vol. 309, no. 5741, pp. 1688–1692.
2. Parkin S. P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic domain-wall racetrack memory. *Science*, 2008, vol. 320, no. 5873, pp. 190–194.
3. You C. Y. Concept of the field-driven domain wall motion memory. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2009, vol. 321, no. 7, p. 888–890.
4. Zheng X., Wang J., Li G., Lu X., Li W., Wang Y., Chen L., Yin H., Wu J., Xu Y. Paradigm of magnetic domain wall-based in-memory computing. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, vol. 2, no. 8, pp. 2375–2382.
5. Bar'yakhtar V. G., Chetkin M. V., Ivanov B. A., Gadetskii S. N. Dynamics of topological magnetic solitons. Experiment and theory. *Springer Tracts in Modern Physics*. Berlin, 1994, vol. 129. 181 p.
6. Zvezdin A. K., Mukhin A. A. Magnitoupругие uedinennye volny i sverkhzvukovaya dinamika domennykh granits [Magnetoelastic solitary waves and supersonic domain-wall dynamics]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1992, vol. 75, pp. 306–318.
7. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Zhukova V. I., Li Tsz., Kaminskii A. V. Study of the structural and dimensional features of the magnetization reversal in transparent weak ferromagnets. *The Physics of Metals and Metallography*, 2008, vol. 106, no. 2, pp. 164–172.
8. Kim P. D., Khvan D. Ch. Vynuzhdennye kolebaniya domennoi stenki na vysokikh chastotakh [Forced oscillations of the domain wall at high frequencies]. *Fizika tverdogo tela = Solid state Physics*, 1982, vol. 24, is. 8, pp. 2300–2304.

9. Zvezdin A. K., Popkov A. F. Rasprostranenie spinovykh voln v dvizhushcheysya domennoy granitse [Propagation of spin waves in a moving domain boundary] *Pis'ma v ZhETF = Letters in JETP*, 1984, vol. 39, is. 8, pp. 348–351.
10. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Li T. S. Rezonansnoe возбуждение магнитоупругих колебаний в ортоферритах одиночной domennoy granitse [Resonant excitation of magnetoelastic vibrations in orthoferrites by a single domain boundary]. *Vestnik Tikhookeanskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Pacific State University*, 2005, no. 1, pp. 9–24.
11. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Dobromyslov M. B., Kaminsky A. V. Magneto-elastic resonant phenomena at the motion of the domain wall in weak ferromagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 310, no. 2, pt. 2, pp. 1610–1612.
12. Zhukov E. A. Vozbuzhdenie магнитоупругих волн одиночной domennoy granitse v пластинках ортоферритов [Excitation of magnetoelastic waves by a single domain boundary in orthoferrite plates]. *Vestnik Tikhookeanskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Pacific State University*, 2007, no. 4(7), pp. 61–72.
13. Zhukov E. A., Kuz'menko A. P., Shcherbakov Yu. I. Tormozhenie dvizhushcheysya domennoy granitsy v slabykh ferromagnetikakh [Braking of a moving domain boundary in weak ferromagnets]. *Fizika tverdogo tela = Solid state Physics*, 2008, vol. 50, is. 6, pp. 1033–1036.
14. Zhukov E. A., Zhukova V. I., Kaminskiy A. V., Korchevskiy V. V., Rimlyand V. I. Metod generatsii, usileniya, i izmereniya parametrov giperzvukovykh voln v magnitnykh kristallakh [Method of generation, amplification, and measurement of parameters of hypersonic waves in magnetic crystals]. *Vestnik Tikhookeanskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Pacific State University*, 2012, no. 3 (26), pp. 17–27.
15. Komina O. Yu., Adamova M. E., Zhukov E. A., Kuz'menko A. P., Zhukova V. I. Generation of nanometer wavelength acoustic waves. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2016, vol. 8, no. 4, pp. 04020.
16. Filippov A. F. Vvedenie v teoriyu differentsial'nykh uravneniy [Introduction to the theory of differential equations]. 2 ed. Moscow, KomKniga Publ., 2007. 240 p.
17. Zhukov E. A., Zhukova V. I. Raschety vzaimodeystviya magnitnykh i prodol'nykh akusticheskikh voln s uchastiem domennoy granitsy v ортоферритах [Calculations of the interaction of magnetic and longitudinal acoustic waves with the participation of a domain boundary in orthoferrites]. *Vestnik Tikhookeanskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Pacific State University*, 2021, no. 4 (63), pp. 55–64.
18. Zhukov E. A., Adamova M. E., Zhukova V. I., Kuz'menko A. P. Mekhanizmy generatsii voln Lemba domennoy granitse v plastine slabogo ferromagnetika [Mechanisms of Lamb wave generation by a domain boundary in a weak ferromagnetic plate]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologie*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 123–136.
19. Bar'yakhtar I. V., Ivanov B. A. Dinamicheskoe tormozhenie domennoy granitsy v slabom ferromagnetike [Dynamic domain boundary braking in a weak ferromagnet]. Kiev, ITF AN USSR Publ., 1983. 28 p.
20. Turov E. A., Shavrov V. G. Narushennaya simmetriya i magnitoakusticheskie efekty v ferro- i antiferromagnetikakh [Broken symmetry and magnetoacoustic effects in ferro- and antiferromagnets]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physicsc-Uspekhi*, 1983, vol. 140, is. 3, pp. 429–462.
21. Turov E. A., Kolchanov A. V., Men'shenin V. V., Mirsaev I. F., Nikolaev V. V. Simmetriya i fizicheskie svoystva antiferromagnetikov [Symmetry and physical properties of antiferromagnets]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 560 p.
22. Zhukova V. I., Zhukov E. A., Panasyuk S. R. Vzaimodeystvie magnitnykh voln s domennoy granitse v ортоферрите иттрия [Interaction of magnetic waves with a domain boundary in yttrium orthoferrite]. *Fizika: fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, obrazovanie. Materialy XX regional'noy nauchnoy konferentsii* [Physics: fundamental and applied research, education: materials of the XX regional scientific conference]; ed. by A. I. Mazur. Khabarovsk, Pacific St. Univ. Publ., 2022, pp. 24–27.

23. Dvayt G. B. *Tablitsy integralov i drugie matematicheskie formuly* [Tables of integrals and other mathematical formulas]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 224 p.

---

### Информация об авторах / Information about the Authors

**Жуков Евгений Александрович**, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры автоматизации и системотехники, Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: e\_a\_zhukov@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5196-565X

**Evgeny A. Zhukov**, Doctor of Sciences (Physical and Mathematical), Associate Professor, Professor of the Department of Automation and Systems Engineering, Pacific State University, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: e\_a\_zhukov@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5196-565X

**Жукова Валентина Ивановна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры высшей математики, Дальневосточный государственный университет путей сообщения, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: v-i-zhukova@yandex.ru

**Valentina I. Zhukova**, Candidate of Sciences (Physical and Mathematical), Associate Professor of the Department of Higher Mathematics, Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: v-i-zhukova@yandex.ru

**Кузьменко Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

**Aleksander P. Kuzmenko**, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

## Оригинальная статья / Original article

УДК 533.98

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-66-74>

## Наблюдение долгоживущих плазменных образований в тороидальном воздушном вихре при нормальных условиях

А. С. Иванов<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup> Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук  
ул. Ак. Королева, д. 1, г. Пермь 614018, Российская Федерация

✉ e-mail: lesnichiy@icmm.ru

### Резюме

**Цель.** Экспериментально исследовать отличие характерного времени жизни плазменных образований в неподвижном и вращающемся тороидальном объеме воздуха при нормальных окружающих условиях.

**Методы.** Экспериментальное исследование плазмоедов осуществлено методом видеосъемки высокоскоростной камерой с последующей кадровой обработкой записи. Генерация плазмоедов выполнялась методом механического разрыва плазменного шнура сварочной дуги в поле постоянных магнитов. Создание тороидального вращения плазменного образования в воздухе возникает при прохождении его сквозь отверстие в твердом экране. Численная оценка механических сил, действующих на ионы в воздушном вихре, выполнена по порядку величины на основе данных эксперимента.

**Результаты.** Созданы две различные по конструкции лабораторные установки для наблюдения плазменных образований в воздухе при нормальных внешних условиях. Время жизни таких «долгоживущих» плазмоедов в воздухе равно примерно двум миллисекундам, что существенно превышает время жизни плазмоеобразующей сварочной дуги в свободном состоянии при тех же условиях. Увеличение времени жизни плазмоеда рассматривается и объясняется в рамках механических представлений о пространственном разделении тяжелых и легких ионов внутри плазмы под действием сил инерции в результате вращательного движения воздуха. Предложенная механическая модель является заведомо упрощенной и не учитывает диффузионные, рекомбинационные и прочие сопутствующие явления, так как основное и единственное отличие наблюдаемых «долгоживущих» и «обычных» плазмоедов заключается в характере механического движения среды.

**Заключение.** Созданы и описаны две экспериментальные установки, позволяющие получать и наблюдать поведение плазменных образований с характерным временем жизни порядка двух миллисекунд. Результаты наблюдений косвенно подтверждают простую механическую гипотезу о связи времени жизни свободного плазменного образования с вращательным движением газа внутри него.

**Ключевые слова:** плазмоеды; тороидальный вихрь; воздух.

**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. Наблюдение долгоживущих плазменных образований в тороидальном воздушном вихре при нормальных условиях // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 66–74. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-66-74>.

Поступила в редакцию 27.09.2023

Подписана в печать 20.11.2023

Опубликована 25.12.2023

\*\*\*

# Observation of Long-Lived Plasma Formations in a Toroidal air Vortex under Normal Conditions

Aleksey S. Ivanov<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup> Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences  
1 Koroleva Str., Perm 614018, Russian Federation

✉ e-mail: lesnichiy@icmm.ru

## Abstract

**Purpose.** Experimentally investigate the difference between the characteristic lifetime of plasma formations in a stationary and rotating toroidal air volume under normal ambient conditions.

**Methods.** Experimental study of plasmoids was carried out by videotaping with a high-speed camera with subsequent frame-by-frame processing of the recording. Generation of plasmoids was performed by mechanical rupture of the plasma cord of the welding arc in the field of permanent magnets. The creation of toroidal rotation of the plasma formation in air occurs when it passes through a hole in a solid screen. Numerical estimation of mechanical forces acting on ions in the air vortex is performed by order of magnitude using experimental data.

**Results.** Two different in design laboratory installations for observation of plasma formations in air under normal external conditions have been created. The lifetime of such "long-lived" plasmoids in air is equal to about two milliseconds, which significantly exceeds the lifetime of a plasma-forming welding arc in the free state under the same conditions. The increase in plasmoid lifetime is considered and explained within the framework of mechanical ideas about spatial separation of heavy and light ions inside the plasma under the action of inertia forces as a result of rotational motion of air. The proposed mechanical model of the phenomenon is obviously simplified and does not take into account diffusion, recombination and other related phenomena, since the main and only difference between the observed "long-lived" and "ordinary" plasmoids lies in the nature of the mechanical motion of the medium.

**Conclusion:** Two experimental setups allowing to generate and observe the behavior of plasma formations with a characteristic lifetime of the order of two milliseconds are created and described. The results of observations indirectly confirm a simple mechanical hypothesis about the connection between the lifetime of a free plasma formation and the rotational motion of the gas inside it.

**Keywords:** plasmoids; toroidal vortex; air.

**Financing:** 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. Observation of Long-Lived Plasma Formations in a Toroidal Air Vortex under Normal Conditions. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 66–74. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-66-74>

Received 27.09.2023

Accepted 20.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

Экспериментальное изучение плазмидов осложнено их малым временем жизни и спецификой экспериментальной аппаратуры. Известно несколько способов их получения в лабораторных условиях. Первый способ заключается в испарении металлов электрическим током (взрыв проволоки) [1–3], что применяется в ряде

прикладных задач: при синтезе нанодисперсного металлического порошка [4]; моделировании взрывных волн в газах и жидкостях [5]; в конструкциях пиропатронов и пироболтов [1]. Этот метод также применялся для исследования шаровой молнии [6; 7], однако такая плазма содержит ионы испаренного металла и лишь отдаленно напоминает природное явление по экспериментально измеренному спек-

тру излучения [8]. При этом взрыв проводочки [1] обязывает использовать специально подготовленные помещения и средства защиты. Второй способ использовался при проверке гипотезы о поддержании горения плазмы (восполнение числа рекомбинирующих ионов) за счет подводимого к ней коротковолнового радиоизлучения [9]. Третий способ заключается в получении плазмоедов электрическим разрядом в газах [10; 11]. По мнению авторов [10], длительное время жизни плазмоедов (порядка 0,5 с) можно обеспечить за счет гидратации ионов.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование характерного времени жизни плазменных образований в неподвижном и вращающемся тороидальном объёме воздуха при нормальных окружающих условиях. Идея исследования состояла в том, что положительно и отрицательно заряженные ионы плазмы значительно отличаются по массе и подвижности, поэтому вращательное движение плазмоеда должно приводить к неоднородному пространственному распределению ионов, а следовательно, к увеличению времени их рекомбинации. Из этого качественного рассуждения следует прогноз, что у плазмоеда с внутренним вращением время жизни должно быть больше, чем у неподвижного. Качественный анализ известных экспериментальных работ позволяет интерпретировать их результаты в пользу этого предположения. Так, в [7] сравнивается взрыв проводочки, свернутой в спираль, образующей поверхность тора, со взрывом «пробной» несвернутой проводочки. Плазмоед, получаемый из свернутой проводочки, в момент взрыва приобретает сильное внутреннее вращение, и время его жизни существенно превышает время жизни пробного плазмоеда без вращения. С другой стороны, в [12] описаны долгоживущие гидратированные плазмоеды, ионы которых связаны с молекулами водяного пара. По

оценкам [13], кластеры из молекул воды замедляют рекомбинацию ионов: с каждым ионом оказывается связанной некоторая присоединенная масса нескольких молекул воды. Эти рассуждения тоже косвенно подтверждают сделанное предположение.

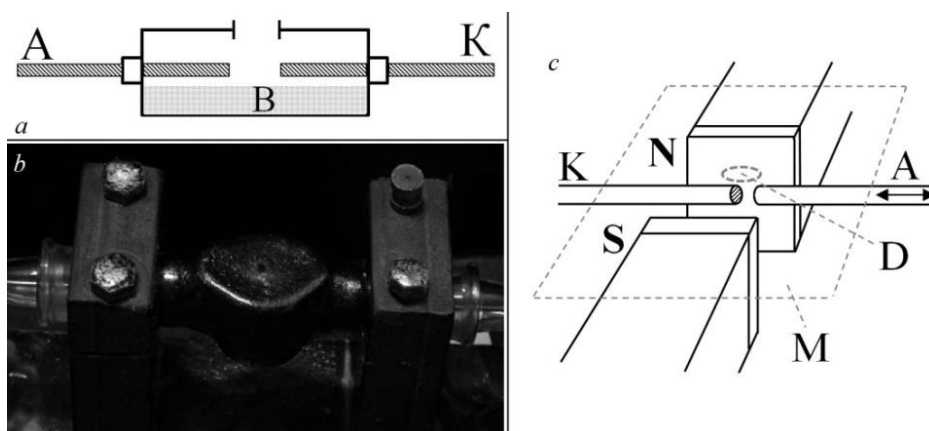
## Материалы и методы

Лабораторные исследования выполнены на двух установках. В первой установке свободные плазмоеды создавались искровым разрядом внутри стеклянной кюветы с отверстием в крышке (рис. 1, а, b). Диаметр кюветы 20 мм, её высота 17 мм, а диаметр отверстия 1,5 мм. Через боковые стенки кюветы вводились медные электроды А, К диаметром 1 мм, снаружи вводы изолировались шеллаком [14]. Межэлектродное расстояние подбиралось опытным путем и составляло примерно 0,8 мм. К электродам подключался генератор Кокрофта – Уолтона номиналом 1,3 кВ. Электрический заряд, протекавший по искровому промежутку, не превышал 6,5 мКл. Кювета заполнялась дистиллированной водой ниже уровня электродов. Подогрев камеры снизу пламенем спиртовки приводил к кипению воды и искровому разряду в межэлектродном пространстве. Часть ионизированного воздуха выбрасывалась наружу в виде плазмоеда аналогично тому, как появляется дымовое кольцо в известном демонстрационном опыте о распространении одиночных воздушных вихрей [15, с. 252]. Наблюдение искрового разряда и тороидального плазмоеда, вылетающего из отверстия камеры, проводилось с помощью видеокамеры.

Во второй установке источником плазмы была электрическая дуга, зажжённая между стальными электродами А и К диаметром 3 мм (рис. 1, с). Для получения свободных плазмоедов производился отрыв части плазменного шнура силой Ампера, действующей со

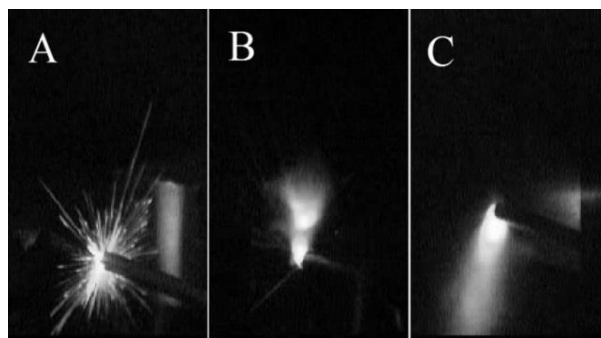
стороны постоянного магнита NS. Ориентация магнитного поля и направление тока в электродах выбирались так, чтобы после отрыва от плазменного шнура плазмоид двигался по направлению к круглому отверстию D в металлическом экране M. При прохождении плазмоида сквозь отверстие в нем создавалось тороидальное вращение. Экран был изготовлен из алюминиевого листа толщиной 1 мм, диаметр отверстия (2 мм) подбирался опытным путем. На рисунке 2 даны кадры плазменной дуги в

установке без экрана, снятые на низкоскоростную камеру YCH 03 High resolution (25 кадров в секунду). На рисунке 2, А показан момент поджигания электрической дуги при соприкосновении электродов. При разведении электродов плазменный шнур, по которому протекает электрический ток, отклоняется силой Ампера в направлении векторного произведения элемента тока на индукцию магнитного поля (рис. 2, В). Смена полярности приводит к изменению направления силы Ампера (рис. 2, С).



**Рис. 1.** Схематичное изображение (а) и внешний вид (b) кюветы первой установки с электродами А, К и слоем воды В. Вторая установка (с) с неподвижным и подвижным электродами К и А соответственно в поле постоянных магнитов NS (пунктиром обозначен экран М с отверстием D)

**Fig. 1.** Schematic representation (a) and view (b) of the cuvette of the first setup with electrodes A, K and water layer B. Second setup (c) with fixed and mobile electrodes K and A, respectively, in the field of permanent magnets NS (The dotted line indicates a screen M with a hole D)



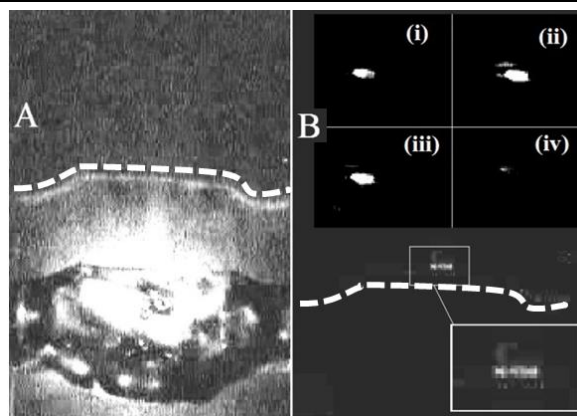
**Рис. 2.** Плазменный шнур в зазоре постоянного магнита: А – поджиг электрической дуги; В, С – сила Ампера отклоняет плазмоид вверх и вниз при смене полюсов магнита или направления сварочного тока

**Fig. 2.** Plasma cord in the gap of a permanent magnet: A – ignition of electric arc; B, C - Ampere force deflects the plasmoid up and down when changing magnet poles or welding current direction

В качестве источника тока  $I$  использовался сварочный аппарат инверторного типа Fubag IN-130, ток  $I$  поддерживался около 70 А. Увеличение  $I$  вызывало сварку электродов, а снижение  $I$  уменьшало силу Ампера и характерный диаметр получающихся плазмоедов. Контакт электродов для розжига плазменного шнура осуществлялся вручную, а их разъединение выполнялось электроприводом (50 Вт). Магнитное поле создавалось SmCo-магнитами, соединёнными в магнитную цепь ярмом из магнитомягкой стали. Индукция поля в воздушном зазоре измерялась прибором РШ1-10 и по порядку величины равнялась 0,2 Тл. Видеосъёмка осуществлялась несколькими камерами, в том числе Fujifilm Finerix HS10 со скоростью 1000 кадров в секунду с разрешением 224x64 пикселя.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 показаны кадры, снятые на первой установке, где запечатлён момент электрического пробоя (видна кипящая вода) и появление плазмоеда, поднявшегося над кюветой примерно на 0,5 мм. Для определения формы плазмоедов съёмка велась сверху и сбоку (рис. 3, i-iv). Плазмоеды имели форму диска, однако их малый размер, низкая разрешающая способность камеры и засветка кадра в момент искрового пробоя не позволили определить форму точнее. Отметим, что плазмоед продолжал светиться и после того, как в кювете вспышка уже погасла, т. е. его время жизни больше, чем длительность породившей его искры. Возможности первой установки ограничивались яркостью плазмоедов: ускорение съёмки уменьшает экспозицию кадров и слабое свечение не регистрируется, а применение светочувствительных камер [16] невозможно из-за засветки матрицы исходной искрой.



**Рис. 3.** Искра в кювете (А) создаёт плазмоед (В, снизу). Штриховая линия дублирует верхний контур кюветы с отверстием. Фото нескольких плазмоедов (i), (ii), (iii), (iv) при ракурсе съёмки, как на рисунке 1, b

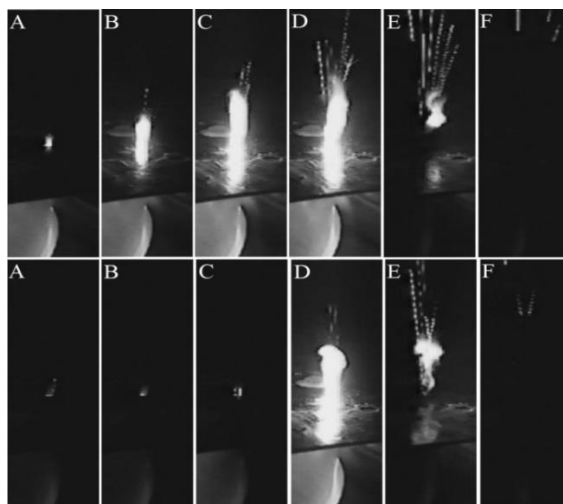
**Fig. 3.** Spark in the cuvette (A) generates plasmoid (B). The dashed line duplicates the top contour of the cuvette with the hole. Images of different plasmoids (i), (ii), (iii), (iv). Camera was placed as in case of Figure 1, b

Опыты на второй установке представлены на рисунке 4. На кадрах (А) верхней и (А, В, С) нижней раскадровки видно отверстие, освещенное разрядом под экраном. На кадрах (В, С, D) верхней и (D) нижней раскадровок видна плазма, проходящая через отверстие экрана. На кадрах (Е) наблюдается оторвавшийся плазмоед. Кадры (F) позволяют определить время жизни плазмоеда ( $< 2$  мс), что следует из скорости видеосъёмки. Формирование плазмоеда показано на рисунках 4, 5: плазма, прошедшая через отверстие экрана, расширяется и тормозится (рис. 4, D, E).

Это формирует квазисферический плазмоед с тороидальным вращением. Отметим, что плазмоеды с внутренним вращением существуют и дольше плазменного шнура, породившего их, и дольше всей остальной невращающейся окружающей плазмы. Это видно на рисунке 4: под экраном, где зажигается дуга (рис. 4, D) виден яркий свет, а на рисунке 4, E его нет, т. к. ионы плазмы

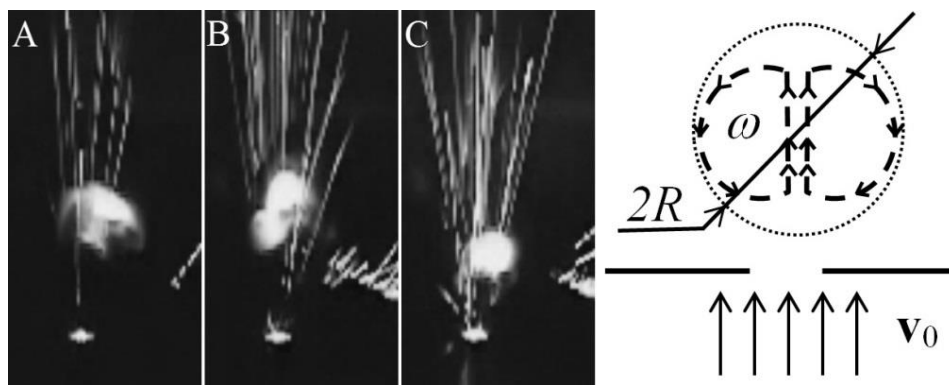
успели рекомбинировать, в то время как плазмоид продолжает излучать свет. Плазма без вращательного движения выгорает быстрее, что подтверждает рисунок 5, А: рекомбинация ионов замедлена в наружном слое, где тяжёлые и

лёгкие ионы максимально отличаются по концентрации из-за центробежной силы. Так, сферический слой плазмоида (рис. 5, А) продолжает светиться даже тогда, когда его внутренний объём уже погас.



**Рис. 4.** Свободные плазмоиды, образованные из плазменного шнура, прошедшие через отверстие в экране (два опыта)

**Fig. 4.** Free plasmoids formed from the plasma cord that passed through the hole in the screen (two cases)



**Рис. 5.** Фото трёх (А, В, С) квазисферических плазмоидов (справа – схема образования плазмоида с тороидальным вращением)

**Fig. 5.** Images of three (А, В, С) quasi-spherical plasmoids (on the right there is a formation scheme for a plasmoid with toroidal rotation)

Качественно опишем наблюдения в рамках простой механической модели вращающегося плазмоида (см. рис. 5, справа) с тем уточнением, что эта модель не учитывает важнейшие диффузионные, рекомбинационные и прочие сопутствующие явления. Выбор модели аргументируется тем, что единственным

отличием наблюдаемых «долгоживущих» и «обычных» плазмоидов является характер их механического движения, тогда как остальные процессы в них остаются одинаковыми. Для численной оценки воспользуемся известными параметрами плазмы искрового разряда в газах при нормальных условиях [17; 18]:

относительная магнитная проницаемость порядка 1, радиус Дебая  $R_d$  порядка 0,1 мм, числовая плотность  $n_e$  ионов порядка  $10^{16} \text{ м}^{-3}$ . Столь малая концентрация (в сравнении со значением  $10^{24}$  для молекул воздуха при н.у.) позволяет рассматривать плазмоиды как воздушные вихри с небольшой примесью рекомбинирующих ионов. Газовые вихри в форме тора образуются благодаря торможению газа на краях отверстия экрана – периферийная часть струи замедляется относительно ее центральной части. Эта модель совпадает с современными представлениями о наличии тороидных течений газа и плазмы в свободных плазмоидах [19; 20]. Вращение газа приводит к центрифугированию ионов и формированию у них неоднородного радиального распределения. Так как массы ионов отличаются на несколько порядков, их пространственное перераспределение по концентрации становится неодинаковым, что замедляет рекомбинацию и увеличивает время жизни плазмоида.

Для оценки предположим, что плазма до экрана двигалась поступательно и равномерно со скоростью  $v_0$ , а после прохождения экрана замедлилась и начала вращаться с угловой скоростью  $w$  (см. рис. 5, справа). После экрана плазмоид имеет форму тора с внешним диаметром  $2R$  и угловой скоростью вращения  $w = v_0/R$ . Сопоставляя кадры С, D на рисунке 4, оценим скорость: 25 м/с. Аналогично, сравнивая следующую пару кадров D, E, отметим резкое замедление плазмоида до

скорости порядка 3 м/с, что оправдывает сказанные предположения. По кадрам оценивается радиус плазмоида  $R = 10 \text{ мм}$ , тогда  $w$  имеет порядок  $10^4 \text{ рад/с}$ . Быстрое вращение плазмоида позволяет говорить о конкуренции между центробежной силой и силой электрического притяжения между электроном и однократно ионизированным ионом плазмы. Оценим отношение центробежной  $F_r$  и кулоновской  $F_c$  сил для тяжелого иона ( $F_c$  вычислена для электрона и иона на расстоянии  $R_d$ ):

$$\frac{F_r}{F_c} = \frac{2\pi\epsilon_0 m_i w^2 R_d^2 R}{q_e^2} \approx 0,5, \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $m_i$ ,  $q_e$  – масса иона (для оценки взята масса молекулы азота) и заряд электрона соответственно. Значит, сила инерции имеет тот же порядок величины, что и сила электростатического притяжения, что подкрепляет основную гипотезу.

## Выводы

Созданы и описаны два вида лабораторных установок, позволяющих получать свободные плазмоиды со временем жизни порядка 2 мс (определено по раскадровке скоростной видеосъемки). Результаты наблюдений и простая числовая оценка (1) подтверждают гипотезу о связи времени жизни свободного плазмоида с вращательным движением газа внутри него.

## Список литературы

1. Чейс У. Г. Взрывающиеся проволочки // Успехи физических наук. 1965. Т. 85, вып. 2. С. 381–386.
2. Ткаченко С. И. Моделирование ранней стадии электрического взрыва проводника // Журнал технической физики. 2000. Т. 70, № 7. С. 138–140.
3. Демидов, В. А., Скоков В. И. О границах бесплазменного режима электровзрыва фольги // Прикладная механика и техническая физика. 2000. Т. 41, № 1. С. 14–20.

4. Баранов М. И. Получение дисперсных материалов с микронными, субмикронными и наноструктурными частицами вещества при электрическом взрыве тонких металлических проводников // *Электротехника и электромеханика*. 2012. № 4. С. 45–49.
5. Underwater electrical wire explosion and its applications / Y. E. Krasik, A. Grinenko, A. Sayapin [et al.] // *Transactions on plasma science*. 2008. Vol. 36, no. 2. P. 423–434.
6. Власов А. Н. О возможности формирования тороидального токового слоя при искровом разряде // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1990. Т. 97. С. 468–475.
7. Власов А. Н. Мощный импульсный индукционный разряд с плотной плазмой внутри индуктивного накопителя энергии // *Вестник Рязанского радиотехнического университета*. 2007. № 21. С. 73–81.
8. Cen J., Ping Y., Simin X. Observation of the optical and spectral characteristics of ball lightning // *Physical Review Letters*. 2014. Vol. 112, is. 3. Art. no. 035001-5.
9. Корум К., Корум Дж. Эксперименты по созданию шаровой молнии при помощи высококачественного разряда и электрохимические фрактальные кластеры // *Успехи физических наук*. 1990. Т. 160, вып. 4. С. 47–58.
10. Егоров А. И., Степанов С. И., Шабанов Г. Д. Демонстрация шаровой молнии в лаборатории // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174, вып. 1. С. 107–109.
11. Капица П. Л. О природе шаровой молнии // *Доклады АН СССР*. 1955. Т. 101, № 2. С. 245–248.
12. Ohtsuki Y., Ofuruton H. Plasma fireballs formed by microwave interference in air // *Nature*. 1991. Vol. 350. P. 139–141.
13. Шевкунов С. Рассеяние радиоволн сантиметрового диапазона в ионизированном радиоактивным излучением газе. Формирование кластерной плазмы // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2001. Т. 119, вып. 3. С. 485–508.
14. Стронг Д. Техника физического эксперимента. Л.: Лениздат, 1948. 662 с.
15. Фенман, Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 7. Физика сплошных сред. М.: Мир, 1977. 267 с.
16. Экспериментальное исследование импульсного коронного разряда в воздухе / Ю. К. Стишков, А. В. Самусенко, А. С. Субботский, А. Н. Ковалев // *Журнал технической физики*. 2010. Т. 80, вып. 11. С. 21–28.
17. Blandford R., Thorne K. Applications of classical physics. Pasadena: California Institute of Technology, 2005. 336 p.
18. Гинзбург В. Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1967. 683 с.
19. Toward a theory of ball lightning occurring in houses and aircraft / J. J. Lowke, W. Heil, E. Tam, A. B. Murphy // *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*. 2021. Vol. 214. Art. no. 105532.
20. Spatio-temporal structure and emission of a large plasmoid in atmosphere / R. Friedl, U. Fantz, I. Pilottek [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021. Vol. 54. Art. no. 095205.

## References

1. Chase W. G. Exploding wires. *Physics Today*, 1964, vol. 17, no. 8, pp. 19–24.
2. Tkachenko S. I. Modelirovanie rannei stadii elektricheskogo vzryva provodnika [Modeling of the early stage of electrical explosion of a conductor]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of Technical Physics*, 2000, vol. 70, no. 7, pp. 138–140.
3. Demidov V. A., Skokov V. I. Boundaries of the plasma-free regime of electroexplosion of a foil. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2000, vol. 41, pp. 10–16.
4. Baranov M. I. Poluchenie dispersnykh materialov s mikronnymi, submikronnymi i nanostруктурными chastitsami veshchestva pri elektricheskome vzryve tonkikh metallicheskiх provodnikov [Preparation of disperse materials with micron, submicron and nanostructured particles of matter at electric explosion of thin metal conductors]. *Elektrotehnika i elektromekhanika = Electrical Engineering and Electromechanics*, 2012, no. 4, pp. 45–49.
5. Krasik Y., Grinenko E. A., Sayapin A., eds. Underwater Electrical wire explosion and its applications. *Transactions on plasma science*, 2008, vol. 36, no. 2, pp. 423–434.

6. Vlasov A. N. O vozmozhnosti formirovaniya toroidal'nogo tokovogo sloya pri iskrovom razryade [Possible formation of a toroidal current layer during a spark discharge]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki* = *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1990, vol. 70, no. 2, pp. 259–262.
7. Vlasov A. N. Moshchnyi impul'snyi induktsionnyi razryad s plotnoi plazmoi vnutri induktivnogo nakopitelya energii [Powerful pulse induction discharge with a dense plasma inside the inductive energy accumulator]. *Vestnik Ryazanskogo radiotekhnicheskogo universiteta* = *Bulletin of Ryazan Radio Engineering University*, 2007, no. 21. pp. 73–81.
8. Cen J., Ping Y., Simin X. Observation of the optical and spectral characteristics of ball lightning. *Physical Review Letters*, 2014, vol. 112, is. 3, art. no. 035001-5.
9. Corum K., Corum J. Eksperimenty po sozdaniyu sharovoi molnii pri pomoshchi vysokochastotnogo razryada i elektrokhimicheskie fraktal'nye klasteri [Experiments on creation of ball lightning by means of high-frequency discharge and electrochemical fractal clusters]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* = *Physicsc-Uspekhi*, 1990, vol. 160, 4, pp. 47–58.
10. Egorov A. I., Stepanov S. I., Shabanov G. D. Laboratory demonstration of ball lightning. *Physicsc-Uspekhi*, 2004, vol. 47, pp. 99–101.
11. Kapitza P. L. On the nature of ball lightning. Experiment, theory, practice. *Boston Studies in the Philosophy of Science*, 1980, vol. 46, pp. 47–52.
12. Ohtsuki Y., Ofuruton H. Plasma fireballs formed by microwave interference in air. *Nature*, 1991, Vol. 350, pp. 139–141.
13. Shevkunov S. V. Scattering of centimeter radiowaves in a gas ionized by radioactive radiation: Cluster plasma formation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2001, vol. 92, pp. 420–440.
14. Strong J. Procedures in experimental physics. New-York, Prentice Hall, 1938. 642 p.
15. Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M. Feynman lectures on physics. Pasadena, California Institute of Technology Publ., 1963, vol. 3. 350 p.
16. Stishkov Y. K., Samusenko A. V., Subbotskii A. S., eds. Experimental study of pulsed corona discharge in air. *Technical Physics*, 2010, vol. 55, pp. 1569–1576.
17. Blandford, R., Thorne K. Applications of classical physics. Pasadena: California Institute of Technology Publ., 2005. 336 p.
18. Ginzburg V. L. Rasprostraneniye elektromagnitnykh voln v plazme [Propagation of electromagnetic waves in plasma]. 2<sup>th</sup> ed. Moscow, Nauka Publ., 1967. 683 p.
19. Lowke J. J., Heil W., Tam E., Murphy A. B. Toward a theory of ball lightning occurring in houses and aircraft. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 2021, vol. 214, art. no. 105532.
20. Friedl R., Fantz U., Pilottek I., eds. Spatio-temporal structure and emission of a large plasmoid in atmosphere. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, vol. 54, art. no. 095205.

### 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 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**, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Head of the laboratory "Dynamics of dispersed systems", Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation,  
e-mail: lesnichiy@icmm.ru,  
ORCID: 0000-0003-1743-3526

Оригинальная статья / Original article

УДК 53.098:539.372:539.214

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-75-87>



## Модель магнитоактивного эластомера со структурным параметром

О. В. Столбов<sup>1✉</sup>, Ю. Л. Райхер<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук ул. Академика Королева, д. 1, г. Пермь 614018, Российская Федерация

✉ e-mail: sov@icmm.ru

### Резюме

**Цель.** Поиск простого и физически разумного способа описания базовых свойств магнитоактивного эластомера под действием приложенного магнитного поля и/или механической нагрузки.

**Методы.** Предложен феноменологический подход, в рамках которого агрегирование феррочастиц в магнитоактивном эластомере трактуется как появление некоторого параметра порядка, физический смысл которого близок, но не сводится полностью к количеству частиц наполнителя, объединившихся в агрегаты, отнесённому к общему числу частиц. Соответствующий функциональный вклад в свободную энергию системы записан в форме, схожей с разложением Ландау – де Жена, как оно используется в теории фазовых переходов. В зависимости от присутствия кубической степени параметра порядка в этом разложении структурный переход в магнитоактивном эластомере может развиваться по сценариям как I, так и II рода.

**Результаты.** В модельном одномерном расчёте показано, что зависимости главных характеристик композиции – намагниченности и деформации – от приложенного магнитного поля и механической нагрузки можно единым образом описать через изменение параметра порядка. Рассмотренная модельная среда проявляет важную особенность: в присутствии внешнего поля она реагирует на приложенную механическую нагрузку квазипластически. Однако, как только поле выключается, система выходит из пластического состояния и восстанавливает исходную упругость.

**Заключение.** Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными прямого численного моделирования мезоскопического варианта рассматриваемой задачи. В качественном отношении выявленные особенности реологического поведения рассмотренной системы находятся в близком соответствии с результатами экспериментов по механическому нагружению магнитоактивных эластомеров на силиконовой основе, наполненных порошком карбонильного железа, частицы которого имеют микронный размер.

**Ключевые слова:** магнитоактивный эластомер; магнитодеформационный эффект; агрегирование феррочастиц; магнитоиндуцированная пластичность; параметр порядка.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А20-120020690030-5.

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

**Для цитирования:** Столбов О. В., Райхер Ю. Л. Модель магнитоактивного эластомера со структурным параметром // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 75–87. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-75-87>.

Поступила в редакцию 23.09.2023

Подписана в печать 25.10.2023

Опубликована 25.12.2023

# Model of a Magnetoactive Elastomer with Structure Parameter

Oleg V. Stolbov<sup>1</sup>✉, Yuriy L. Raikher<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science  
1 Akademika Koroleva Str., Perm 614018, Russian Federation

✉ e-mail: sov@icmm.ru

## Abstract

**Purpose.** To propose a simple and physically reasonable way to describe basic properties of magnetoactive elastomers under the action of magnetic field and/or mechanical loading.

**Methods.** A phenomenological approach is developed, in the framework of which the aggregation of ferroparticles in a magnetoactive elastomer is interpreted as the appearance of an order parameter whose physical meaning resembles, although does not coincide entirely with, the number of the particles dwelling in aggregates normalized by the total number of the particles. The corresponding functional contribution to the free energy of the system is constructed in the form similar to that of the Landau-de Gennes expansion, as it is used in the theory of phase transitions. Depending on the presence of the cubic term in this expansion, the transition may develop along the scenarios of either I or II order.

**Results.** In a model 1D calculation it is shown that the dependences of the main characteristics of the composite, viz. magnetization and deformation, on the applied field and mechanical load, might be in a unified manner described as being entailed by the evolution of the above-introduced order parameter. A specific feature manifested by the model system is its ability to display quasi-plastic response that exists as long as the external field is on, and to get back to elastic behavior as soon as the field is switched off.

**Conclusions.** The results obtained are found to be in good agreement with the data obtained from the direct numerical modelling of the mesoscopic variant of the considered problem. In qualitative aspect, the discovered specific features of the rheological behavior closely resemble the results of experimental studies on mechanical loading of magnetoactive composites consisting of a silicone rubber filled with micron-size particles of carbonyl iron.

**Keywords:** magnetoactive elastomer; magnetodeformational effect; aggregation of ferroparticles; field-induced plasticity; order parameter.

**Funding:** The work was carried out within the framework of the state-budget financed theme No. AAAA-A20-120020690030-5.

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

**For citation:** Stolbov O. V., Raikher Yu. L. Model of a Magnetoactive Elastomer with Structure Parameter. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 75–87. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-75-87>

Received 23.09.2023

Accepted 25.10.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – мягкие полимерные матрицы, наполненные микронного размера частицами ферромагнетика – материала, легко деформирующегося под действием внешних магнитных полей и/или приложенных механических нагрузок. Это сочетание свойств определяет высокий прикладной интерес к ним [1–4]: от антисейсмической защиты сооружений [5] до смарт-акустики [6] и

дистанционно управляемых манипуляторов [7; 8].

Как правило, под действием внешних воздействий МАЭ проявляют обратимое деформационное поведение. Однако в определённых условиях высококонцентрированные системы, помещённые в достаточно сильное поле, полностью изменяют своё поведение и переходят в состояние, где по своим свойствам становятся

подобными пластилину, а именно сохраняют любую приданную форму [9]. Как только магнитное поле выключается, материал восстанавливает свою упругость и тем самым форму. Эффект магнитоиндуцированной пластичности (магнитной памяти формы) легко наблюдаем [9], но при этом труден для теоретического описания. Его происхождение обсуждалось в ряде теоретических работ [11–16], но ни в одной из попыток не удалось описать единым образом два очевидно связанных проявления эффекта: гистерезис зависимости деформации от напряжения и гистерезис зависимости намагниченности от приложенного поля.

Рассматривая совместно экспериментальные наблюдения и результаты мезоскопического моделирования, ниже мы предлагаем феноменологический подход в духе разложения Ландау – де Жена, т. е. рассматриваем изменения внутренней структуры МАЭ в терминах теории фазовых переходов. Хотя представленная модель не содержит описания эффектов запаздывания – для полимерных композитов они, конечно, важны – полученные результаты хорошо согласуются с данными численного моделирования и качественно – с экспериментом.

## Материалы и методы

### Энергия МАЭ, способного к структурообразованию

Модель МАЭ, способного к структурообразованию, строится в континуальном приближении. За основные термодинамические переменные принимаются: намагниченность  $M$ , относительная деформация  $\epsilon$  и структурный параметр  $S$ , который в некотором интегральном смысле отражает все изменения внутренней (мезоскопической) структуры композита. В предположении, что главные изменения внутренних свойств определяются агрегированием частиц наполнителя, структур-

ный параметр нормируется таким образом, что в композите, где агрегатов нет,  $S = 0$ , а в ситуации, где все частицы находятся в агрегатах, его значение максимально:  $S = 1$ . Ввиду того, что под действием приложенного поля частицы имеют тенденцию объединяться в агрегаты, имеющие вытянутую вдоль поля форму, в определение  $S$  следовало бы включать и меру их анизотричности. В настоящей 1D-модели, использующей скалярный параметр порядка, этот геометрический фактор в явном виде не учитывается, это будет сделано в дальнейшем при обобщении предлагаемого подхода.

Для зависимости намагниченности  $M$  неструктурированного МАЭ от магнитного поля  $H$ , действующего внутри материала, принимается закон Фрелиха – Кеннелли [17]. В скалярном виде он принимает форму

$$M(H) = \frac{\chi_0 H M_s}{M_s + \chi_0 H},$$

или

$$H(M) = \frac{H M M_s}{\chi_0 (M_s - M)}, \quad (1)$$

где  $\chi_0$  – начальная магнитная восприимчивость, а  $M_s$  – намагниченность насыщения.

В качестве термодинамического потенциала задачи берётся функция  $U = \hat{U} - MH$ , где  $\hat{U}$  – плотность внутренней энергии. Независимой переменной для функции  $U$  является намагниченность, так что магнитная часть этого термодинамического потенциала после подстановки (1) принимает вид

$$\begin{aligned} U_{\text{magn}} &= \int_0^M H(M) dM = \\ &= \frac{M_s}{\chi_0} \left[ M_s \ln \frac{M_s}{(M_s - M)} - M \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Наряду с магнитным полем внешним контролирующим параметром задачи является также и механическая нагрузка  $\sigma$ . Для простоты создаваемую ею объёмную плотность упругой энергии МАЭ будем описывать законом Гука

$$U_{el} = \sigma^2 / 2E_0, \quad (3)$$

где  $E_0$  – «затравочный» модуль Юнга композита в целом, что в предположении о несжимаемости материала определяет и его «затравочный» модуль сдвига  $G_0 = E_0/3$ . Последнюю величину удобно использовать для обезразмеривания определяющих соотношений. Обозначая  $\tilde{\sigma} = \sigma/G_0$  и  $(\tilde{M}, \tilde{M}_s) = (M, M_s)/\sqrt{G_0}$ , из (2) и (3) получаем

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{\text{magn}} &= \frac{\tilde{M}_s}{\chi_0} \left[ \tilde{M}_s \ln \frac{\tilde{M}_s}{(\tilde{M}_s - \tilde{M})} - \tilde{M} \right], \\ \tilde{U}_{el} &= \frac{\sigma^2 G_0}{2E_0 G_0} = \frac{1}{6} \tilde{\sigma}^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Как указано выше, качественный смысл структурного параметра  $S$  – это доля частиц в единице объёма МАЭ, которые входят в состав кластеров, т. е. имеют в непосредственной близости от себя не менее одного соседа. Предполагая: (1) что структурный параметр изменяется под влиянием внешних воздействий и (2) что эти изменения могут происходить резко – по типу ориентационного фазового перехода – вклад, вносимый структурированием в энергию композита, будем описывать разложением

$$\begin{aligned} U_{\text{str}} &= \frac{1}{2} A_2 (M^2 - M_c^2) S^2 + \frac{1}{3} A_3 S^3 + \\ &+ \frac{1}{4} \frac{A_4 S^4}{1 - S^4} - \frac{1}{2} \alpha S M^2 - \\ &- \frac{1}{2} \beta (1 + \gamma M^2) S^2 \sigma^2, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $A_2, A_3, A_4, \alpha, \beta$  – материальные константы, три из которых  $A_2, \alpha, \gamma$  безразмерны. Форма слагаемого  $\propto S^4$  выбрана таким образом, чтобы за счёт коэффици-

ента  $A_4$  состоянию полной упорядоченности можно было приписать значение  $S = 1$ .

Отметим, что нелинейное соотношение (5) лишь по форме напоминает одномерный вариант разложения Ландау – де Жена теории жидких кристаллов [18; 19]. Действительно, в (5) возможность перехода в состояние  $S \neq 1$  – при этом параметр порядка не имеет прямого смысла как мера ориентации – определяется не температурой (как в оригинальной теории), а достигнутым уровнем намагниченности. Ниже показано, что именно такая форма  $U_{\text{str}}$  отвечает наблюдаемому поведению МАЭ. Как обычно, наличие слагаемого  $\propto S^3$  в (5) сообщает системе возможность менять состояние по сценарию фазового перехода I рода; однако в разделе 4 для начала рассмотрен более простой случай перехода II рода ( $A_3 = 0$ ). Этот пример важен, поскольку, судя по результатам экспериментов, переходы в МАЭ хотя и относятся к типу переходов I рода, но очень близки к II роду.

Суммирование соотношений (2), (3) и (5) даёт плотности полной энергии МАЭ, для безразмерной формы которой имеем

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= \tilde{U}_{\text{magn}} + \tilde{U}_{el} + \frac{1}{2} A_2 (\tilde{M}^2 - \tilde{M}_c^2) S^2 + \\ &+ \frac{1}{3} \tilde{A}_3 S^3 + \frac{1}{4} \frac{\tilde{A}_4 S^4}{1 - S^4} - \\ &- \frac{1}{2} \alpha S \tilde{M}^2 - \frac{1}{2} \tilde{\beta} S^2 \tilde{\sigma}^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Напомним, что модуль  $G_0$ , который играет здесь роль масштабного коэффициента, следует понимать как характеристику материала в состоянии с  $S = 0$ . Отметим также, что коэффициент  $\gamma$  положен равным нулю, т. к. он важен только для случаев спонтанно намагниченного МАЭ, который здесь не рассматривается.

Подчеркнём, что в разложении (5) намагниченность  $M$  не является параметром порядка, поскольку она отлична от нуля при любом значении поля, однако из-за её связи со структурным параметром

ход зависимости  $M(H)$  изменяется в режиме  $S \neq 0$  по сравнению с (1). Материальная константа  $M_c$  – это пороговое значение, по достижении которого происходит резкое изменение структурного параметра. Запись выражения (5) с использованием  $M_c$  позволяет придать функции  $U_{str}$  компактный вид, удобный для получения уравнений равновесия. С другой стороны, величина  $M_c$  не поддаётся непосредственному измерению, её можно найти только косвенно из обработки экспериментальных данных. Более ясный физический смысл имела бы величина  $H_c$ , понимаемая как характерное значение магнитного поля, выше которого в данном МАЭ начинается интенсивная кластеризация частиц. Фактически, именно значение  $H_c$  будет прямым результатом измерения, фиксируемым как точка разрыва производных  $\tilde{S}(\tilde{H})$  (рис. 1, а) и  $d\tilde{M}/d\tilde{H}$  (рис. 1, б). Тогда величину  $M_c$  можно найти, сопоставляя экспериментальную и модельную кривые  $M(H)$ . Однако в случае перехода II рода ( $A_3 = 0$ ) и при  $\alpha \ll 1$  зависимость  $M_c(H_c)$  очевидна. Действительно, разложение уравнения (5) при малых  $S$  показывает, что решение с  $S \neq 0$  (структурирование) зарождается при  $M = M_c$ . Поскольку в этой точке структурный параметр бесконечно мал, он не влияет на связь  $M$  и  $H$ , которую устанавливает формула Фрелиха – Кеннелли (1), откуда следует, что  $M_c = \chi_0 M_s H_c / (M_s + \chi_0 H_c)$ .

### Структурирование в намагниченном МАЭ

При заданных значениях внешнего магнитного поля и механического напряжения равновесный структурный параметр МАЭ находится из условия  $\partial U / \partial S = 0$ , что после дифференцирования (6) приводит к уравнению

$$\left[ \frac{\tilde{A}_4}{1 - S^4} \right] S^3 + \tilde{A}_3 S^2 + (A_2 \tilde{M}_c^2 - A_2 \tilde{M}^2 - \tilde{\beta} \tilde{\sigma}^2) S -$$

$$-\frac{1}{2} \alpha \tilde{M}^2 = 0. \quad (7)$$

Контролируемыми внешними факторами, воздействующими на МАЭ, являются механическое напряжение  $\sigma$  и магнитное поле  $H$ . Если  $\sigma$  явно входит в уравнение (7), то для установления связи структурного параметра с приложенным полем нужно к указанному уравнению добавить соотношение, связывающее  $M$  и  $H$  при наличии структурирования ( $S \neq 0$ ):

$$\tilde{H} = \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{M}} = \frac{\tilde{M} \tilde{M}_s}{\chi_0 (\tilde{M}_s - \tilde{M}) - \tilde{M} S (A_2 S - \alpha)}, \quad (8)$$

что можно эквивалентно записать в форме уравнения самосогласования

$$\tilde{M} = \frac{\chi_0 \tilde{M}_s [\tilde{H} + \tilde{M} S (A_2 S - \alpha)]}{\tilde{M}_s + \chi_0 [\tilde{H} + \tilde{M} S (A_2 S - \alpha)]}. \quad (9)$$

Откуда следует, что при  $S \neq 0$  общая функциональная форма Фрелиха – Кеннелли сохраняется с той лишь разницей, что реальное магнитное поле  $\tilde{H}$  должно быть заменено на эффективное:

$$\tilde{H}_{eff} = \tilde{H} + \tilde{M} S (A_2 S - \alpha). \quad (10)$$

Таким образом, в рассматриваемой модели МАЭ структурирование эквивалентно усилению приложенного магнитного поля на величину, пропорциональную произведению уже достигнутых значений намагниченности и структурного параметра.

При слабой намагниченности ( $\tilde{M} \ll \tilde{M}_s$ ) формула разложение (8) даёт

$$\tilde{H} = \tilde{M} \left[ \frac{1}{\chi_0} - S (A_2 S - \alpha) \right]. \quad (11)$$

Выражение в квадратных скобках представляет собой обратную магнитную восприимчивость МАЭ, содержащего кластеры; т. е. эффективная начальная восприимчивость при  $S \neq 0$  есть

$$\chi_{eff} = \frac{\chi_0}{1 - \chi_0 S (A_2 S - \alpha)}. \quad (12)$$

Учитывая, что по смыслу разложения (5) коэффициент  $A_2$  положителен, и полагая в дальнейшем параметр  $\alpha$  малым по сравнению с  $A_2$ , видим, что эффективная восприимчивость (11) ожидаемо возрастает по мере роста структурного параметра. Впрочем, случай  $\tilde{M} \ll \tilde{M}_s$  вряд ли имеет практическое значение, поскольку ожидать появления в реальном МАЭ значительного структурирования при слабом внешнем поле маловероятно.

Механическое напряжение, входящее в уравнение (7), связано с обратимой частью деформации материала посредством

$$\varepsilon_{el} = \frac{\partial U}{\partial \sigma} = \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{\sigma}} = \frac{\tilde{\sigma}(1 - \tilde{\beta}E_0S^2)}{E_0}, \quad (13)$$

так что эффективный модуль Юнга выражается соотношением

$$E_{eff} = E_0 / (1 - \tilde{\beta}E_0S^2) \quad (14)$$

и, как видно, возрастает с ростом структурного параметра.

Используем предложенную модель для описания эффекта магнитоиндуцированной пластичности. Это ситуация, когда намагниченный материал, подвергнутый вынужденной деформации, сохраняет её и после снятия нагрузки; упругость возвращается к нему только после выключения внешнего поля. Чтобы это учесть, представим полную накопленную деформацию как сумму упругого и квазипластического вкладов, из которых последний обусловлен исключительно структурированием (и, таким образом, существует только в намагниченном композите):  $\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{str}$ .

Как и любая пластическая деформация,  $\varepsilon_{str}$  возникает только в том случае, когда напряжение превысит некоторое пороговое значение  $\sigma_*$ . Поскольку пластический отклик связан с необратимостью и зависит от истории процесса, то его описание производится с помощью набора из нескольких условий, которые в рассматриваемом случае выглядят так:

$$d\varepsilon_{str} = \tilde{\beta}S^2d\sigma \quad \text{при } d\sigma > 0, \quad (15a)$$

если  $\tilde{\sigma} > \tilde{\sigma}_*$  и  $dS > 0$ ;

$$d\varepsilon_{str} = 0 \quad \text{при } d\sigma \leq 0 \text{ и } dS > 0; \quad (15b)$$

$$d\varepsilon_{str} = \varepsilon_{str}d\ln S \quad \text{при произвольном } d\tilde{\sigma} \text{ и } dS < 0. \quad (15b)$$

Для настоящей модели порог пластичности выбран в виде

$$\tilde{\sigma}_* = KE_0S^2, \quad (16)$$

где  $K$  – некоторая постоянная.

По поводу последних формул необходимо сделать два замечания.

1. Рассматриваемый одномерный случай в магнитном отношении эквивалентен бесконечно длинному стрижню, поэтому внутреннее поле  $\tilde{H}$  равно полю, приложенному извне. Такая постановка исключает зависимость  $\tilde{H}$  от формы образца, т. е. «стрикционный» вклад в механическое напряжение отсутствует. По этой причине в (15a) учтено только приращение пластической деформации, зависящее от  $d\sigma$ . В общем случае указанное соотношение должно иметь вид  $d\varepsilon_{str} = \tilde{\beta}S^2d\tilde{\sigma} + qd\tilde{H}$ , где  $q$  – некоторый коэффициент.

2. Формула (15b) описывает спад структурной деформации при уменьшении  $S$ . Как видно, этой формуле можно придать более общий вид:  $d\ln\varepsilon_{str} = pd\ln S$ , интегрирование которой даёт степенную зависимость  $\varepsilon_{str} = S^p$ . В (15b) мы произвольно положили  $p = 1$ , хотя для реальных материалов этот показатель должен определяться из эксперимента. Однако в нашей модели такой произвол допустим, поскольку соотношение скоростей спада  $\varepsilon_{str}$  и  $S$  не влияет на анализируемые характеристики МАЭ.

### Алгоритм численного решения

При переходе к численному расчёту удобно перейти от безразмерного потенциала  $\tilde{U}$  к внутренней энергии  $\hat{U}$  согласно  $\hat{U} = \tilde{U} - \tilde{M}\tilde{H}$ . Тогда система уравнений (9) и (10) принимает вид

$$\partial \hat{U} / \partial S = 0, \quad \partial \hat{U} / \partial \tilde{M} = 0, \quad (17)$$

и, таким образом, решение задачи сводится к поиску экстремумов функции  $\hat{U}$ .

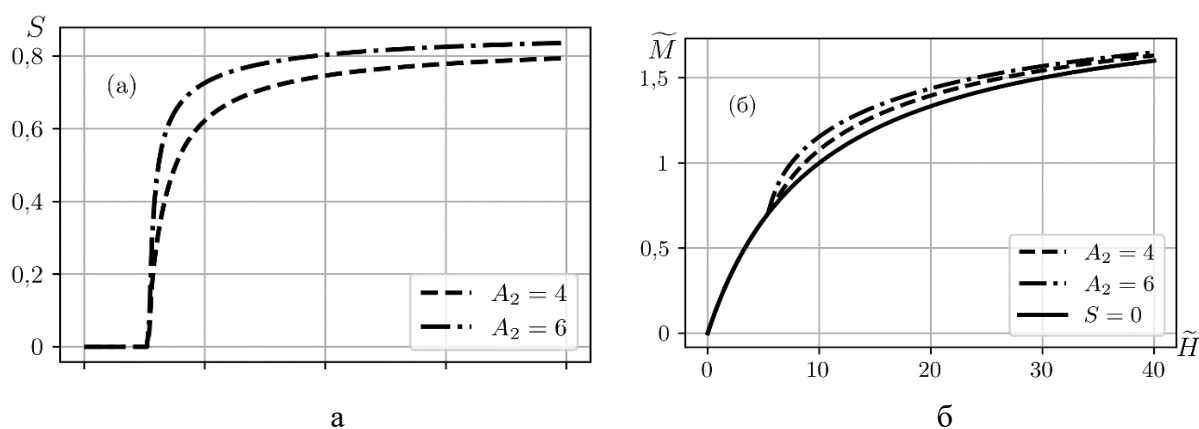
В предположении о том, что управляющие (внешние) параметры – магнитное поле  $H$  и механическая нагрузка  $\sigma$  – изменяются квазиравновесно, минимизация выполняется по следующей итерационной процедуре. Каждое из внешних воздействий задаётся дискретной функцией:  $\tilde{H}(k)$  или  $\tilde{\sigma}(k)$ , где  $k$  – номер шага. На каждом шаге при заданных значениях  $\tilde{H}(k) = \tilde{H}(k-1) + \Delta \tilde{H}$  и  $\tilde{\sigma}(k) = \tilde{\sigma}(k-1) + \Delta \tilde{\sigma}$  находится минимум  $\hat{U}$  по переменным  $S$  и  $\tilde{M}$ , где в качестве начального приближения берутся значения  $S(k-1)$  и  $\tilde{M}(k-1)$ , доставлявшие минимум  $\hat{U}$  на предыдущем шаге; по этим данным находится структурная деформация

$$\varepsilon_{pl}^{(k)} = \varepsilon_{pl}^{(k-1)} + \Delta \varepsilon_{pl} \left( \begin{array}{c} S^{(k-1)}, \tilde{H}^{(k)}, \tilde{\sigma}^{(k)}, \\ \varepsilon_{pl}^{(k-1)} | \text{sign}(\Delta \tilde{\sigma}), \text{sign}(\Delta S) \end{array} \right) \quad (18)$$

(после вертикальной черты указаны приращения переменных, знак которых проверяется).

## Результаты и их обсуждение

Используем построенную модель для описания квазистатического отклика МАЭ, который структурируется по сценарию фазового перехода II рода. В этом случае коэффициент  $A_3$  в (5) и (9) отсутствует, так что функция  $\hat{U}(\tilde{M}, S, \tilde{\sigma})$  однозначна и непрерывна при любых значениях своих аргументов и всегда имеет единственный минимум; в точке перехода производная  $dS/d\tilde{H}$  терпит разрыв. На рисунке 1 представлены зависимости  $S(\tilde{H})$  и  $\tilde{M}(\tilde{H})$ , полученные для нескольких вариантов значений коэффициентов модели<sup>1</sup>.



**Рис. 1.** Зависим  $\tilde{\sigma} = 0$  для набора параметров:  $\chi_0 = 0,2$ ;  $\tilde{M}_c = 0,6$ ;  $\tilde{A}_3 = 0$ ;  $\tilde{A}_4 = 5$ ;  $\alpha = 10^{-4}$  и  $\tilde{\beta} = 0,3$

**Fig. 1.** Dependences of structure parameter (a) and magnetization (b) on the nondimensional magnetic field for  $\tilde{\sigma} = 0$  with the set of parameters:  $\chi_0 = 0,2$ ,  $\tilde{M}_c = 0,6$ ,  $\tilde{A}_3 = 0$ ;  $\tilde{A}_4 = 5$ ;  $\alpha = 10^{-4}$  and  $\tilde{\beta} = 0,3$

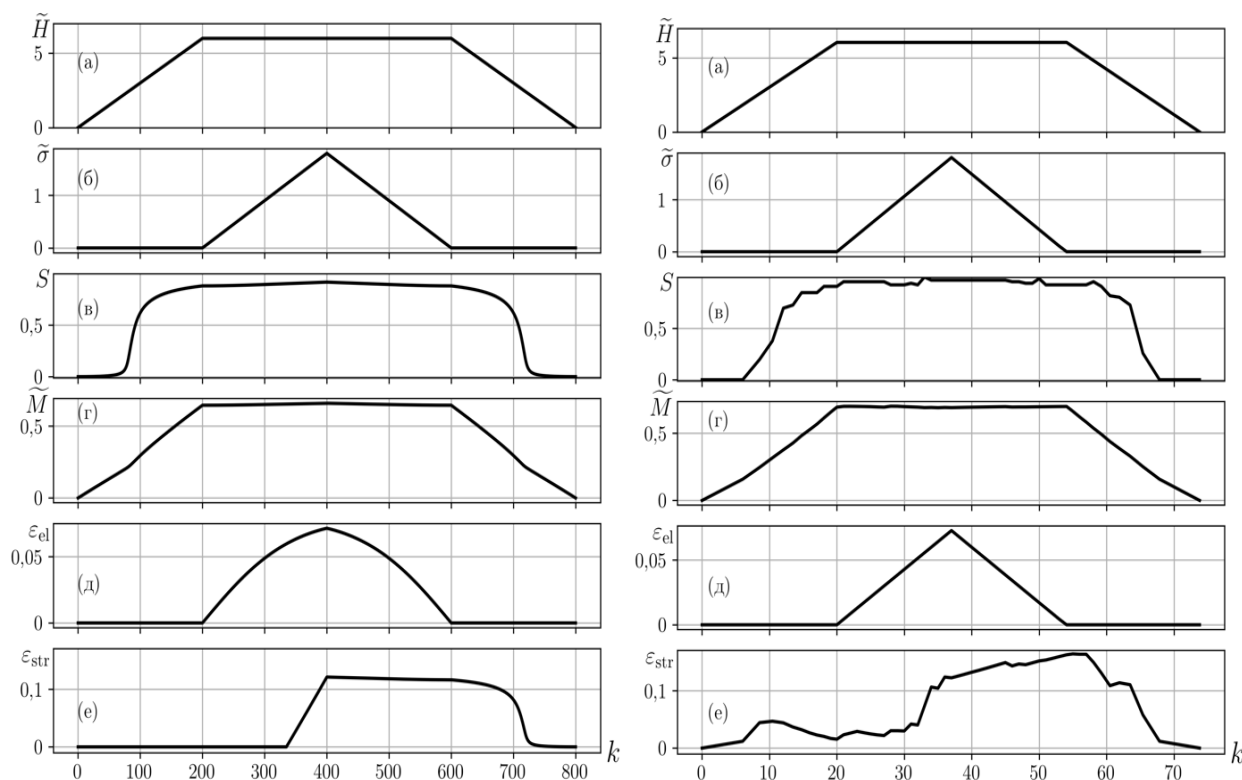
<sup>1</sup> В этом примере рассматривается решение задачи, где в энергии  $\hat{U}$  отсутствует слагаемое  $\propto S^3$ , тем самым переход по структурному параметру  $S$  может быть только второго рода. Это означает, что функция  $\hat{U}(\tilde{M}, S)$  однозначна при любых значениях своих аргу-

ментов и, таким образом, имеет единственный минимум. Ситуация, когда  $A_3 \neq 0$ , качественно отлична: в ней допустим переход первого рода и, таким образом, появление нескольких экстремумов  $\hat{U}(\tilde{M}, S)$ .

Как и ожидалось, структурный параметр возникает при конечном значении приложенного поля, и с его появлением кривая намагниченности ускоряет рост. На мезоскопическом уровне это можно трактовать как следствие объединения частиц наполнителя в цепочечные агрегаты, за счёт чего магнитная восприимчивость композита повышается.

Для пояснения расчёта, результатами которого являются графики, приведенные на рисунке 1, на левой половине рисунка 2 показаны изменения главных характеристик МАЭ (для  $\tilde{A}_3 = 0$ ). Квазистатический процесс включает намагничивание и растяжение; номер шага  $k$  играет здесь роль

виртуального времени. В исходном состоянии ( $k = 0$ ) все характеристики имеют нулевые значения. На интервале  $k = 1 \dots 200$  на МАЭ накладывается линейно возрастающее магнитное поле. Достигнув заданной величины, оно остаётся постоянным в интервале  $k = 201 \dots 600$ , при  $k = 601 \dots 800$  линейно спадает до нуля (рис. 2, а). В состоянии, когда система находится под действием поля, она подвергается растяжению (рис. 2, б), которое линейно возрастает до значения  $\tilde{\sigma} > \tilde{\sigma}_*$  на интервале  $k = 200 \dots 400$  и линейно спадает до нуля на интервале  $k = 400 \dots 600$ .



**Рис. 2.** Характеристики МАЭ со структурным параметром (слева) и результаты мезоскопического моделирования (справа) в зависимости от числа шагов  $k$  расчёта в цикле включения/выключения поля и нагрузки. Параметры:  $\chi_0 = 0,09$ ;  $\tilde{M}_c = 0,6$ ;  $\tilde{M}_s = 10$ ;  $A_2 = 3,2$ ;  $\tilde{A}_4 = 0,25$ ;  $\alpha = 0,1$ ;  $\tilde{\beta} = 0,35$

**Fig. 2.** Characteristics of the MAE with structure parameter (left) and the results of mesoscopic modelling (right) in dependence on the step number  $k$  of calculation steps for the switching on/off cycle of the field and load. Parameters:  $\chi_0 = 0,09$ ;  $\tilde{M}_c = 0,6$ ;  $\tilde{M}_s = 10$ ;  $A_2 = 3,2$ ;  $\tilde{A}_4 = 0,25$ ;  $\alpha = 0,1$ ;  $\tilde{\beta} = 0,35$

При нарастании поля намагниченность изменяется монотонно (см. рис. 2, в), однако по достижении значения  $\tilde{M} = \tilde{M}_c$  (при  $k \approx 45$ ) скорость её изменения возрастает, поскольку в этот момент в системе возникает структурирование (см. рис. 2, г). При спадаении поля ( $k = 601 \dots 800$ ) вместе с ним падает и намагниченность, причём скорость этого падения уменьшается после прохождения уровня  $\tilde{M} = \tilde{M}_c$  (при  $k \approx 755$ ), когда структурный параметр обращается в нуль. Для использованного набора коэффициентов изменение наклона кривой  $\tilde{M}(\tilde{H})$  из-за выбранного масштаба графика заметно слабо, но его хорошо видно на рисунке 1, б.

Упругая деформация ведёт себя тривиально: повторяет профиль механической нагрузки (см. рис. 2, д). Наиболее сложным образом эволюционирует структурная деформация  $\varepsilon_{str}$  (см. рис. 2, е). Как и требуют условия (15), до того момента, как напряжение не превысит  $\tilde{\sigma}_* = 0,6$ , величина  $\varepsilon_{str}$  остаётся нулевой. Выше этого порога она возрастает линейно вслед за внешним напряжением, а после того, как  $\tilde{\sigma}$  достигает максимума (при  $k = 400$ ),  $\varepsilon_{str}$  остаётся постоянной до тех пор, пока не начинается спад намагниченности (при  $k = 600$ ), а с нею – структурного параметра.

На шаге  $k = 755$  с обращением в нуль структурного параметра исчезает и пластичность ( $\varepsilon_{str} = 0$ ). Таким образом, как следует из рисунка 2, МАЭ ведёт себя обратимо по отношению к циклу включение/выключение поля, однако находясь в намагниченном состоянии – при условии, что к нему прикладывается напряжение, превышающее порог  $\tilde{\sigma}_*$  – следует пластическому сценарию.

Для сопоставления на правой части рисунка 2 показаны те же характеристики намагничивания/нагружения МАЭ, полученные с прямым численным моделированием мезоскопической задачи; часть этих данных была приведена в работе [20]. Там

рассматривался образец МАЭ в виде прямой призмы (аспектное отношение 5:1) из упругой сплошной среды с 20 об. % наполнением случайно распределёнными магнитомягкими сферическими частицами. Структурный параметр определялся как доля частиц, имеющих не менее одного близкого соседа.

Магнитное поле было направлено вдоль длинной оси призмы. Приложенная к торцам сила была как растягивающей, так и сжимающей. С учётом неизбежных флуктуаций численного счёта, обусловленных конечностью частиц в моделируемой системе, согласие между соответственными графиками на рисунке 2 следует признать весьма удовлетворительным.

Деформационная диаграмма рассматриваемой модели – зависимость  $\tilde{\sigma}$  от  $\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{str}$  для квазистатического протокола изменения поля и напряжения (см. рис. 2, а, б) показана на рисунке 3. Отрезок АВ соответствует упругой деформации, индуцированной возрастанием напряжения на интервале  $0 \leq \tilde{\sigma} \leq \tilde{\sigma}_*$ , т. е. при  $k = 201 \dots 315$ . Поскольку к моменту  $k = 200$  материал уже структурирован, то это деформирование характеризуется модулем  $\tilde{E}_{eff}$ .

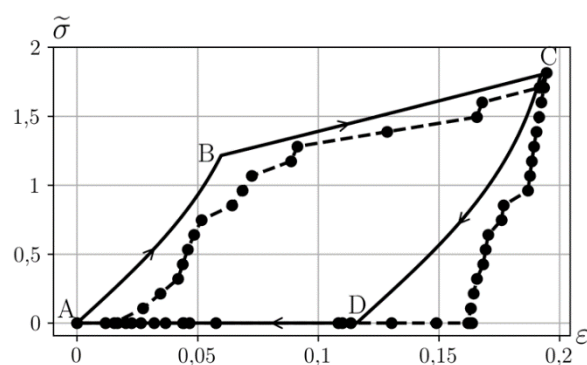


Рис. 3. Зависимость  $\tilde{\sigma}(\varepsilon)$  при магнито-механическом нагружении по протоколу рисунка 2, а,б; остальные параметры расчёта те же, что на рисунке 2

Fig. 3. Dependence  $\tilde{\sigma}(\varepsilon)$  under magneto-mechanical loading by the protocol of figure 2 a,б; the calculation parameters are the same as in figure 2

На отрезке ВС (интервал  $k = 315 \dots 400$  рисунка 2, д) к упругой деформации добавляется пластическая, в результате чего эффективный модуль упругости значительно снижается. При разгрузке (интервал  $k = 400 \dots 600$  рисунка 2, б и отрезок CD на рисунке 3) упругая деформация полностью исчезает, так что полная деформация сводится к накопленной структурной (см.  $\varepsilon_{\text{str}}$  при  $k = 600$  на рисунке 2, б), которая затем, реагируя на снижение параметра  $S$  (интервал  $k = 600 \dots 755$  рисунка 2, в), убывает вместе с ним до нуля (см. отрезок DA).

Петли  $\delta(\varepsilon)$  на рисунке 3 обладают заметным сходством. Вероятной причиной их относительного сдвига является конечность образца, который изучался в мезоскопическом численном эксперименте. Однако гораздо более важно, что петля, полученная из модели со структурным параметром, качественно полностью соответствует результату мезоскопического расчёта. При этом последний является несоизмеримо более трудо- и ресурсоёмкой процедурой по сравнению с уравнениями, предложенными в настоящей работе.

## Выводы

Предложена макроскопическая модель, представляющая магнитоактивный эластомер как систему, обладающую структурным параметром порядка. Этот

подход позволяет единым образом описать необратимое поведение (гистерезис) как намагниченности, так и деформации. Тем самым показано, что эти эффекты, прежде трактовавшиеся по отдельности, принципиально связаны друг с другом. Даже при рассмотрении (для простоты) одномерной модели магнитного композита концепция параметра порядка оказалась весьма полезной и привела к выводам, вполне совпадающим с теми, что были получены при детальном мезоскопическом расчёте.

Отметим, что сделанный выше вывод не противоречит тому факту, что гистерезис намагниченности в представленном рассмотрении отсутствует. Для его появления требуется сохранить в разложении энергии по параметру порядка коэффициент  $A_3$  (рассмотреть переход I рода). Здесь этого не сделано лишь ввиду ограниченного объёма статьи.

В то же время достоверность и удобство подхода, основанного на введении структурного параметра порядка, пока нельзя считать полностью доказанной. Задачей ближайшего будущего является распространение развитого формализма на 2D и 3D случаи, где параметру порядка будут приданы тензорные свойства, чтобы он учитывал также и ориентационные характеристики агрегатов частиц.

## Список литературы

1. Alapan Y., Karacakol A. C., Guzelhan S. N., Isik I., Sitti M. Reprogrammable shape morphing of magnetic soft machines // *Science Advances*. 2020. Vol. 6. Art. no. eabc6414. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc6414>.
2. Morillas J. R., de Vicente J. Magnetorheology: A review // *Soft Matter*. 2020. Vol. 16. P. 9614–9642. <https://doi.org/10.1039/d0sm01082k>.
3. Magneto-rheological elastomer composites. A review / S. Samal, M. Škodová, L. Abate, I. Blanco // *Applied Science*. 2020. Vol. 10. Art. no. 4899. <https://doi.org/10.3390/app10144899>.
4. Zhalmuratova D., Chung H.-J. Reinforced gels and elastomers for biomedical and soft robotics applications // *ACS Applied Polymer Materials*. 2020. Vol. 2. P. 1073–1091. <https://doi.org/10.1021/acscpm.9b01078>.
5. Development of magnetorheological elastomers–based tuned mass damper for building protection from seismic event / S. Sun, J. Yang, H. Du, S. Zhang, T. Yan, M. Nakano, W. Li // *Journal of Intelligent*

Material Systems and Structures. 2018. Vol. 22. P. 1777–1789. <https://doi.org/10.1177/1045389X17754265>.

6. Magnetoactive acoustic metamaterials / K. Yu, N. X. Fang, G. Huang, Q. Wang // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30. Art. no. 1706348. <https://doi.org/10.1002/adma.201706348>.

7. Behrooz M., Gordaninejad F. A flexible micro fluid transport system featuring magnetorheological elastomer // *Smart Materials and Structures*. 2016. Vol. 26. Art. no. 025011. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/2/025011>.

8. Ferromagnetic soft continuum robots / Y. Kim, G. A. Parada, S. Liu, X. Zhao // *Science Advances*. 2019. Vol. 4. Art. no. eaax7329. <https://doi.org/10.1126/scirobotics.aax7329>.

9. Magnetodeformational effect and effect of shape memory in magnetoelastics / L. V. Nikitin, G. V. Stepanov, L. S. Mironova, A. I. Gorbunov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. Vol. 272–276. P. 2072–2073. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.838>.

10. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers / G. V. Stepanov, S. S. Abramchuk, D. A. Grishin, L. V. Nikitin, E. Y. Kramarenko, A. R. Khokhlov // *Polymer*. 2007. Vol. 48. P. 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.044>.

11. Melenev P. V., Raikher Y. L., Rusakov V. V. Field-induced plasticity of soft magnetic elastomers // *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. Vol. 149. Art. No. 012094. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/149/1/012094>.

12. Melenev P. V., Raikher Y. L., Rusakov V. V. Plasticity of soft magnetic elastomers // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2010. Т. 52. С. 628–633. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10040127>.

13. Modeling of the field-Induced plasticity of soft magnetic elastomers / P. V. Melenev, Y. L. Raikher, G. V. Stepanov, V. V. Rusakov, L. S. Polygalova // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2011. Vol. 22. P. 531–538. <https://doi.org/10.1177/1045389X11403819>.

14. Field-induced plasticity of magneto-sensitive elastomers in context with soft robotic gripper applications / J. Ch. Vega, T. Kaufhold, V. Böhm, T. Becker, K. Zimmermann, M. Martens, M. Schilling, T. Gundermann, S. Odenbach // *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*. 2017. Vol. 17. P. 23–26. <https://doi.org/10.1002/pamm.201710007>.

15. Magnetoactive elastomer based on superparamagnetic nanoparticles with Curie point close to room temperature / Yu I. Dzhezherya, Xu W., S. V. Cherepov, Yu. B. Skirta, V. M. Kalita, A. V. Bodnaruk, N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko, I. V. Fesych, B. Liu, G. G. Levchenko // *Materials & Design*. 2021. Vol. 197. Art. No. 109281. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109281>.

16. Reconfigurable surface micropatterns based on the magnetic field-induced shape memory effect in magnetoactive elastomers / M. Lovšin, D. Brandl, G. Glavan, I. A. Belyaeva, L. Cmok, L. Čoga, M. Kalin, M. Shamonin, I. Drevenšek-Olenik // *Polymers*. 2021. Vol. 13. Art. no. 4422. <https://doi.org/10.3390/polym13244422>.

17. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: Иностран. лит., 1956. 784 с.

18. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. 1977. М.: Мир, 1977.

19. Шлиомис М. И., Райхер Ю. Л. Ориентационное упорядочение и механические свойства твёрдых полимеров // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1978. Т. 74. С. 1760–1783.

20. Stolbov O. V., Raikher Y. L. Mesostructural origin of the field-induced pseudoplasticity effect in a soft magnetic elastomer // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 581. Art. no. 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/581/1/012003>.

## References

1. Alapan Y., Karacakol A. C., Guzelhan S. N., Isik I., Sitti M. Reprogrammable shape morphing of magnetic soft machines. *Science Advances*, 2020, vol. 6, art. no. eabc6414. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc6414>

2. Morillas J. R., de Vicente J. Magnetorheology: A review. *Soft Matter.*, 2020, vol. 16, pp. 9614–9642. <https://doi.org/10.1039/d0sm01082k>
3. Samal S., Škodová M., Abate L., Blanco I. Magneto-rheological elastomer composites. A review. *Applied Science*, 2020, vol. 10, art. no. 4899. <https://doi.org/10.3390/app10144899>
4. Zhalmuratova D., Chung H.-J. Reinforced gels and elastomers for biomedical and soft robotics applications. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, vol. 2, pp. 1073–1091. <https://doi.org/10.1021/acscapm.9b01078>
5. Sun S., Yang J., Du H., Zhang S., Yan T., Nakano M., Li W. Development of magnetorheological elastomers-based tuned mass damper for building protection from seismic event. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2018, vol. 22, pp. 1777–1789. <https://doi.org/10.1177/1045389X17754265>
6. Yu K., Fang N. X., Huang G., Wang Q. Magnetoactive acoustic metamaterials. *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, art. no. 1706348. <https://doi.org/10.1002/adma.201706348>
7. Behrooz M., Gordaninejad F. A flexible micro fluid transport system featuring magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures*, 2016, vol. 26, art. no. 025011. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/2/025011>
8. Kim Y., Parada G. A., Liu S., Zhao X. Ferromagnetic soft continuum robots. *Science Advances*, 2019, vol. 4, art. no. eaax7329. <https://doi.org/10.1126/scirobotics.aax7329>
9. Nikitin L. V., Stepanov G. V., Mironova L. S., Gorbunov A. I. Magnetodeformational effect and effect of shape memory in magnetoelastics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, vol. 272–276, pp. 2072–2073. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.838>
10. Stepanov G. V., Abramchuk S. S., Grishin D. A., Nikitin L. V., Kramarenko E. Y., Khokhlov A. R. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. *Polymers*, 2007, vol. 48, pp. 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.044>
11. Melenev P. V., Raikher Y. L., Rusakov V. V. Field-induced plasticity of soft magnetic elastomers. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, vol. 149, art. no. 012094. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/149/1/012094>
12. Melenev P. V., Raikher Y. L., Rusakov V. V. Plasticity of soft magnetic elastomers. *Polymer Science. Series A*, 2010, vol. 52, pp. 430–435. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10040127>
13. Melenev P. V., Raikher Y. L., Stepanov G. V., Rusakov V. V., Polygalova L. S. Modeling of the field-Induced plasticity of soft magnetic elastomers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2011, vol. 22, pp. 531–538. <https://doi.org/10.1177/1045389X11403819>
14. Vega J. Ch., Kaufhold T., Böhm V., Becker T., Zimmermann K., Martens M., Schilling M., Gundermann T., Odenbach S. Field-induced plasticity of magneto-sensitive elastomers in context with soft robotic gripper applications. *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, 2017, vol. 17, pp. 23–26. <https://doi.org/10.1002/pamm.201710007>
15. Dzhezheriya Yu I., Xu W., Cherepov S. V., Skirta Yu. B., Kalita V. M., Bodnaruk A. V., Liedienov N. A., Pashchenko A. V., Fesych I. V., Liu B., Levchenko G. G. Magnetoactive elastomer based on superparamagnetic nanoparticles with Curie point close to room temperature. *Materials & Design*, 2021, vol. 197, art. no. 109281. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109281>
16. Lovšin M., Brandl D., Glavan G., Belyaeva I. A., Cmok L., Čoga L., Kalin M., Shamonin M., Drevenšek-Olenik I. Reconfigurable surface micropatterns based on the magnetic field-induced shape memory effect in magnetoactive elastomers. *Polymers*, 2021, vol. 13, art. no. 4422. <https://doi.org/10.3390/polym13244422>
17. Bozort R. M. Ferromagnetism. New York: Wiley-IEEE Press, 1993.
18. de Gennes P. G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford, Clarendon Press, 1974.
19. Shliomis M. I., Raikher Yu. L. Orientation ordering and the mechanical properties of solid polymers. *Soviet Physics JETP*, 1978, vol. 47, pp. 918–931.
20. Stolbov O. V., Raikher Y. L. Mesostructural origin of the field-induced pseudoplasticity effect in a soft magnetic elastomer. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 581, art. no. 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/581/1/012003>

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Столбов Олег Валерьевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: sov@icmm.ru, ORCID: 0000-0001-9088-7909

**Райхер Юрий Львович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: raikher@icmm.ru, ORCID: 0000-0002-6167-6528

**Oleg V. Stolbov**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher at the Laboratory of Disperse Systems Dynamics, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science, Perm, Russian Federation, e-mail: sov@icmm.ru, ORCID: 0000-0001-9088-7909

**Yuriy L. Raikher**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Chief Researcher at the Laboratory of Dynamics of Disperse Systems, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science, Perm, Russian Federation, e-mail: raikher@icmm.ru, ORCID: 0000-0002-6167-6528

## Оригинальная статья / Original article

УДК 538.951

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-88-97>

## Аномалии вязкости магнитной жидкости, стабилизированной двойным слоем ПАВ в воде

А. В. Лебедев <sup>1✉</sup>

<sup>1</sup> Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук ул. Академика Королева, д. 1, г. Пермь 614018, Российская Федерация

✉ e-mail: lav@icmm.ru

### Резюме

**Цель.** Изучить температурную зависимость вязкости магнитной жидкости на водной основе.

**Метод** исследования состоит в измерении динамической вязкости магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта, стабилизированных в воде двойным слоем поверхностно активного вещества. В качестве стабилизатора использовалась лауриновая кислота (первый слой) и смесь лауриновой кислоты и додецилсульфата натрия (второй слой). Измерения выполнялись при помощи ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro, снабженного системой коаксиальных цилиндров. Измерительная система вискозиметра термостатировалась с помощью термостата КРИО-ВТ-12-1.

**Результаты.** Измерены температурные зависимости динамической вязкости у трех образцов магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта различных концентраций в диапазоне температур 0–90С°. Полученные температурные зависимости вязкости кардинально отличаются от температурных зависимостей, как предсказываемых известными теориями, так и экспериментально наблюдаемыми для магнитных жидкостей на основе керосина. Согласно известным теоретическим моделям отношение вязкости магнитной жидкости к вязкости базовой среды есть некая универсальная функция концентрации частиц. В разных моделях предлагается различный вид этой функции. Но из них однозначно следует, что отношение вязкостей не должно зависеть от температуры. Для магнитных жидкостей на основе керосина экспериментально установлено, что ее относительная вязкость убывает с ростом температуры. Однако согласно полученным результатам относительная вязкость магнитной жидкости на основе воды не убывает с ростом температуры, а существенно растет, то есть вязкость магнитной жидкости на основе воды с ростом температуры убывает медленнее, чем вязкость воды.

**Вывод.** Наблюдаемые зависимости полностью противоречат известным закономерностям, как теоретическим, так и экспериментально установленным для магнитных жидкостей на основе керосина. Полученные результаты могут оказаться полезными для дальнейшего развития теории водных коллоидных растворов со стабилизацией частиц двойным слоем поверхностно-активных веществ.

**Ключевые слова:** магнитная жидкость; динамическая вязкость; двойной слой; вода.

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

**Для цитирования:** Лебедев А. В. Аномалии вязкости магнитной жидкости, стабилизированной двойным слоем ПАВ в воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 88–97. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-88-97>.

Поступила в редакцию 04.10.2023

Подписана в печать 20.11.2023

Опубликована 25.12.2023

# Viscosity Anomalies of Magnetic Fluid Stabilized by a Double Layer of Surfactant in Water

Aleksandr V. Lebedev <sup>1</sup>✉

<sup>1</sup> Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science

1 Akademika Koroleva Str., Perm 614018, Russian Federation

✉ e-mail: lav@icmm.ru

## Abstract

**Purpose** to study the temperature dependence of the viscosity of a water-based magnetic fluid.

**Method.** Consists of measuring the dynamic viscosity of a magnetic fluid based on cobalt ferrite particles stabilized in water by a double layer of surfactant. Lauric acid (first layer) and a mixture of lauric acid and sodium dodecyl sulfate (second layer) were used as a stabilizer. Measurements were performed using a Brookfield DV-II+Pro rotational viscometer equipped with a coaxial cylinder system. The measuring system of the viscometer was thermostated using a KRIO-VT-12-1 thermostat.

**Results.** The temperature dependences of dynamic viscosity were measured for three samples of magnetic fluid based on cobalt ferrite particles of various concentrations in the temperature range 0–90°C. The obtained temperature dependences of viscosity are radically different from the temperature dependences both predicted by known theories and experimentally observed for kerosene-based magnetic fluids. According to well-known theoretical models, the ratio of the viscosity of the magnetic fluid to the viscosity of the base medium is a certain universal function of particle concentration. Different models offer different types of this feature. But it clearly follows from them that the viscosity ratio should not depend on temperature. For magnetic fluids based on kerosene, it has been experimentally established that its relative viscosity decreases with increasing temperature. However, according to the results obtained, the relative viscosity of a water-based magnetic fluid does not decrease with increasing temperature, but increases significantly. That is, the viscosity of a water-based magnetic fluid decreases more slowly with increasing temperature than the viscosity of water.

**Conclusion.** The observed dependencies completely contradict the known patterns, both theoretical and experimentally established for kerosene-based magnetic fluids. The results obtained may be useful for the further development of the theory of aqueous colloidal solutions with particle stabilization by a double layer of surfactants.

**Keywords:** magnetic fluid; dynamic viscosity; double surfactant layer; water.

**For citation:** Lebedev A. V. Viscosity Anomalies of Magnetic Fluid Stabilized by a Double Layer of Surfactant in Water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 88–97. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-88-97>

Received 04.10.2023

Accepted 20.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

Обычно на уроках физики в средней школе, говоря о свойствах простых жидкостей, упоминают, что, в отличие от твердых тел, они не обладают выраженными магнитными свойствами. Это незыблемое, казалось бы, утверждение было опровергнуто в 60-х годах двадцатого века. Существование физических объектов, сочетающих в себе сильный магнетизм ферромагнетиков и подвижность классических жидкостей, оказалось

возможным. Задача соединения несоединимого была решена путем диспергирования частиц нанометрового размера в «классической» жидкости. Возникшая при этом проблема устойчивости вновь созданной среды была решена путем покрытия частиц слоем поверхностно-активного вещества, стабилизирующего частицы в жидкости. Синтезированные таким образом магнитные среды получили название «магнитные жидкости» [1]. С этого времени и начинается жизнь магнитных жидкостей, которые оказались пер-

спективным объектом для научных и прикладных исследований. Возник новый раздел науки на стыке физики магнитных явлений и гидродинамики под названием феррогидродинамика [2].

Основной параметр магнитной жидкости, как и любой жидкости, это ее вязкость. Знание вязкости жидкости в зависимости от ее температуры и концентрации необходимо при интерпретации экспериментальных результатов и разработке технических устройств. Предлагаемая работа посвящена исследованию температурной зависимости вязкости коллоидных растворов феррита кобальта, стабилизированных в воде двойным слоем поверхностно-активного вещества.

### Материалы и методы

Начало исследований кобальт-ферритовых магнитных жидкостей было начато нами в работах [3; 4]. В работе [3] было исследовано влияние подмагничивающего поля на динамическую восприимчивость магнитотвердых частиц феррита кобальта. В [4] исследовалось влияние вязкости на динамическую восприимчивость жидкости. Обе серии измерений были выполнены при комнатной температуре. Вполне естественно возникает вопрос о влиянии температуры на динамическую восприимчивость магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта в воде. Основным параметром жидкости, сильно зависящим от температуры и влияющим на динамическую восприимчивость, является ее вязкость. Поэтому логично начать температурные исследования с реологических измерений.

### Получение жидкости на основе частиц феррита кобальта

Синтез коллоидных частиц феррита кобальта имеет свои особенности и не может быть выполнен по стандартной технологии химического соосаждения, хорошо отработанной для частиц магнетита [5–7].

В принципе уравнение химической реакции, предложенное в [5], формально допускает замену двухвалентного атома железа на другой двухвалентный атом (на тот же кобальт). Но реакция образования частиц феррита кобальта протекает гораздо медленнее и синтезированные частицы не диспергируются в водный коллоидный раствор.

Проблема синтеза ферритов двухвалентных металлов, образующих коллоидные растворы, недавно была разрешена в Институте технической химии УрО РАН [8]. Новый способ позволяет получать мелкодисперсные порошки ферритов целой серии двухвалентных металлов. В отличие от [5–7] в реакции изначально используются двухвалентные соли металла и железа. Обычно используются сульфат кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и сульфат железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Осаждение, как и в [5], выполняется щелочью  $\text{NaOH}$ , но уже в присутствии окислителя – сульфата гидроксиламина  $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . К выпавшему бурому осадку добавляют еще щелочи и кипятят до почернения осадка. Полученный таким образом осадок затем отделяют, промывают и сушат при температуре  $100^\circ\text{C}$ . В результате получается порошок с размером частиц, пригодным для приготовления магнитной жидкости.

Получение магнитной жидкости на основе синтезированного порошка феррита кобальта также имеет свои отличия от стандартного процесса [6; 7]. Получение двойного слоя ПАВ на поверхности частиц требует вдвое большего количества сарфактанта по сравнению со стандартной однослойной стабилизацией [7]. Процесс проводят в две стадии. Первая порция ПАВа из расчета 0,35 моля на 1 моль феррита вводится в водную взвесь частиц, получающуюся после промывки черного осадка. Обычно первый слой ПАВа формируется из молекул лауриновой кислоты. Для улучшения условий про-

текания реакции в воду вводится небольшое количество аммиака (нашатырного спирта). Частицы, взвешенные в воде, покрываются слоем молекул лауриновой кислоты, слипаются и выпадают на дно в виде густой черной пасты. Затем вносится вторая порция ПАВа, состоящая из смеси лауриновой кислоты и додецилсульфата натрия примерно в равных молярных долях в количестве около 0,25 моля на моль феррита. Черная паста из частиц, покрытых лауриновой кислотой, постепенно растворяется, образуя коллоидный раствор. Заключительная операция состоит в удалении из раствора избытка лауриновой кислоты. Поскольку лауриновая кислота не растворяется в воде, ее избыток остается в виде кристаллов в форме тонких пластинок. Обычно очистка производится фильтрованием сильно разбавленной жидкости с последующим упариванием избытка воды.

#### Образцы жидкостей, использованные в экспериментах

В опытах измерялась вязкость трех образцов магнитных жидкостей на основе частиц феррита кобальта, стабилизированных в воде двойным слоем ПАВ. Аналогичные образцы использовались в [4] при исследовании влияния вязкости жидкости на ее динамическую восприимчивость. Первый образец представляет собой исходную жидкость небольшой концентрации. Второй образец был получен из первого путем добавления небольшого количества поливинилового спирта (порядка 1,5%) для повышения вязкости. Количество спирта выбиралось из условия близости вязкости исходной жидкости при комнатной температуре к вязкости жидкости с добавкой спирта при повышенной температуре (около 70С°). Третий образец был получен разбавлением образца 2 примерно в два раза. В таблице 1 представлены основные параметры образцов: статическая начальная восприимчивость  $\chi_0$  при комнатной температуре, объемная доля частиц  $\phi$  и динамическая вязкость  $\eta$ .

Таблица 1. Основные параметры образцов магнитной жидкости

Table 1. The main parameters of magnetic fluid samples

| Образец / sample | $\chi_0$ | $\phi$ | $\eta$ , сПз |
|------------------|----------|--------|--------------|
| 1                | 0,985    | 0,127  | 3,55         |
| 2                | 1,07     | 0,135  | 14,9         |
| 3                | 0,656    | 0,090  | 5,28         |

Измерение начальной восприимчивости образцов магнитной жидкости производилось с помощью моста взаимной индукции [9]. В отличие от [9] в настоящей работе для регистрации выходных сигналов моста использовался синхронный усилитель ElockIn 203 Anfates. Наличие двух входных каналов позволяет одновременно регистрировать разностный и опорный сигналы моста, что существенно упрощает и ускоряет процесс измерений. Измерения проводились на частоте 10 Гц. На

этой частоте перемагничивание образцов происходило практически равновесным образом. Мнимая часть динамической восприимчивости была на два порядка меньше действительной. Погрешность измерений восприимчивости не превышала 0,001 по модулю и 0,1 градуса по фазе.

Объемная доля диспергированных частиц феррита кобальта рассчитывалась исходя из результатов измерения восприимчивости образцов и гранулометрического анализа исходной концентрированной

жидкости. Гранулометрический анализ исходной жидкости был выполнен в [4] согласно методике [10]. Суть его состоит в сопоставлении реальной кривой намагничивания жидкости с модельной кривой, построенной по заданному распределению частиц по размерам [11; 12]. Параметры распределения определяют из условия наилучшего совпадения экспериментальной и модельной кривых намагничивания. Естественно, в расчетах необходимо учитывать наличие немагнитного слоя на поверхности частиц толщиной порядка одного периода решетки и межчастичные диполь-дипольные взаимодействия [13–15].

Как было показано в [10], наиболее подходящей функцией, описывающей распределение частиц по размерам, является Г-распределение:

$$f(x) = \frac{x^\alpha \exp(x/x_0)}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1)},$$

где  $x_0$  и  $\alpha$  – параметры, определяющие ширину и положение максимума функции. Они находятся по известным среднему магнитному моменту частиц и среднему квадрату магнитного момента. Последние определяются из анализа кривой намагничивания. Процедура анализа подробно описана в [16]. В нашем случае параметры функции распределения составили  $x_0 = 2,02$  нм и  $\alpha = 2,51$ .

Использование аналитической двухпараметрической функции распределения позволяет рассчитать объемную долю частиц  $\varphi$  по известной концентрации магнитной фазы  $\varphi_m$  с учетом немагнитного слоя на поверхности частиц толщиной  $\delta$  и стабилизирующих оболочек ПАВа толщиной  $l$  [17]:

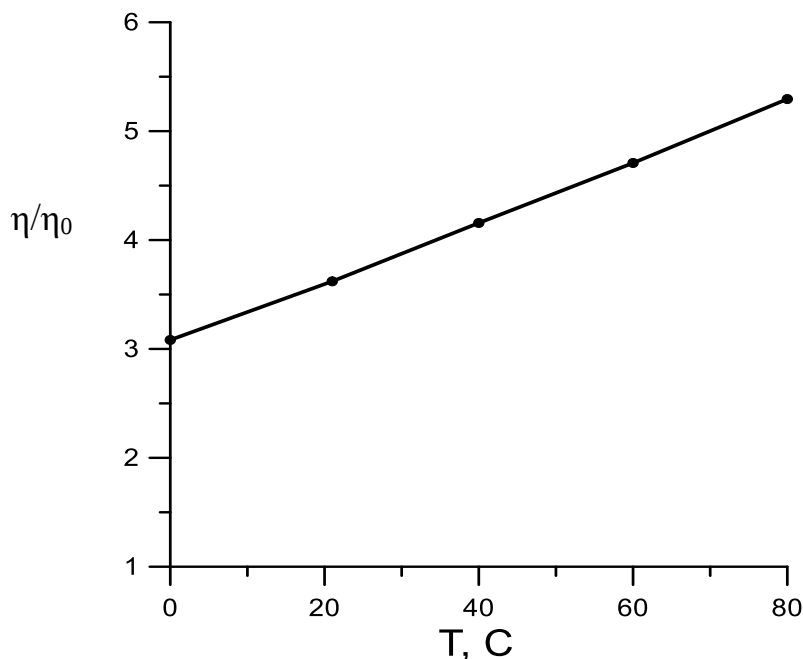
$$\frac{\varphi}{\varphi_m} = 1 + \frac{6(\delta+l)}{x_0(\alpha+2)} + \frac{4(\delta+l)^2}{x_0^2(\alpha+2)(\alpha+3)} \left( 3 + \frac{2(\delta+l)}{x_0(\alpha+1)} \right).$$

В расчетах принимались следующие значения:  $\delta = 0,8$  нм,  $l = 3,0$  нм. Предполагалось, что толщина слоя ПАВ равно удвоенной длине молекулы лауриновой кислоты 1,5 нм. С учетом ранее определенных параметров функции распределения можно найти отношение объемных долей частиц и магнитной фазы  $\varphi/\varphi_m = 5,41$ . Такое большое его значение объясняется значительной толщиной защитных оболочек, сравнимой с размерами частиц. Для образца жидкости, для которого в [4] был выполнен гранулометрический анализ,  $\varphi = 0,266$ . Объемная доля частиц для образцов 1–3 в настоящей работе находилась из пропорции восприимчивости ланжевена (восприимчивость в отсутствие взаимодействия между частицами) и  $\varphi$ .

## Результаты и их обсуждение

Измерения динамической вязкости образцов магнитной жидкости производились с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro. Измерительная система вискозиметра термостатировалась с помощью термостата Крио-ВТ-12-1. Измерения производились при нескольких значениях сдвиговой скорости в диапазоне 10–100  $\text{с}^{-1}$ . Все образцы проявляли свойства ньютоновских жидкостей – их вязкость не зависела от сдвиговой скорости.

На рисунке 1 представлены результаты измерения динамической вязкости образца 1 кобальт-ферритовой жидкости. Из рисунка хорошо видно, что с ростом температуры вязкость магнитной жидкости по отношению к вязкости базовой среды (воды) увеличивается. Полученная зависимость полностью противоречит существующим реологическим моделям [18–20]. Согласно им отношение вязкости коллоидного раствора к вязкости базовой среды есть универсальная функция объемной концентрации частиц и не должна зависеть от температуры.



**Рис. 1.** Температурная зависимость отношения динамической вязкости образца 1 к вязкости воды

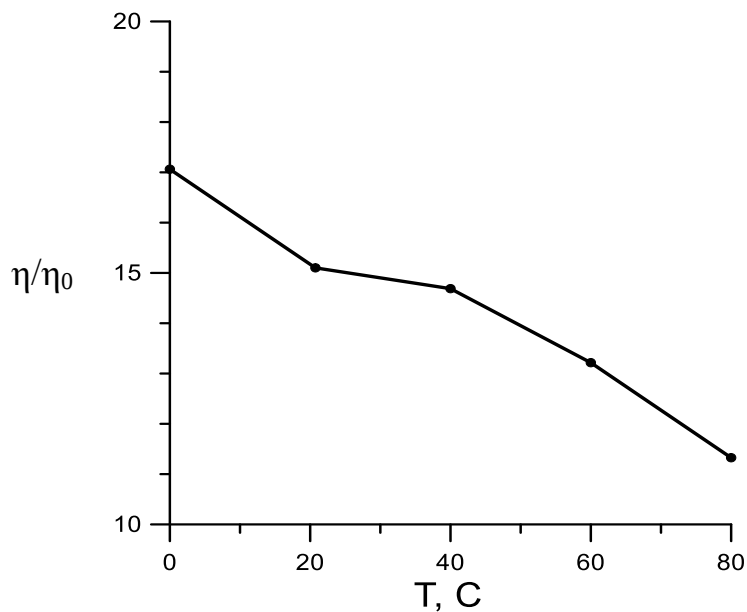
**Fig. 1.** Temperature dependence of the ratio of the dynamic viscosity of sample 1 to the viscosity of water

Для «классических» магнитных жидкостей на основе частиц магнетита, стабилизированных слоем молекул олеиновой кислоты в керосине, указанная закономерность выполняется, но только для жидкостей небольшой концентрации (порядка 10–20 объемных процентов). Для более концентрированных жидкостей отношение вязкостей уже не является константой, а убывает с температурой [21]. При высоких концентрациях жидкости относительная вязкость уменьшается в 100 раз и более. Наблюдаемый эффект объясняется уменьшением эффективной толщины стабилизирующих оболочек с ростом температуры.

Таким образом, приведенная на рисунке 1 температурная зависимость отношения вязкости образца 1 к вязкости воды даже качественно не согласуется ни с известными теоретическими моделями, ни с экспериментальными результатами для других жидкостей.

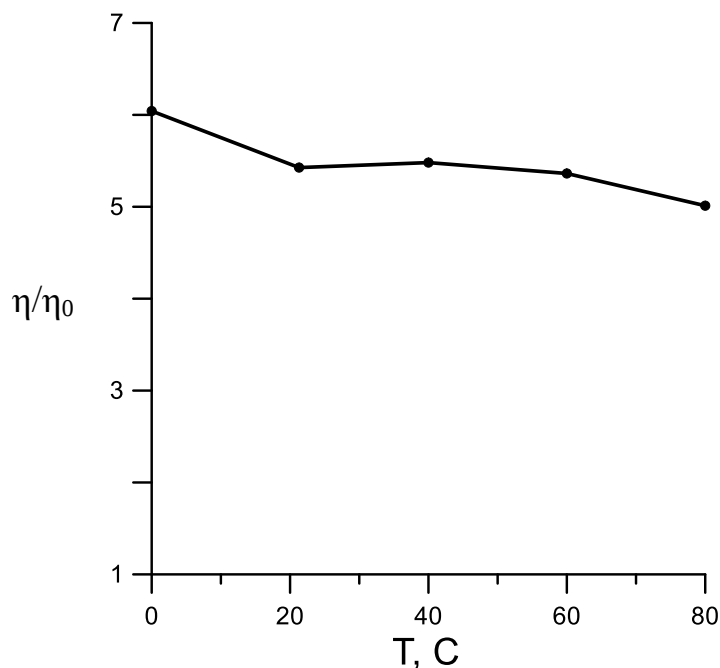
На рисунке 2 приведены результаты измерения вязкости жидкости с добавкой небольшой доли поливинилового спирта. В работе [4] такой образец использовался для исследования влияния вязкости на динамическую восприимчивость при постоянной температуре. Из рисунка хорошо видно, что полимерная добавка, увеличивая вязкость жидкости, качественно полностью видоизменяет температурную зависимость вязкости. С ростом температуры вязкость жидкости убывает уже быстрее, чем вязкость воды. Соответственно, относительная вязкость магнитной жидкости с добавкой поливинилового спирта убывает с ростом температуры.

В принципе возможна ситуация, когда влияние двухслойной стабилизации и полимерной добавки компенсируют друг друга. Это можно наблюдать на образце 3, полученном разбавлением образца 2.



**Рис. 2.** Температурная зависимость отношения динамической вязкости образца 2 к вязкости воды

**Fig. 2.** Temperature dependence of the ratio of the dynamic viscosity of sample No. 2 to the viscosity of water



**Рис. 3.** Температурная зависимость отношения динамической вязкости образца 3 к вязкости воды

**Fig. 3.** Temperature dependence of the ratio of the dynamic viscosity of sample 3 to the viscosity of water

Представленная на рисунке 3 температурная зависимость относительной вязкости образца 3 уже слабо зависит от температуры, как это и должно быть согласно известным теоретическим моде-

лям. Правда, чтобы достигнуть этого согласия, жидкость пришлось загустить добавкой поливинилового спирта, а затем добавить воды.

## Заключение

Выполнены измерения температурной зависимости динамической вязкости у трех образцов магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта, стабилизированных в воде двойным слоем ПАВ.

Обнаружено, что относительная вязкость исходного образца жидкости не является постоянной, а увеличивается почти в два раза в диапазоне температур 0–80С°. Относительная вязкость образца с добав-

лением 1,5%-ного поливинилового спирта уже уменьшается в полтора раза в исследованном температурном диапазоне. После разбавления второго образца в два раза водой его относительная вязкость практически перестала зависеть от температуры.

Полученные результаты полностью противоречат имеющимся реологическим моделям и должны стимулировать построение новых.

## Список литературы

1. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости // Успехи физических наук. 1974. Т. 112, вып. 3. С. 427–458.
2. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика / пер. с англ. В. В. Кирюшина; под ред. В. В. Гогосова. М.: Мир, 1989. 357 с.
3. Лебедев А. В. Различие между броуновским и неелевским механизмами релаксации в подмагничивающем поле // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 4. С. 14–20. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2021-4-14-20>.
4. Лебедев А. В. Изменение динамической восприимчивости магнитной жидкости с магнитотвердыми частицами при росте вязкости базовой среды // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 4. С. 140–151. <https://doi.org/10.17072/2223-1528-2022-12-4-140-151>.
5. Elmore W.C. On preparation of the magnetite high dispersed // Phys. Rev. 1938. Vol. 54. P. 309–310.
6. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation / N. M. Griбанov, E. E. Bibik, O. V. Buzunov, V. N. Naumov // Journal on Magnetism and Magnetic Materials. 1990. Vol. 85. P. 7–10.
7. А. с. 457666 СССР, МПК C01G 49108. Способ получения феррожидкости / Бибик Е. Е., Лавров И. С. № 1801123; заявл. 22.06.1972; опубл. 25.01.1975. 2 с.
8. Патент 2725231 Российская Федерация, МПК C30B 29/26, C01G 49102. Способ получения частиц ферритов / Лысенко С. Н., Якушева Д. Э., Астафьева С. А. № 2019126993; заявл. 27.08.2020; опубл. 30.06.2020. 10 с.
9. Пшеничников А. Ф. Мост взаимной индуктивности для анализа магнитных жидкостей // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 4. С. 88–93.
10. Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V. V., Lebedev A. V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids // Journal on Magnetism and Magnetic Materials. 1996. Vol. 161. P. 94–102.
11. Bean C. P., Jacobs I. S. Magnetic granulometry and super-magnetism // Journal Applied. Physics. 1956. Vol. 27. P. 1448–1452.
12. Chantrell R. W., Popplewell J., Charles S. R. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids // IEEE Transactions on Magnetics. 1978. Vol. 14, is. 5. P. 975–977.
13. Kaiser R., Miskolczy G. Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetite particles // Journal Applied Physics. 1970. Vol. 41(3). P. 1064–1072.
14. Магнитостатические свойства коллоидов магнетита / Е. Е. Бибик, Б. Я. Матыгуллин, Ю. Л. Райхер, М. И. Шлиомис // Магнитная гидродинамика. 1973. Т. 9, № 1. С. 68–72.
15. Ivanov A. O., Kuznetsova O. B. Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 64. P. 041405.

16. Магнитная жидкость для работы в сильных градиентных полях / А. Ф. Пшеничников, А. В. Лебедев, А. В. Радионов, Д. В. Ефремов // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77, № 2. С. 207.
17. Пшеничников А. Ф., Гилев В. Г. Реология и намагниченность концентрированных магнетитовых коллоидов // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59, № 3. С. 372–379.
18. Vand V. Viscosity of solution and suspensions // J. Phys. Colloid Chem. 1948. Vol. 52, no. 2. P. 277–299.
19. Chow T. S. Viscoelasticity of concentrated dispersions // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 50. P. 1274.
20. Chong J. S., Christiansen E. B., Baer A. D. Rheological Properties of Concentration Suspensions // J. Appl. Polym. Sci. 1971. Vol. 15. P. 2007–2021.
21. Лебедев А. В. Вязкость концентрированных коллоидных растворов магнетита // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 1. С. 78–83.

## References

1. Shliomis M. I. Magnetic fluids. *Physics-Uspexhi*, 1974, vol. 17, pp. 153–169.
2. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1985. 344 p.
3. Lebedev A. V. Razlichie mezhdu brounovskim i neelevskim mekhanizmami relaksatsii v podmagnichivayushchem pole [Difference between Brownian and Néel relaxation mechanisms in a magnetizing field]. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika = Bulletin of Perm University. Physics*, 2021, no. 4, pp. 14–20. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2021-14-21-20>
4. Lebedev A. V. Izmenenie dinamicheskoi vospriimchivosti magnitnoi zhidkosti s magnitotverdymi chastitsami pri roste vyazkosti bazovoi sredy [Change in the dynamic susceptibility of a magnetic fluid with hard magnetic particles with an increase in the viscosity of the base medium]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 140–151. <https://doi.org/10.17072/2223-1528-2022-12-4-140-151>
5. Elmore W. C. On preparation of the magnetite high dispersed. *Phys. Rev.*, 1938, vol. 54, pp. 309–310.
6. Gribov N. M., Bibik E. E., Buzunov O. V., Naumov V. N. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. *Journal on Magnetism and Magnetic Materials*, 1990, vol. 85, pp. 7–10.
7. Bibik E. E., Lavrov I. S. Sposob polucheniya ferrozhidkosti [Method of obtaining ferrofluid]. Patent SSSR, no. 457666, 1975.
8. Lysenko S. N., Yakusheva D. E., Astafyeva S. A. Sposob polucheniya chastits ferritov [Method for producing ferrite particles]. Patent RF, no. 2725231, 2020.
9. Pshenichnikov A. F. A mutual-inductance bridge for analysis of magnetic fluids. *Instruments and Experimental Techniques*, 2007, vol. 50, no. 4, pp. 509–514. <http://dx.doi.org/10.1134/S0020441207040136>
10. Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V. V., Lebedev A. V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids. *Journal on Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, vol. 161, pp. 94–102.
11. Bean C. P., Jacobs I. S. Magnetic granulometry and super-magnetism. *Journal Applied Physics*. 1956, vol. 27, pp. 1448–1452.
12. Chantrell R. W., Popplewell J., Charles S. R. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Trans. on Magnetism*, 1978, vol. 14, is. 5, pp. 975–977.
13. Kaiser R., Miskolczy G. Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetite particles. *Journal Applied Physics*, 1970, vol. 41(3), pp. 1064–1072.
14. Bibik E. E., Matygullin B. Ya., Raykher Yu. L., Shliomis M. I. Magnetostatic properties of magnetite colloids. *Magnetohydrodynamics*, 1973, vol. 9, no. 1, pp. 58–62.
15. Ivanov A. O., Kuznetsova O. B. Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations. *Phys. Rev. E.*, 2001, vol. 64, pp. 041405.

16. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V., Radionov A. V., Efremov D. V. A Magnetic fluid for operation in strong gradient fields. *Colloid Journal*, 2015, vol. 77, no. 2, pp. 196–201.
17. Pshenichnikov A. F., Gilev V. G. Rheology and magnetization of concentrated magnetite colloids. *Colloid Journal*, 1997, vol. 59, no. 3, pp. 372–379.
18. Vand V. Viscosity of solution and suspensions. *J. Phys. Colloid Chem.*, 1948, vol. 52, no. 2, pp. 277–299.
19. Chow T. S. Viscoelasticity of concentrated dispersions. *Phys. Rev. E*, 1994, vol. 50, pp. 1274.
20. Chong J. S., Christiansen E. B., Baer A. D. Rheological properties of concentration suspensions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, vol. 15, pp. 2007–2021.
21. Lebedev A. V. Viscosity of concentrated colloidal solutions of magnetite. *Colloid Journal*, 2009, vol. 71, no 1, pp. 82–87.

---

### Информация об авторе / Information about the Author

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

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

## Оригинальная статья / Original article

УДК 532.23:532.61:537.63

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-98-108>

## Распад слоя магнитной жидкости на жидкой и твердой подложке в вертикальном магнитном поле

К. А. Хохрякова<sup>1✉</sup>

<sup>1</sup> Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук ул. Академика Королева, д. 1, г. Пермь 614018, Российская Федерация

✉ e-mail: bca@icmm.ru

### Резюме

**Цель** данной работы – экспериментально изучить процесс распада горизонтального слоя магнитной жидкости, лежащего на твердой и жидкой не смачиваемой подложке, на упорядоченную систему капель под воздействием вертикального пространственно однородного магнитного поля.

**Методы.** В эксперименте исследуемые жидкости в виде двухслойной системы, заполняющей цилиндрическую стеклянную кювету, помещались на горизонтальную площадку в центре катушек Гельмгольца, подключенные к источнику постоянного тока. Развитие неустойчивости свободной поверхности слоя магнитной жидкости отслеживалось с помощью скоростной цифровой видеокамеры, установленной сверху над системой катушек.

**Результаты.** Определена зависимость критической напряженности магнитного поля от толщины разрываемого слоя и магнитной восприимчивости магнитной жидкости, расположенной как на твердой, так и на жидкой подложке. По сравнению со случаем твердой подложки разрыв слоя магнитной жидкости на жидкой подложке происходил при меньших значениях критической напряженности поля. При этом развитие неустойчивости свободной поверхности слоя магнитной жидкости на твердой подложке происходит при напряженностях поля, в два раза больших напряженности неустойчивости межфазной поверхности слоя на жидкой подложке.

**Заключение.** Использование жидкой подложки позволяет разорвать такие слои магнитной жидкости, деформация которых на твердой подложке ограничивается лишь периодическим возмущением поверхности. Величина критической напряженности, приводящей к разрушению сплошного слоя на жидкой подложке, увеличивается с ростом толщины этого слоя. Возрастание магнитной восприимчивости магнитной жидкости ведет к снижению величины критической напряженности поля.

**Ключевые слова:** жидкая подложка; магнитная жидкость; магнитное поле; поверхностное натяжение; неустойчивость поверхности.

**Финансирование:** Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Структурообразование, гидродинамика и магнитомеханика дисперсий нано- и микрочастиц ферромагнетика в жидких и вязкоупругих матрицах (коллоиды, полимерные растворы, гели)» № АААА-А20-120020690030-5.

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

**Для цитирования:** Хохрякова К. А. Распад слоя магнитной жидкости на жидкой и твердой подложке в вертикальном магнитном поле // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 98–108. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-98-108>.

Поступила в редакцию 20.09.2023

Подписана в печать 28.10.2023

Опубликована 25.12.2023

# The Disintegration of Magnetic Fluid Layer on Liquid and Solid Substrates in Vertical Magnetic Field

Cristina A. Khokhryakova<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup> Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science  
1 Akademika Koroleva Str., Perm 614018, Russian Federation

✉ e-mail: bca@icmm.ru

## Abstract

**The purpose** of this work is to experimentally study the process of decomposition of a horizontal layer of a magnetic fluid lying on a liquid non-wettable substrate into an ordered system of drops under the influence of a vertical magnetic field.

**Methods.** In the experiment, the studied liquids in the form of a two-layer system filling a cylindrical glass cuvette were placed on a horizontal platform in the center of the Helmholtz coils connected to a direct current source. The development of magnetic fluid layer free surface instability was monitored using a high-speed digital video camera installed at the top of the coil system.

**Results.** The dependence of the critical strength of the magnetic field on the thickness of the torn layer and the magnetic susceptibility of the magnetic fluid is determined. The obtained experimental data are compared with the results of existing theoretical studies of the instability of the magnetic fluid layer. Compared to the case of a solid substrate, the rupture of the magnetic fluid layer on a liquid substrate occurred at lower values of the critical field strength. In this case, the development of instability of the free surface magnetic fluid layer on a solid substrate occurs at field strengths twice as high as the instability strength of the interface of the layer on a liquid substrate.

**Conclusion.** The use of a liquid substrate makes it possible to break such layers of the magnetic fluid, the deformation of which on a solid substrate is limited only by a periodic perturbation of the surface. The magnitude of the critical strength leading to the disintegration of a continuous magnetic fluid layer on a liquid substrate increases with increasing thickness of this layer. An increase in the magnetic susceptibility of the magnetic fluid leads to a decrease in the critical field strength.

**Keywords:** liquid substrate; magnetic fluid; magnetic field; surface tension; surface instability.

**Funding:** The work was carried out within the framework of the state budget topic "Structure formation, hydrodynamics and magnetomechanics of dispersions of nano- and microparticles of a ferromagnet in liquid and viscoelastic matrices (colloids, polymer solutions, gels)" 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:** Khokhryakova C. A. The Disintegration of Magnetic Fluid Layer on Liquid and Solid Substrates in Vertical Magnetic Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 98–108. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-98-108>

Received 20.09.2023

Accepted 28.10.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

К числу наиболее ярких проявлений специфических свойств магнитной жидкости можно отнести неустойчивость ее свободной поверхности во внешнем магнитном поле. При достижении некоторого критического значения  $H_c$  составляющей

магнитного поля, ортогональной к свободной поверхности, последняя становится неустойчивой по отношению к малым возмущениям [1]. Неустойчивость проявляется в формировании упорядоченной системы конических пиков, получившей название «цветок Розенцвейга» в честь первооткрывателя этого явления [2].

Возникновение подобной системы объясняется тем, что при деформации поверхности собственное (размагничивающее) поле магнитной жидкости под пиками снижается, а вблизи впадин увеличивается. Как результат суммарная напряженность поля, определяемая действием сторонних источников и жидкости, под пиками возрастает, а вблизи впадин уменьшается. Вследствие этого магнитная жидкость перетекает в область пространства, где напряженность выше [3].

К настоящему времени неустойчивость Розенцвейга полубесконечного горизонтального слоя магнитной жидкости в ортогональном однородном магнитном поле достаточно широко изучена теоретически [4; 5] и экспериментально [6; 7]. Типичным проявлением такого рода неустойчивости на свободной поверхности феррожидкости является система пиков, образующих гексагональную пространственную структуру [8]. Высота и форма пиков определяются условием равенства трех давлений: магнитного (с одной стороны), гидростатического и капиллярного (с другой стороны).

Похожие пространственные структуры наблюдались в результате распада тонких пленок магнитной жидкости ( $\leq 50$  мкм), расположенных на твердой подложке [9], либо внутри некоторого объема несмешивающейся жидкости [10], а также на межфазной поверхности двух несмешивающихся магнитных жидкостей [11].

Влияние вертикального магнитного поля на достаточно толстые ( $\geq 3$  мм) слои магнитной жидкости, лежащие на твердой подложке, как правило, ограничивается их деформацией с образованием гексагонального рельефа либо системы параллельных ребер [12; 13]. Использование жидкой подложки для подобных слоев позволило бы им деформироваться одновременно с двух сторон вплоть до распада

на капли. В то же время еще в классической работе [2] были описаны результаты экспериментов с феррожидкостью, расположенной поверх слоя более тяжелой либо под слоем более легкой немагнитной несмешивающейся жидкости (воды). Развитие неустойчивости наблюдалось в виде формирования системы пиков феррожидкости, пронзающих слой контактирующей немагнитной жидкости. Исследование было существенно осложнено из-за непрозрачности феррожидкости. Подобный эффект наблюдался и при нанесении тонкой пленки магнитной жидкости на органической основе на поверхность воды в открытом стакане и включении поля, перпендикулярного поверхности [14]. Процесс разрушения пленки был облегчен благодаря жидкой подложке и сопровождался интенсивным отталкиванием возникающих капель с разбрызгиванием их из стакана.

Теоретически задача о неустойчивости слоя магнитной жидкости конечной толщины, окруженного сверху и снизу различными средами, была рассмотрена в [15]. Получено дисперсионное уравнение для волновых возмущений в линейном приближении, условия возникновения неустойчивости описаны в виде функции плотности и поверхностного натяжения контактирующей среды. Задача была решена для двух приближений: слой МЖ, ограниченный твердой поверхностью и воздухом (классическая неустойчивость Розенцвейга), и слой МЖ с двумя свободными поверхностями.

Экспериментально было показано [16], что в вертикальном магнитном поле быстрее всего развивается неустойчивость на межфазной границе в случае, когда слой магнитной жидкости располагается поверх немагнитной. Отметим, что в данной работе наблюдение велось со стороны верхней, свободной поверхности слоя и возникновение неустойчивости

слоя не сопровождалось его разрушением на отдельные структуры.

Расширение диапазона толщин слоя магнитной жидкости, разрушаемого вертикальным однородным магнитным полем, предложено в теоретической работе [17], в которой рассмотрен горизонтальный слой феррожидкости, зажаты между двумя немагнитными жидкостями, образуя так называемую «сэндвич-структуру». Линейный и слабонелинейный анализ неустойчивости такой структуры показал, что энергия системы минимальна при некоторой амплитуде возмущений обеих межфазных поверхностей слоя магнитной жидкости. В результате развития деформаций поверхностей слой магнитной жидкости разрушается с образованием структуры в виде отдельных капель.

Вопрос об устойчивости слоя магнитной жидкости и форме его поверхности [18] остается актуальным и на сегодняшний день ввиду широкого практического применения МЖ в различных технических устройствах и технологиях [19].

Выполненное нами исследование направлено на экспериментальное доказательство тезиса о том, что жидкая подложка понижает устойчивость двухслойной системы в вертикальном однородном магнитном поле. Отметим, что перспективность исследований в этом направлении была показана ранее в [20].

### Материалы и методы

В эксперименте использовались три магнитные жидкости (МЖ) на основе керосина, далее называемые МЖ 1, МЖ 2 и МЖ 3, имеющие одинаковую плотность, но разную начальную магнитную восприимчивость, обусловленную размерами частиц твердой магнитной фазы и их объемной концентрацией. В качестве жидкой подложки для слоя магнитной жидкости был выбран перфтороктан из-за его высокой плотности и низкого поверхностного натяжения. Физико-химические свойства жидкостей слоя и подложки, использованных в эксперименте, представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства жидкостей, использованных в эксперименте

**Table 1.** Physic-chemical properties of liquids used in the experiment

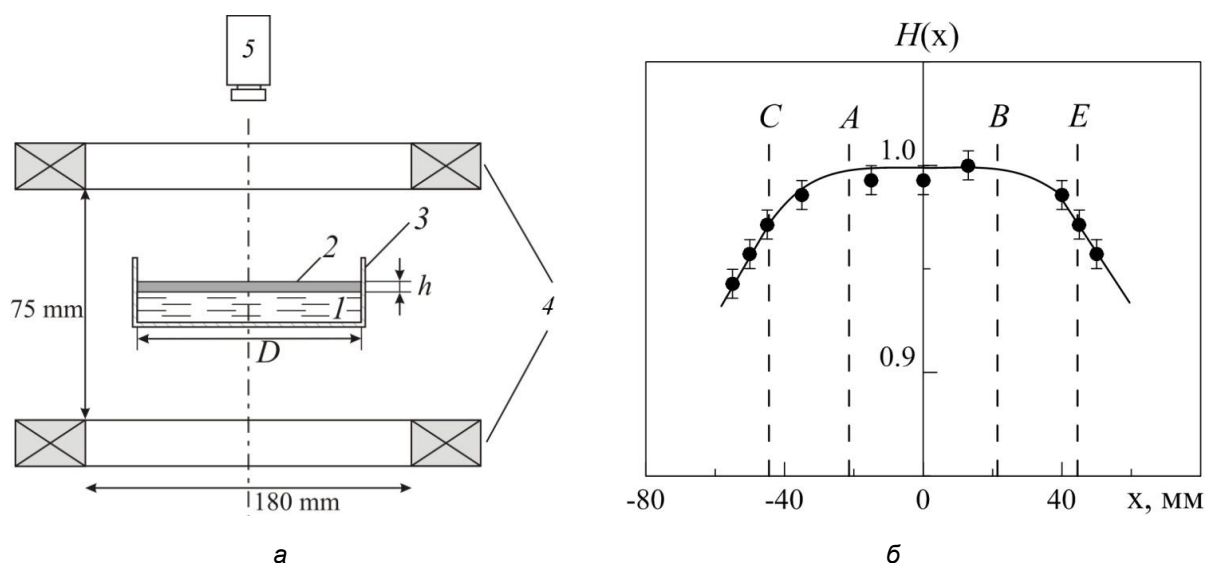
| Жидкости<br>Fluids                                 | Плотность<br>$\rho$ , г/см <sup>3</sup><br>Density<br>$\rho$ , g/cm <sup>3</sup> | Поверхностное<br>натяжение $\sigma$ ,<br>мН/м<br>Surface tension<br>$\sigma$ , mN/m | Вязкость<br>$\nu$ , сСт<br>Viscosity<br>$\nu$ , cSt | Начальная магнит-<br>ная восприимчи-<br>вость $\chi_0$<br>Initial magnetic sus-<br>ceptibility $\chi_0$ | Намагничен-<br>ность насыще-<br>ния $M_s$ , кА/м<br>Saturation<br>magnetization<br>$M_s$ , kA/m |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| МЖ 1<br>MF 1                                       | 1,37                                                                             | 23,5                                                                                | 6,0                                                 | 7,0                                                                                                     | 50,0                                                                                            |
| МЖ 2<br>MF 2                                       | 1,37                                                                             | 25,0                                                                                | 23,0                                                | 2,0                                                                                                     | 36,7                                                                                            |
| МЖ 3<br>MF 3                                       | 1,37                                                                             | 28,0                                                                                | 15,0                                                | 5,2                                                                                                     | 45,2                                                                                            |
| Perfluoro-<br>octan C <sub>8</sub> F <sub>18</sub> | 1,76                                                                             | 15,8                                                                                | 0,8                                                 | —                                                                                                       | —                                                                                               |

Измерение поверхностного натяжения используемых в эксперименте жидкостей, включая перфтороктан, было проведено с помощью тензиометрической установки Sigma 701 фирмы *Biolin Scientific* методом отрыва кольца [21]. Динамическая вязкость жидкостей определялась с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда. Магнитные свойства феррожидкостей, используемых в эксперименте, контролировались путем измерения дифференциальной магнитной восприимчивости [22].

Система жидкостей заполняла стеклянную кювету в виде короткого вертикального цилиндра диаметром  $D_1 = 59,4$  мм и  $D_2 = 89,0$  мм. Толщина слоя МЖ определялась как  $h = m/\rho S$ , где  $m$  – масса жидкости;  $S = \pi D^2/4$  – площадь слоя;  $D$  – внутренний диаметр кюветы. Массу жидкости и, соответственно, толщину слоя определяли взвешиванием шприца с МЖ на электронных весах до и после ее

введения в кювету. Таким образом, толщина слоя МЖ  $h$  изменялась в пределах от 1 до 4 мм. Толщина перфтороктана 1 (рис. 1, а) в несколько раз превышала толщину слоя МЖ 2, изменяясь соответственно от 10 до 15 мм.

В ходе опытов кювета 3 помещалась на горизонтальную площадку между вертикально ориентированными катушками Гельмгольца 4. Ось кюветы совпадала с осью катушек. Напряженность  $H$  магнитного поля, создаваемого катушками, регулировалась с помощью стабилизированного источника питания GPR – 7550 D и рассчитывалась по формуле  $H = 1,0493 I$ . Относительная неоднородность вертикальной компоненты напряженности поля, измеренной на уровне свободной поверхности сплошного (недеформированного) слоя МЖ вдоль радиуса кюветы, не превышала 1% для кюветы с диаметром  $D_1$  и 3% – для кюветы с диаметром  $D_2$  (рис. 1, б).



**Рис. 1.** Экспериментальная установка (а): 1 – жидкая подложка (перфтороктан); 2 – магнитная жидкость; 3 – стеклянная кювета с рабочими жидкостями; 4 – катушки Гельмгольца; 5 – камера. Распределение напряженности поля катушек Гельмгольца (б) по их диаметру в плоскости кюветы (линии АВ соответствуют  $D_1$ , линии СЕ –  $D_2$ ), полученное с помощью датчика Холла

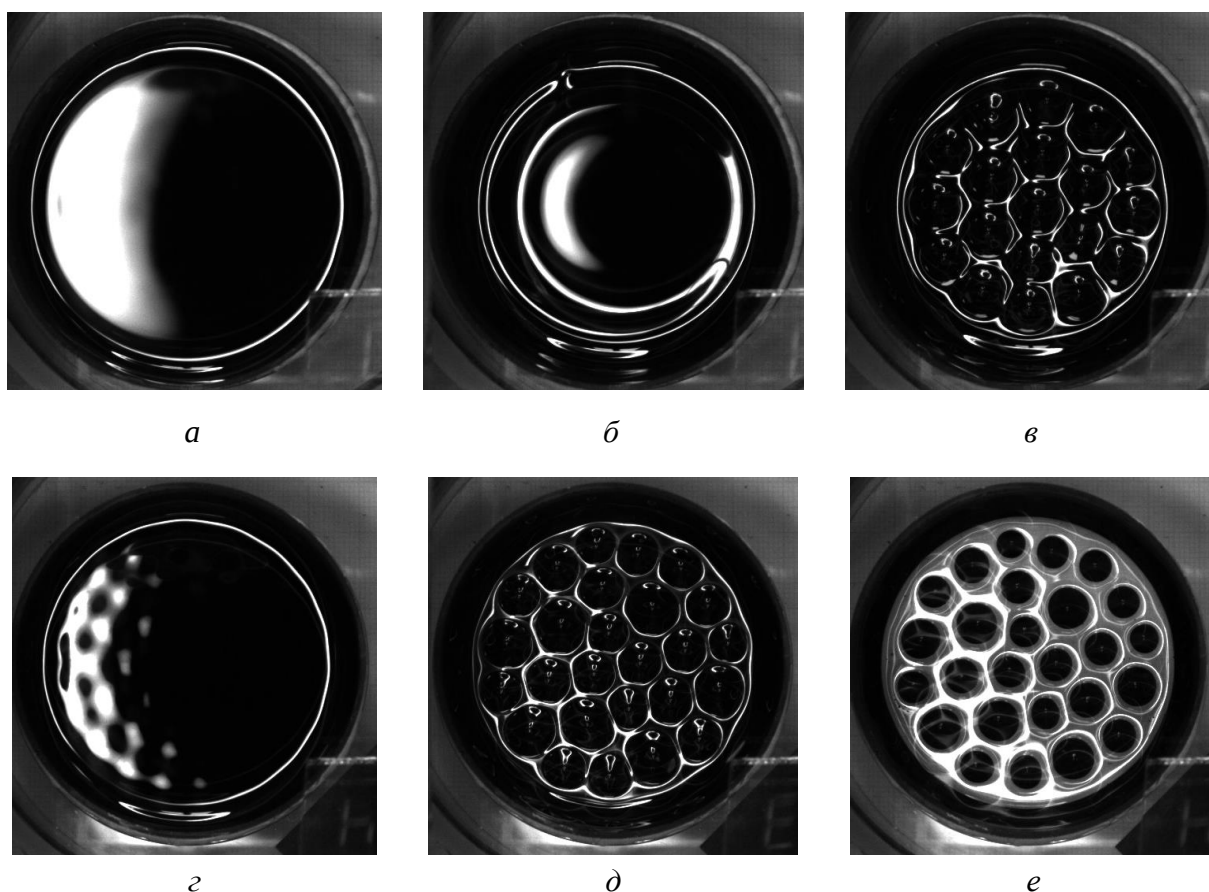
**Fig. 1.** Experimental setup: (a) 1 – liquid substrate (perfluorooctane); 2 – magnetic fluid; 3 – glass cuvette with liquids in it; 4 – Helmholtz coils; 5 – camera (б). The distribution of the field intensity of Helmholtz coils along their diameter in the plane of the cuvette (lines AB corresponds to  $D_1$ , lines CE –  $D_2$ ) obtained with the Hall Effect sensor

Для регистрации рельефа исследуемых жидкостей использовалась видеокамера 5, установленная над катушками Гельмгольца. В поле кадра дополнительно проецировались данные о силе тока, протекающего через обмотку катушек. Опыты были выполнены при температуре системы жидкостей и окружающей среды  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждения

В первой серии опытов исследуемый слой магнитной жидкости располагался на твердой смачиваемой поверхности дна кюветы (рис. 2, а). Варьируя толщину этого слоя и постепенно наращивая вели-

чину вертикально ориентированного магнитного поля, в эксперименте фиксировался момент наступления неустойчивости свободной поверхности  $H_f^*$  в виде периодической системы пиков (рис. 2, в). Перед распадом слоя МЖ на твердой подложке наблюдалась неустойчивость поверхности в виде концентрических окружностей (рис. 2, б), аналогично наблюдаемым в периодически меняющемся вертикальном поле [23]. Таким образом, неустойчивость межфазной границы «жидкость – твердая подложка» при некотором  $H_i^*$  происходит раньше неустойчивости свободной поверхности  $H_f^*$ . Для жидкой подложки наступление обоих типов неустойчивости ожидается при меньших значениях напряженности поля.



**Рис. 2.** Распад слоя МЖ 2 толщиной  $h = 3,3$  мм на твердой (а–в) и на жидкой (z–e) подложке под действием вертикального магнитного поля  $H$ , кА/м: а – 0; б – 8,7; в – 9,4; z – 5,5 =  $H_i^*$ ; д – 8,7; е – 8,8 =  $H_i^*$ ;  $D_1 = 59,4$  мм

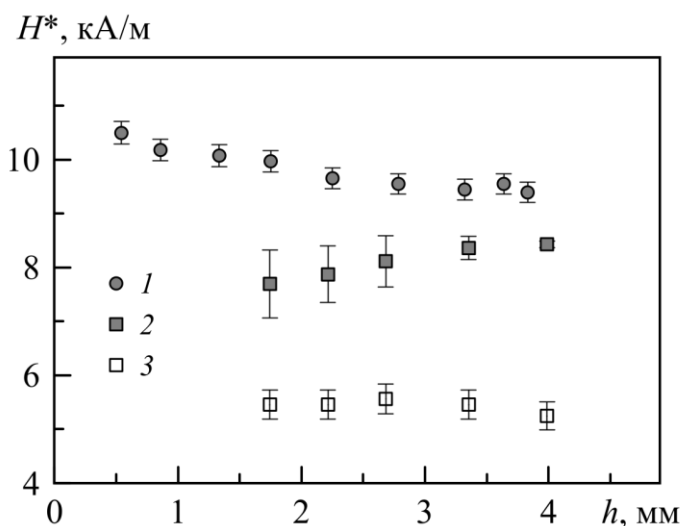
**Fig. 2.** Disintegration of the MF 2 layer of thickness  $h = 3.3$  mm on solid (a–v) and liquid substrate (r–e) under the action of a vertical magnetic field  $H$ , kA/m: а – 0; б – 8.7; в – 9.4; z – 5.5 =  $H_i^*$ ; д – 8.7; е – 8.8 =  $H_i^*$ ;  $D_1 = 59.4$  mm

Как было обнаружено ранее [20], отсутствие специального демпфирования экспериментальной установки создает условия для возникновения возмущений на свободной и межфазной поверхностях магнитной жидкости в виде гравитационно-капиллярных волн. Действие вертикального магнитного поля усиливает эти возмущения и приводит к формированию на свободной и межфазной поверхностях слоя МЖ рельефа в виде системы упорядоченных ячеек, как и в случае твердой подложки [4] при некотором характерном  $H_f^*$  (рис. 2,  $\varepsilon$ ). При этом степень деформации нижней границы слоя оказывается существенно выше, что подтверждает выводы [17], т.к. перепад плотности и величина ее межфазного натяжения оказываются меньше, чем соответствующие параметры для свободной поверхности МЖ. Разница обнаруживается при оценке количества «холмов» при наступлении неустойчивости межфазной границы «жидкость – жидкость» и количества капель,

образовавшихся при неустойчивости свободной поверхности слоя МЖ при  $H_f^*$  (рис. 2,  $\delta$ ).

Дальнейшее увеличение напряженности поля приводит к нарушению сплошности слоя и формированию упорядоченной системы отдельных капель феррожидкости (рис. 2,  $e$ ). Образующие упорядоченную структуру капли имеют вид плавающих конусов, погруженных вершиной в жидкость подложки. При дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля неустойчивость испытывала уже свободная поверхность капель и на ней пороговым образом возникали пики, как у известного «цветка Розенцвейга».

По сравнению со случаем твердой подложки [6] разрыв слоя магнитной жидкости на жидкой подложке происходил при значительно меньших значениях критической напряженности  $H_f^*$  [24], т.к. для этого достаточно, чтобы суммарная амплитуда возмущений обеих поверхностей слоя превысила его толщину (рис. 3).



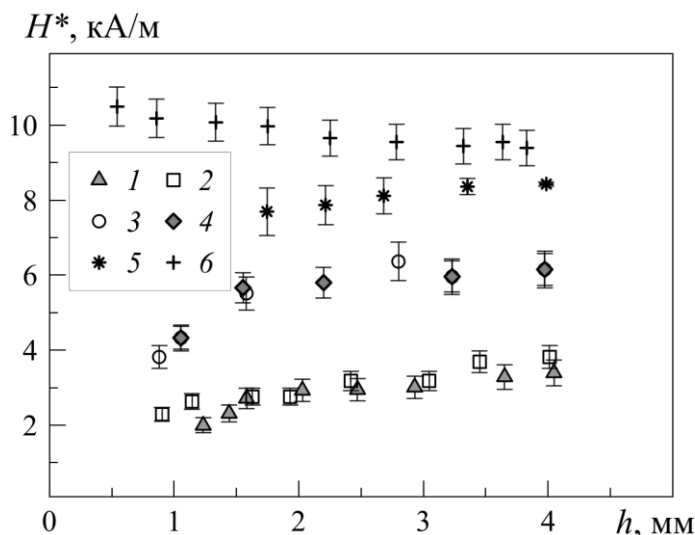
**Рис. 3.** Критическая напряженность магнитного поля  $H^*$  в зависимости от толщины слоя магнитной жидкости  $h$ , расположенного на твердой (1) и на жидкой подложке (2 –  $H_f^*$ , 3 –  $H_i^*$ ) для МЖ 2 с начальной магнитной восприимчивостью  $\chi_0 = 2,0$  в кювете диаметром  $D = 59,4$  мм

**Fig. 3.** Critical magnetic field strength  $H^*$  versus the magnetic fluid layer thickness  $h$ , located on a solid (1) and liquid substrate (2 –  $H_f^*$ , 3 –  $H_i^*$ ) obtained for MF 2 with the initial magnetic susceptibility  $\chi_0 = 2.0$  in a cuvette of  $D = 59.4$  mm

Критические значения напряженности поля  $H_f^*$  распада слоя на твердой подложке (см. рис. 3, кривая 1) в 2 раза превосходят значения неустойчивости межфазной поверхности  $H_i^*$  слоя магнитной жидкости на жидкой несмачиваемой подложке (кривая 3). При этом зависимость  $H(h)$  для твердой подложки явно имеет тенденцию к плавному снижению (кривая 1) по сравнению с таковой для жидкой подложки (кривая 2).

Для более детального анализа влияния свойств жидкостей в двухслойной системе на наступление неустойчивости был получен массив значений  $H^*(h)$  для раз-

личных МЖ (рис. 4). Отметим, что критическая напряженность поля  $H_f^*$  медленно возрастает с исходной толщиной слоя (рис. 4) для всех использованных в эксперименте магнитных жидкостей, расположенных на жидкой несмачиваемой подложке. Более существенное влияние оказывает величина магнитной восприимчивости феррожидкости. В частности, трехкратное увеличение магнитной восприимчивости вызывает снижение критической напряженности поля примерно в два раза. В то же время значение  $H_f^*$  очень слабо зависит от диаметра кюветы, что позволяет при необходимости проводить сопоставление со случаем полубесконечного слоя.



**Рис. 4.** Критическая напряженность магнитного поля  $H_i^*$  в зависимости от толщины слоя магнитной жидкости  $h$ . Начальная магнитная восприимчивость  $\chi_0$ : 1, 2 – 7,0; 3, 4 – 5,2; 5, 6 – 2,0; 1, 3, 5, 6 –  $D$ , мм: 59,4; 2, 4 – 89,0 [20; 23]; слой МЖ 2 на жидкой подложке (5), слой МЖ 2 на твердой подложке (6)

**Fig. 4.** Critical magnetic field strength  $H_i^*$  versus the thickness of the magnetic fluid layer  $h$ . Initial magnetic susceptibility  $\chi_0$ : 1, 2 – 7.0; 3, 4 – 5.2; 5, 6 – 2.0; 1, 3, 5, 6 –  $D$ , mm: 59.4; 2, 4 – 89.0 [20; 23]; layer of MF 2 on a liquid substrate (5), layer of MF № 2 on a solid substrate (6)

## Заключение

Использование жидкой подложки позволяет разорвать такие слои магнитной жидкости, деформация которых на твердой подложке ограничивается лишь периодическим возмущением поверхности.

Величина критической напряженности, приводящей к разрушению сплошного слоя на жидкой подложке, увеличивается с ростом толщины этого слоя. Возрастание магнитной восприимчивости магнитной жидкости ведет к снижению величины критической напряженности поля.

### Список литературы

1. Gailitis A. Form of surface instability of a ferromagnetic fluid // *Magnetohydrodynamics*. 1969. Vol. 5, no. 1. P. 68–70.
2. Cowley M. D., Rosensweig R. E. The interfacial stability of a ferromagnetic fluid // *J. Fluid Mech.* 1967. Vol. 30, pt. 4. P. 671–688.
3. Blum E., Cebers A., Maierov M. *Magnetic Fluids*. Berlin, Germany: Walter de Gruyter, 1997. 428 p.
4. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости // *Успехи физических наук*. 1974. Т. 17. С. 153–169.
5. Bashtovoi V. G. Instability of a stationary thin layer of a magnetizable liquid // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 1978. Vol. 19, is. 1. P. 65–69.
6. Berkovsky B., Bashtovoi V. Instabilities of magnetic fluids leading to rupture of continuity // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1980. Vol. 16, is. 2. P. 288–297.
7. Bacri J.-C., Salin D. First-order transition in the instability of a magnetic fluid interface // *J. Physique Lett.* 1984. Vol. 45. P. L-559–L-564.
8. Normal field instability and patterns in pools of ferrofluid / A. G. Boudouvis, J. L. Puchalla, L. E. Scriven, R. E. Rosensweig // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. Vol. 65, is. 2–3. P. 307–310.
9. Диканский Ю. И., Закирян А. Р., Мкртчян Л. С. Неустойчивость тонкого слоя магнитной жидкости в перпендикулярном магнитном поле // *Журнал теоретической физики*. 2010. Т. 80, вып. 9. С. 38–43.
10. Chen C.-Y., Li C.-S. Ordered microdroplet formations of thin ferrofluid layer breakups // *Phys. Fluids*. 2010. Vol. 22, is. 1. P. 014105.
11. Bacri J.-C., Perzynski R., Salin D. Instability of a ferrofluid film // *C. R. Acad. Sci. Paris*. 1988. Vol. 307, is. II. P. 699–704.
12. Barkov Yu. D., Bashtovoi V. G. Experimental investigation of instability of flat layers of magnetized liquid // *Magnetohydrodynamics*. 1977. Vol. 13, no. 4. P. 497–500.
13. Richter R., Lange A. Surface instabilities of ferrofluids // *Lect. Notes Phys.* 2009. Vol. 763. P. 157–247.
14. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. New York: Cambridge University Press, 1985. 357 c.
15. Bashtovoi V. G. Instability of a thin layer of a magnetic fluid with two free boundaries // *Magnetohydrodynamics*. 1977. Vol. 13, no. 3. P. 277–280.
16. 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.
17. Rannacher D., Engel A. Double Rosensweig instability in a ferrofluid sandwich structure // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 69. P. 066306(1–8).
18. Моцар А. А., Рекс А. Г., Ряполов П. А. Форма поверхности магнитной жидкости с ферромагнитным цилиндром в однородном магнитном поле // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2023. Т. 13, № 1. С. 134–149. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-134-149>.
19. 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, no. 2. С. 150–163. <http://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-150-163>.
20. Bushueva C. A. Drop structures formed by ferrofluid in the uniform magnetic field // *Magnetohydrodynamics*. 2013. Vol. 49, no. 2. P. 191–195. <http://doi.org/10.22364/mhd.49.3-4.64>.
21. Мизёв А. И., Брацун Д. А., Шмырова А. И. Влияние конвекции на формирование адсорбированной плёнки ПАВ при динамическом изменении площади поверхности раствора // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2016. Т. 9, № 3. С. 345–357. <http://doi.org/10.7242/1999-6691/2016.9.3.28>.
22. Косков М. А., Лебедев А. В., Иванов А. С. О методе дифференциальной прогонки для получения кривых намагничивания ферроколлоидов // *Известия Юго-Западного государственного*

университета. Серия: Техника и технологии. 2023. № 3. С. 89–104. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-89-104>

23. Khokhryakova (Bushueva) C., Kostarev K., Shmyrova A. Deformation of ferrofluid floating drop under the action of magnetic field as method of interface tension measurement // *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2019. Vol. 101. P. 186–192.

24. Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V. Stability of a ferrofluid layer on a liquid substrate // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1809. Art. no. 12021(6). <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1809/1/012021>.

## References

1. Gailitis A. Form of surface instability of a ferromagnetic fluid. *Magnetohydrodynamics*, 1969, vol. 5, no. 1, pp. 68–70.
2. Cowley M. D., Rosensweig R. E. The interfacial stability of a ferromagnetic fluid. *J. Fluid Mech.*, 1967, vol. 30, pt. 4, pp. 671–688.
3. Blum E., Cebers A., Maiorov M. *Magnetic Fluids*. Berlin, Germany: Walter de Gruyter, 1997. 428 p.
4. Shliomis M. I. Magnitnye zhidkosti [Magnetic fluids]. *Physics-Uspekhi*, 1974, vol. 17, pp. 153–169.
5. Bashtovoi V. G. Instability of a stationary thin layer of a magnetizable liquid. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1978, vol. 19, is. 1, pp. 65–69.
6. Berkovsky B., Bashtovoi V. Instabilities of magnetic fluids leading to rupture of continuity. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1980, vol. 16, is. 2, pp. 288–297.
7. Bacri J.-C., Salin D. First-order transition in the instability of a magnetic fluid interface. *J. Physique Lett.*, 1984, vol. 45, pp. L-559–L-564.
8. Boudouvis A. G., Puchalla J. L., Scriven L. E., Rosensweig R. E. Normal field instability and patterns in pools of ferrofluid. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1987, vol. 65, is. 2–3, pp. 307–310.
9. Dikansky Y. I., Zakinyan A. R., Mkrtchyan L. S. Neustoichivost' tonkogo sloya magnitnoi zhidkosti v perpendikulyarnom magnitnom pole [Instability of a thin layer of a magnetic fluid in a perpendicular magnetic field]. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2010, vol. 55 (9), pp. 1270–1274.
10. Chen C.-Y., Li C.-S. Ordered microdroplet formations of thin ferrofluid layer breakups. *Phys. Fluids*, 2010, vol. 22, is. 1, pp. 014105.
11. Bacri J.-C., Perzynski R., Salin D. Instability of a ferrofluid film. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1988, vol. 307, is. II, pp. 699–704.
12. Barkov Yu. D., Bashtovoi V. G. Experimental investigation of instability of flat layers of magnetized liquid. *Magnetohydrodynamics*, 1977, vol. 13, no. 4, pp. 497–500.
13. Richter R., Lange A. Surface instabilities of ferrofluids. *Lect. Notes Phys.*, 2009, no. 763, pp. 157–247.
14. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. New York, Cambridge University Press, 1985. 357 c.
15. Bashtovoi V. G. Instability of a thin layer of a magnetic fluid with two free boundaries. *Magnetohydrodynamics*, 1977, vol. 13, no. 3, pp. 277–280.
16. Bashtovoi V. G., Krakov M. S., Reks A. G. Instability of a flat layer of magnetic liquid for supercritical magnetic fields. *Magnetohydrodynamics*, 1985, no. 1, pp. 14–18.
17. Rannacher D., Engel A. Double Rosensweig instability in a ferrofluid sandwich structure. *Phys. Rev. E.*, 2004, vol. 69, pp. 066306.
18. Motsar A. A., Reks A. G., Rjapolov P. A. Forma poverkhnosti magnitnoi zhidkosti s ferromagnitnym tsilindrom v odnorodnom magnitnom pole [Surface shape of a magnetic fluid with a ferromagnetic cylinder in a uniform magnetic field]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2023, vol. 13(1), pp. 134–149. <http://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-134-149>

19. Zaliatsila A. A., Reks A. G. Forma i ustoichivost' lokal'nogo teploperedayushchego magnitno-zhidkostnogo pokrytiya na plastine [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 Technology*, 2023, vol. 13(2), pp. 150–163. <http://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-150-163>
20. Bushueva C. A. Drop structures formed by ferrofluid in the uniform magnetic field. *Magnetohydrodynamics*, 2013, vol. 49, no. 2, pp. 191–195. <http://doi.org/10.22364/mhd.49.3-4.64>
21. Mizev A. I., Bratsun D. A., Shmyrova A. I. Vliyanie konveksii na formirovanie adsorbiruvannoi plenki PAV pri dinamicheskom izmenenii ploshchadi poverkhnosti rastvora [Influence of convection on the formation of adsorbed film surfactants under dynamic changes in the surface area of solution]. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred = Computational Continuum Mechanics*, 2016, vol. 9, pp. 345–357. <http://doi.org/10.7242/1999-6691/2016.9.3.28>
22. Koskov M. A., Lebedev A. V., Ivanov A. S. O metode differentsial'noi progonki dlya polucheniya krivyykh namagnichivaniya ferrokolloidov [On the differential sweep method for obtaining magnetization curves of ferrocolloids]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2023, no. 3, pp. 89–104. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-89-104>
23. Khokhryakova (Bushueva) C., Kostarev K., Shmyrova A. Deformation of ferrofluid floating drop under the action of magnetic field as method of interface tension measurement. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2019, vol. 101, pp. 186–192.
24. Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V. Stability of a ferrofluid layer on a liquid substrate. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1809, art. no. 12021(6). <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1809/1/012021>

---

### Информация об авторе / Information about the Author

**Хохрякова Кристина Андреевна**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: [bca@icmm.ru](mailto:bca@icmm.ru), ORCID: 0000-0002-9880-6111

**Christina A. Khokhryakova**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Researcher at the Laboratory of Disperse Systems Dynamics, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science, Perm, Russian Federation, e-mail: [bca@icmm.ru](mailto:bca@icmm.ru), ORCID: 0000-0002-9880-6111

## Оригинальная статья / Original article

УДК 535.212:544.52

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-109-122>

## Исследование фотодеградации тиазинового красителя метиленового синего при воздействии лазерным источником для фотодинамической терапии

Д. С. Рассеко<sup>1</sup>✉, М. А. Пугачевский<sup>1</sup>, А. И. Жакин<sup>1</sup><sup>1</sup> Юго-Западный государственный университет

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

✉ e-mail: rasseko.dmitriy@bk.ru

### Резюме

**Цель исследования.** Изучить процесс фотодеградации метиленового синего под действием лазерного излучения с длиной волны 660 нм, используемого для установок фотодинамической терапии, на предмет формирования активных форм кислорода, в частности короткоживущих гидроксильных радикалов с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

**Методы.** Определение остаточной концентрации метиленового синего в процессе фотодеградации производилось с помощью спектрометра HR2000. Детектирование образования гидроксильных групп осуществляли с помощью ЭПР-спектрометра SPINSCAN X.

**Результаты.** Анализ данных фотодеградации метиленового синего показывает, что под действием лазерного излучения с длиной волны 660 нм происходит разрушение структуры метиленового синего, проявляющееся в постепенном обесцвечивании раствора красителя. При добавлении триафлавина в раствор скорость фотодеградации метиленового синего значительно замедляется. Анализ данных ЭПР-спектроскопии показывает, что при воздействии красным лазером на метиленовый синий в растворе начинают интенсивно формироваться (ОН<sup>•</sup>) радикалы. Их содержание значительно возрастает с увеличением мощности облучения.

**Заключение.** Облучение лазерным источником мощностью 0,3–1 Вт с длиной волны 660 нм водного раствора тиазинового красителя метиленового синего приводит к его активной фотодеградации. Добавление триафлавина приводит к замедлению процесса фотодеградации метиленового синего при облучении красным светом за счёт расходования части генерируемых кислородсодержащих радикалов на деградацию триафлавина. По данным ЭПР спектроскопии с использованием спиновых ловушек ДМПО доказано, что при облучении метиленового синего красным лазером происходит активное образование гидроксильных ОН<sup>•</sup> радикалов. Установлено, что с увеличением интенсивности лазерного излучения количество генерированных гидроксильных радикалов (ОН<sup>•</sup>) значительно увеличивается. Представленные результаты могут способствовать разработке эффективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии опухолевых новообразований.

**Ключевые слова:** метиленовый синий; триафлавин; ЭПР спектроскопия; лазерное излучение; ОН<sup>•</sup> радикалы.

**Финансирование:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Министерства образования и науки Курской области (Соглашение № 23-29-10198, №173). Работа выполнена также при поддержке Министерства образования и науки РФ (з/з 2020 № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1155).

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

**Для цитирования:** Рассеко Д. С., Пугачевский М. А., Жакин А. И. источником для фотодинамической терапии // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 109–122. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-109-122>.

Поступила в редакцию 12.10.2023

Подписана в печать 20.11.2023

Опубликована 25.12.2023

## Study of Photodegradation of Thiazion Dye Methylene Blue under Exposure to a Laser for Photodynamic Therapy

Dmitriy S. Rasseko<sup>1✉</sup>, Maksim A. Pugachevskii<sup>1</sup>, Anatoly I. Zhakin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Southwest State University  
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: rasseko.dmitriy@bk.ru

### Abstract

**Purpose.** To study the process of photodegradation of methylene blue under the influence of laser radiation with a wavelength of 660 nm, used for photodynamic therapy installations, for the formation of reactive oxygen species, in particular short-lived hydroxyl radicals, using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy.

**Methods.** The residual concentration of methylene blue during photodegradation was determined using an HR2000 spectrometer. The formation of hydroxyl groups was detected using an EPR spectrometer SPINSCAN X.

**Results.** Analysis of data on the photodegradation of methylene blue shows that under the influence of laser radiation with a wavelength of 660 nm, the structure of methylene blue is destroyed, manifested in the gradual discoloration of the dye solution. When trypaflavin is added to the solution, the rate of photodegradation of methylene blue slows down significantly. Analysis of ESR spectroscopy data shows that when methylene blue is exposed to a red laser, (OH<sup>•</sup>) radicals begin to intensively form in the solution. Their content increases significantly with increasing irradiation power.

**Conclusion.** Irradiation of an aqueous solution of the thiazion dye methylene blue by a laser source with a power of 0.3–1 W and a wavelength of 660 nm leads to its active photodegradation. The addition of trypaflavin leads to a slow-down in the process of photodegradation of methylene blue when irradiated with red light due to the consumption of part of the generated oxygen-containing radicals for the degradation of trypaflavin. According to EPR spectroscopy data using DMPO spin traps, it has been proven that when methylene blue is irradiated with a red laser, active formation of hydroxyl OH<sup>•</sup> radicals occurs. It was found that with increasing laser radiation intensity, the amount of generated hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>) increases significantly. The presented results may contribute to the development of effective photosensitizers for photodynamic therapy of tumor tumors.

**Keywords:** methylene blue; trypaflavin; EPR spectroscopy; laser radiation; OH<sup>•</sup> radicals.

**Funding:** The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation and the Ministry of Education and Science of the Kursk Region (Agreement No. 23-29-10198, No. 173). The work was also carried out with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (G/Z 2020 No. 0851-2020-0035), as part of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority-2030" (Agreement No. 075-15-2021-1155).

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

**For citation:** Rasseko D. S., Pugachevskii M. A., Zhakin A. I. Study of Photodegradation of Thiazion Dye Methylene Blue under Exposure to a Laser for Photodynamic Therapy. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 109–122. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-109-122>

Received 12.10.2023

Accepted 20.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

В последнее время активно ведутся исследования по разработке эффективных и безопасных сенсibilизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний [1]. Известно, что при ФДТ фотосенсibilизаторы, поглощая оптические излучения, передают энергию световых квантов кислороду, растворенному в крови и тканях организма, что обеспечивает формирование высокоактивных кислородсодержащих радикалов, атакующих опухолевые клетки. При этом сенсibilизаторы должны отвечать ряду требований, таких как: наличие низкой темновой и световой токсичности, высокая селективность накопления в злокачественных тканях; сильное поглощение в красном и ближнем ИК-диапазоне, где биологические ткани обладают наибольшим пропусканием с глубиной до 3 см, высоким квантовым выходом образования синглетного кислорода и др. В работах [2; 3] было высказано предположение, что тиазиновый краситель метиленовый синий (МБ) может выступать в качестве фотосенсibilизатора для ФДТ. Так при облучении МБ терапевтическим источником с длиной волны 600–900 нм возможно активное поглощение оптических фотонов красителем и фотогенерация в нем электрон-дырочных носителей, которые в дальнейшем способны инициировать каскад окислительно-восстановительных реакций, приводящих к дегradации органических клеточных компонентов и, как следствие, гибели опухолевых клеток.

Метиленовый синий является ароматическим и гетероциклическим красителем, имеющим молекулярную массу 319,85 г/моль, и с молекулярной формулой  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , а также с максимальной длиной волны поглощения 663 нм [4; 5]. В работах [6; 7] было показано, что под дей-

ствием красного лазерного света происходит фотодегradация метиленового синего. Можно предположить, что разрушение метиленового синего и высвечивание раствора на его основе происходит за счет формирования высокоактивных кислородсодержащих радикалов, в частности короткоживущих гидроксильных радикалов, которые атакуют молекулы метиленового синего и разрушают центры окраски. Известно, что с помощью исследований электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [8–11], применяя спиновые ловушки, как, например, N-оксид 5,5-диметил-1-пирролин (ДМПО), можно качественно доказать формирование и количественно определить содержание гидроксильных радикалов  $\cdot OH$  в реакционной системе. Тем самым можно изучить механизм и закономерности разложения метиленового синего при облучении внешним источником, что является важным моментом в определении его фотостабильности как сенсibilизатора для фотодинамической терапии. Таким образом, данная работа посвящена изучению и выявлению закономерностей процесса фотодегradации метиленового синего под действием лазерного излучения с длиной волны 660 нм на предмет формирования короткоживущих гидроксильных радикалов с помощью исследований спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

## Материалы и методы

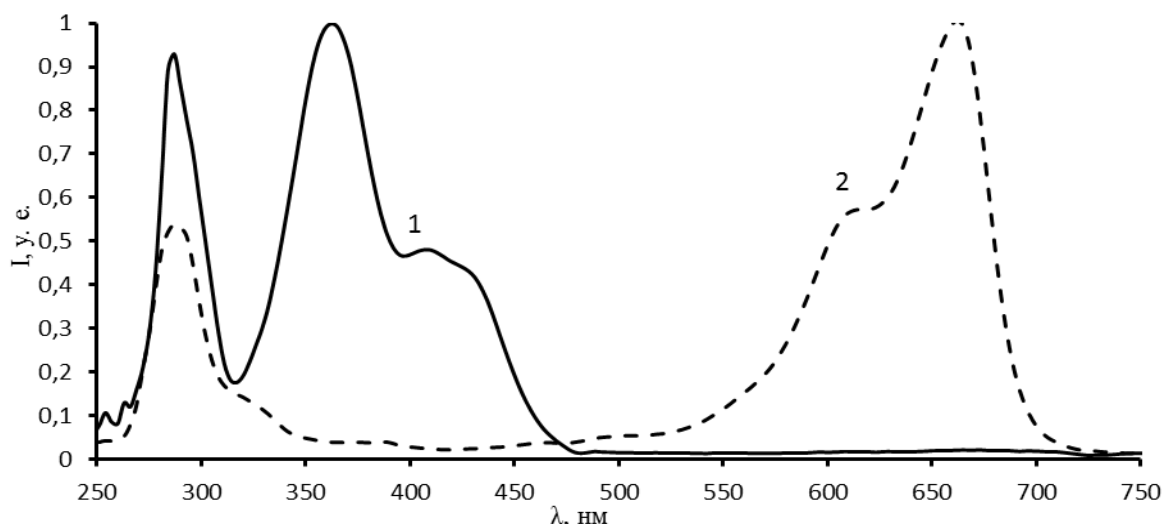
Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса в сочетании с метками спиновых ловушек является популярным методом определения гидроксильных радикалов ( $\cdot OH$ ) [10; 12–15]. Сам метод ЭПР основывается на эффекте Зеемана, который заключается в расщеплении электронных энергетических уровней в условиях внешнего магнитного поля [16]. Экспериментальные исследования по

ЭПР-спектроскопии проводятся в различных частотных диапазонах, среди которых наиболее распространенным является X-диапазон при приложении магнитного поля около 3480 G, с резонансной частотой  $\sim 8,75$  ГГц (значения частоты зависят от фактора  $g$ ). По практическим соображениям в исследованиях удобно фиксировать постоянной частоту микроволн, одновременно варьируя значение индукции магнитного поля в заданном диапазоне. Магнитное поле при этом модулируется, что даёт возможность использовать фиксированное усиление, что значительно повышает чувствительность метода. ЭПР-спектры, как правило, измеряются как первая производная спектров поглощения. Последний может быть легко восстановлен при помощи интегрирования измеренного сигнала, двойное интегрирование определяет площади пиков, которые будут пропорциональны числу спинов в образце [16; 17].

В качестве спиновой ловушки для радикалов активно используется N-оксид 5,5-диметил-1-пирролин (ДМПО) [18; 19]. Свободный радикал ( $\cdot\text{OH}$ ) способен вступать в реакцию со спиновой ловушкой, образуя при этом более долговечный парамагнитный спиновый аддукт (ДМПО-ОН). ДМПО может использоваться и для детектирования радикала  $\text{O}_2^-$ , но реакция захвата при этом оказывается затруднённой из-за низкой скорости. Образованный таким способом аддукт представляет спектр, который аналогичен спектру для других пероксильных аддуктов. ЭПР очень чувствителен к частицам с неспаренными электронами. Так как частицы, имеющие закрытую оболочку, не формируют ЭПР сигнал, то интерпретация данных значительно упрощается в сравнении с другими методами. Также достаточно легко достигается высокая чувствительность метода (до  $10^9$  спинов).

Помимо ЭПР существуют и другие методы детектирования радикалов, которые образуются при фотокатализе, например спектроскопия переходного поглощения [20]. По сравнению с ЭПР у неё очень высокое временное разрешение в порядке наносекунд, что может дать более полную информацию о происходящих процессах, но её сложно интерпретировать. Определению спектральных полос мешает низкое спектральное разрешение и невысокая специфичность метода. Другим инструментом служит инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье-диффузного отражения [21; 22]. Однако из-за того, что  $\text{H}_2\text{O}$  и органические растворители имеют сильное поглощение в инфракрасной области, использование данного метода значительно ограничено. Микроволновая проводимость с временным разрешением также может быть задействована, но она способна детектировать только свободные электроны [23]. Можно использовать также и комбинацию нескольких методов, например ЭПР с ИК-спектроскопией [24]. В нашем случае была использована ЭПР-спектроскопия как основной метод исследований.

Для дополнительного доказательства формирования гидроксильных радикалов при облучении метиленового синего красным светом был использован метод оптической спектроскопии для наблюдения за фотодеградацией центров окраски как раствора метиленового синего, так и органического красителя трипафлавина ( $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{ClN}_6(\text{HCl})$ ). Стоит отметить, что спектры оптического поглощения красителей метиленового синего и трипафлавина принципиально различаются (рис. 1), что позволяет селективно активировать красители при облучении светом различной длины волны.



**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения красителей: 1 – трипафлавина; 2 – метиленового синего

**Fig. 1.** Optical absorption spectra of dyes: 1 – tripaflavin; 2 – methylene blue

Было высказано предположение, что при облучении красным светом на метиленовом синем будут формироваться активные кислородсодержащие радикалы, в то время как на трипафлавине оптические фотоны с длиной волны 660 нм практически не поглощаются и, соответственно, не происходит возбуждение электрон-дырочных пар. В этом случае разрушение центров окраски трипафлавина возможно только при химическом воздействии активных радикалов, формирующихся на метиленовом синем. С красителями метиленовым синим и трипафлавином было проведено два эксперимента, в первом в кювету наливали 1 мл дистиллированной воды и 40 мкл водного раствора метиленового синего. Включался лазер 660 нм на 0,5 Вт и после 30 с добавлялось 40 мкл водного раствора трипафлавина (разбавлен в 20 раз) и снимались спектры ещё 60 с. Во втором эксперименте при включенном лазере 660 нм на 0,5 Вт сначала добавляли 40 мкл трипафлавина, а затем уже после 40 с облучения добавляли 40 мкл метиленового синего. В первом случае съёмку спектров проводили на 660 нм,

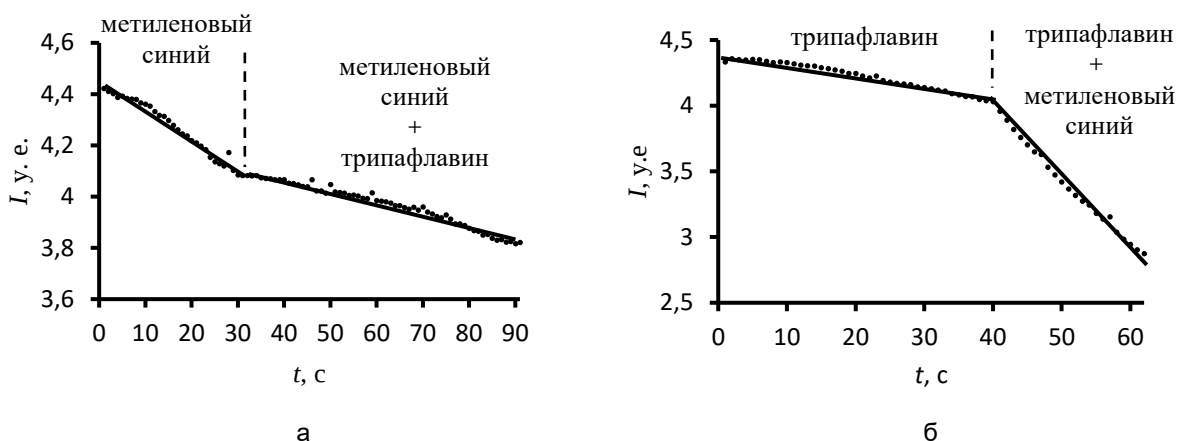
тем самым регистрируя остаточное содержание метиленового синего в растворе, во втором на 340 нм – для регистрации содержания в растворе трипафлавина.

Эксперимент с ЭПР проводили следующим образом: смешивали водный раствор метиленового синего с ДМПО в соотношении 1:5, после чего 10 мкл смеси помещали в стеклянный капилляр для измерений в спектрометре SPINSCAN X. Далее измерения проводились при включённой лазерной установке Аллод-01 с длиной волны излучения 660 нм. Были установлены следующие параметры измерений: центральное значение магнитного поля 336 мТл, ширина развёртки 15 мТл, амплитуда модуляции 100 мТл. Второй эксперимент с ЭПР проводился при следующих параметрах: центральное магнитное поле 336,95 мТл, ширина развёртки 0,8 мТл, амплитуда модуляции 100 мТл. ЭПР-спектры регистрировались с периодичностью в 10 с. Также был осуществлен эксперимент, где в моменты времени включался лазерный свет на 10 с с одновременной регистрацией ЭПР-спектров.

## Результаты и их обсуждение

Для доказательства формирования гидроксильных радикалов при облучении красителя метиленового синего красным светом был использован метод оптической спектроскопии, с помощью которого в режиме реального времени наблюдалось

высвечивание центров окраски в водном растворе красителя при облучении лазерным источником с длиной волны 660 нм. На рисунке 2 представлены кинетические кривые фотодеградации раствора метиленового синего как чистого, так и с добавлением триафлавина.



**Рис. 2.** Кинетические кривые фотодеградации при воздействии лазерным излучением мощностью 0,5 Вт: а – на раствор метиленового синего с последующим добавлением триафлавина после 30 с облучения; б – на раствор триафлавина при красном лазерном излучении (0,5 Вт) с добавлением метиленового синего через 40 с облучения

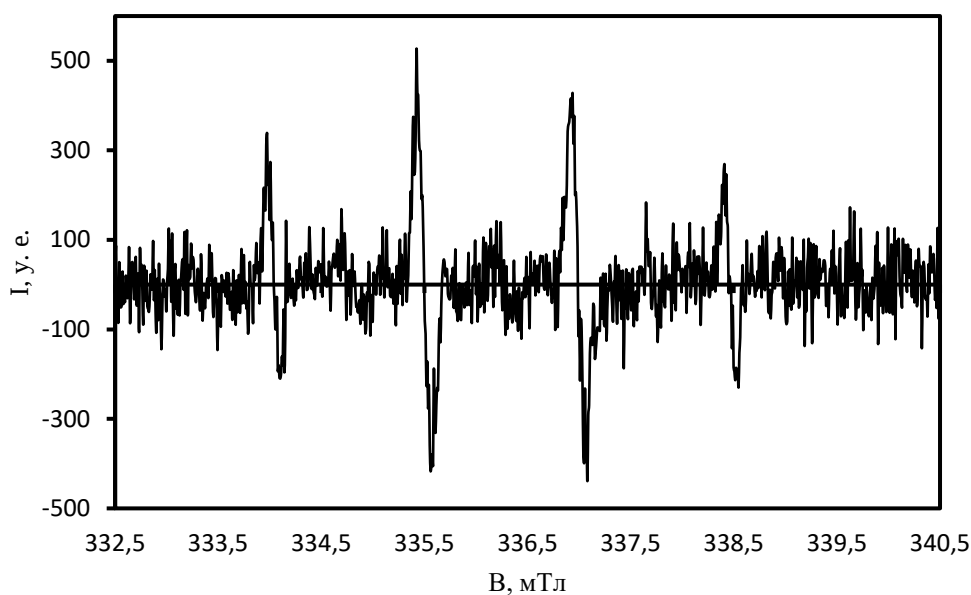
**Fig. 2.** Kinetic curve of photodegradation when exposed to laser radiation with a power of 0,5 W: а – to a methylene solution followed by the addition of triaflavin after 30 seconds of irradiation; б – to a triaflavin solution under red laser radiation (0,5 W), with the addition of methylene blue after 40 seconds of irradiation

На рисунке 2, а видно, что добавление триафлавина значительно уменьшает скорость разложения метиленового синего. Скорость реакции снижается с  $11,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Объяснением может служить то, что часть фотогенерированных радикалов, помимо красителя метиленового синего, начинает активно атаковать триафлавин.

На рисунке 2, б хорошо заметно, что активная фотодеградация триафлавина начинается только после добавления в раствор метиленового синего, на котором поглощение света с длиной волны 660 нм

и образование кислородсодержащих радикалов происходит значительно активней. Скорость реакции увеличивается больше, чем в пять раз, с  $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $51,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

В ЭПР-экспериментах водный раствор метиленового синего смешивали со спиновой ловушкой ДМПО и производили измерения с помощью спектрометра SPINSCAN X. На рисунке 3 представлены ЭПР-спектры гидроксильных радикалов ( $\cdot\text{OH}$ ), которые формируются на метиленовом синем при облучении лазером мощностью 0,5 Вт.

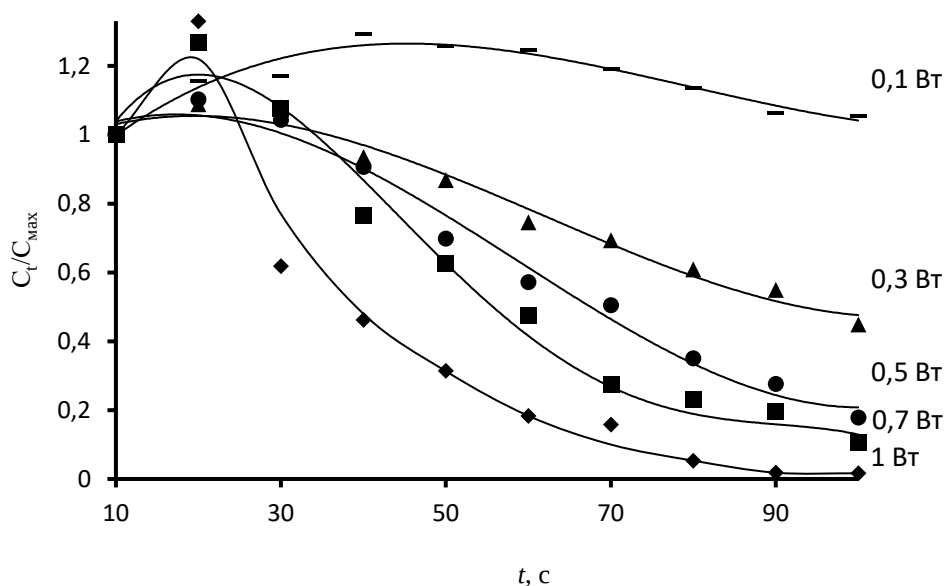


**Рис. 3.** Спектры радикалов  $\cdot\text{OH}$  в метиленовом синем при облучении лазером мощностью 0,5 Вт

**Fig. 3.** Spectra of  $\cdot\text{OH}$  radicals in methylene blue irradiated with a 0,5 W laser

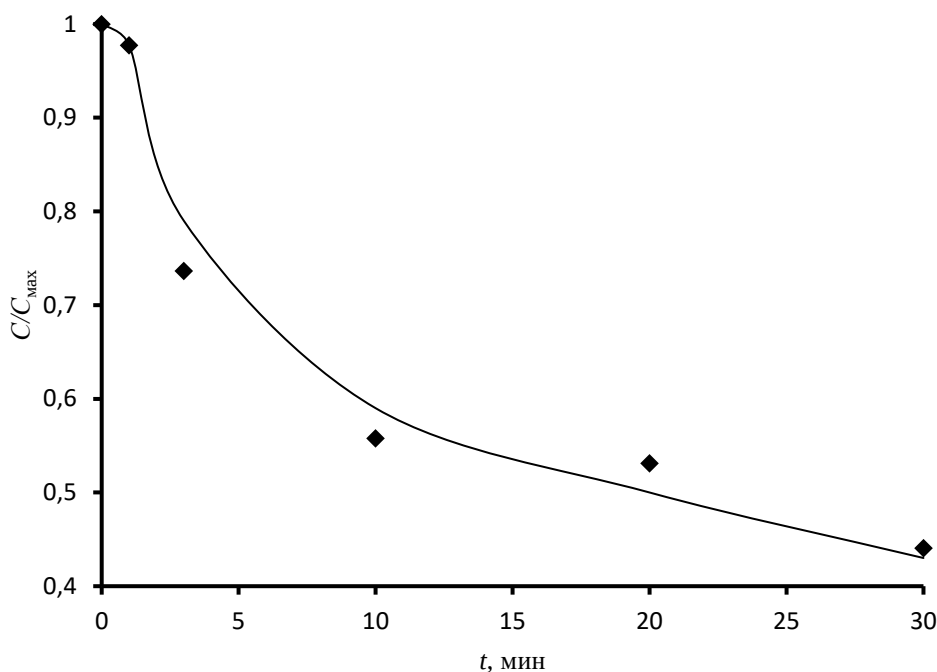
На рисунке 4 представлены графики, на которых видно, как снижается концентрация  $\cdot\text{OH}$  радикалов в метиленовом си-

нем с течением времени при различной интенсивности облучения.



**Рис. 4.** Зависимости концентрации гидроксильных групп в непрерывно облучаемом лазерным источником различной интенсивности метиленовым синим от времени

**Fig. 4.** Dependence of the concentration of hydroxyl groups in continuously irradiated methylene blue laser source of varying intensity on time



**Рис. 5.** Зависимость концентрации гидроксильных групп при кратковременном (10 с) облучении метиленового синего лазерным излучением 0,5 Вт в различные моменты времени

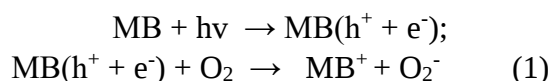
**Fig. 5.** Dependence of the concentration of hydroxyl groups during short-term (10 seconds) irradiation of methylene blue with laser radiation of 0,5 W at different times

На рисунках 4 и 5 хорошо заметно, что сначала интенсивность образования  $\cdot\text{OH}$  радикалов возрастает, а затем начинает лавинообразно снижаться. При этом чем больше интенсивность излучения лазера, тем быстрее уменьшается концентрация  $\cdot\text{OH}$  радикалов. Это можно объяснить следующим образом. При включении лазерного излучения в метиленовом синем формируются  $\cdot\text{OH}$  радикалы, с которыми ДМПО аддукты начинают активно взаимодействовать, в результате чего образуются спиновые аддукты (ДМПО-ОН). Стоит отметить, что время жизни этих аддуктов ограничено, как правило, не больше 30 мин, поскольку они сами быстро разрушаются под действием активных кислородсодержащих радикалов, находящихся в растворе.

Поэтому лавинообразное снижение их концентрации связано с другим факто-

ром, заключающимся в окислении аддукта из-за избытка образования радикалов  $\cdot\text{OH}$  в метиленовом синем.

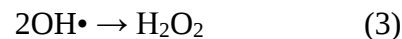
Сам процесс фотодеградации метиленового синего может быть описан следующим образом:



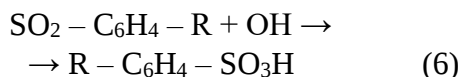
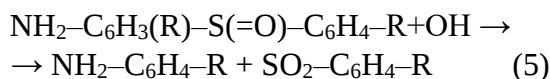
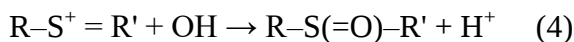
В основных средах образование радикалов  $\cdot\text{OH}$  происходит при моноэлектронном восстановлении радикалов  $\text{MB}^+$  на  $\text{OH}^-$ :



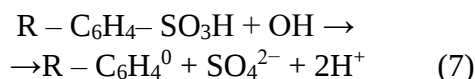
Радикалы  $\cdot\text{OH}$  реагируют друг с другом, образуя  $\text{H}_2\text{O}_2$ , являющийся важным активным веществом в процессах разложения органических загрязнителей:



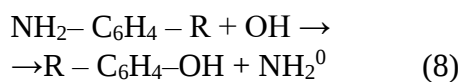
Основные реакции для фотолиза метиленового синего представлены ниже:



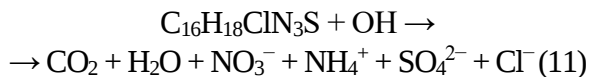
Воздействие  $\bullet OH$  приводит к образованию  $SO_4^{2-}$ :



Также атакой  $\bullet OH$  объясняется образование  $NH_4^+$ :



Общее уравнение для фотодегradации метиленового синего можно выразить таким образом [25]:



$\bullet OH$  принимает активное участие в раскрытии кольца метиленового синего, в начальной стадии фотодегradации он атакует группу  $C-S^+ = C$ . Индуцированный дырками  $H^+$  принимает активное участие в образовании связей  $CH$  и  $NH$ , именно благодаря тому, что более сложная молекула расщепляется на более мелкие промежуточные продукты и происходит фотодегradация метиленового синего. Известны исследования, в которых при помощи ИК-спектроскопии было обнаружено, что группы  $\bullet OH$  во время разложения метиленового синего атакуют боковые цепи, что приводит к удалению метильной группы  $CH_3$ . Скорость разложения красителя зависит от таких параметров, как время облучения и интенсивность источника света, начальной концентрации

метиленового синего, кислотности раствора, действия окислителей, действия поглотителей радикалов и ионов [26].

Таким образом, на основании представленных данных можно заключить, что процесс фотодегradации чистого метиленового синего под действием красного лазерного излучения с длиной волны 660 нм происходит за счёт образования гидроксильных радикалов и носит окислительно-восстановительный характер. Полученные результаты могут быть использованы для выработки новых решений по повышению эффективности очистки промышленных сточных вод от загрязнения красителями, а также в области медицины для лечения онкологических заболеваний, где метиленовый синий может выступать как фотосенсибилизатор для уничтожения раковых клеток.

## Выводы

1. Облучение лазерным источником с длиной волны 660 нм водного раствора тиазинового красителя метиленового синего приводит к его активной фотодегradации.

2. Добавление триафлавина приводит к замедлению процесса фотодегradации метиленового синего при облучении красным светом за счёт расходования части генерируемых кислородсодержащих радикалов на деградацию триафлавина.

3. По данным ЭПР-спектроскопии с добавлением спиновой ловушки ДМПО доказано, что при облучении метиленового синего лазерным излучением с длиной волны 660 нм происходит активное образование гидроксильных  $OH^\bullet$  радикалов.

4. Установлено, что с увеличением интенсивности лазерного излучения количество генерированных гидроксильных радикалов ( $OH^\bullet$ ) значительно увеличивается.

### Список литературы

1. Photodynamic effect of methylene blue and low level laser radiation in head and neck squamous cell carcinoma cell lines / B. Kofler, A. Romani, C. Pritz, T. Steinbichler, V. Scharfetter, H. Riechelmann, J. Dudas // *International Journal of Molecular Sciences*. 2018. Vol. 19, no. 4. Art. no. 1107. <https://doi.org/10.3390/ijms19041107>.
2. Effect of methylene blue photodynamic therapy on human neutrophil functional responses / E. Trevisan, R. Menegazzi, G. Zabucchi, B. Troian, S. Prato, F. Vita, V. Rapozzi, M. Grandolfo, V. Borelli // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2019. Vol. 199. P. 111605. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111605>.
3. Methylene blue-mediated photodynamic therapy in the treatment of oral microbiota. A Systematic Review / L. C. T. Moreti, L. A. Garcia, K. G. C. Fernandes, D. I. Kozusny-Andreani, J. A. S. Souza, C. R. Tim // *Research, Society and Development*. 2022. Vol. 11, no. 6. P. e53411629001. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i6.29001>.
4. Kuang Y., Zhang X., Zhou S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification // *Water*. 2020. Vol. 12, no. 2. P. 587. <https://doi.org/10.3390/w12020587>.
5. Fast and highly efficient removal of dye from aqueous solution using natural locust bean gum based hydrogels as adsorbent / S. Pandey, J. Y. Do, J. Kim, M. Kang // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 143. P. 60–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.002>.
6. On the discoloration of methylene blue by visible light / A. Sáenz-Trevizo, P. Pizá-Ruiz, D. Chávez-Flores, J. Ogaz-Parada, P. Amézaga-Madrid, A. Vega-Ríos, M. Miki-Yoshida // *Journal of Fluorescence*. 2019. Vol. 29, no. 1. P. 15–25. <https://doi.org/10.1007/s10895-018-2304-6>.
7. Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer / Y. Ye, H. Bruning, D. Yntema, M. Mayer, H. Rijnaarts // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 316. P. 872–881. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.053>.
8. Fadda A., Barberis A., Sanna D. Influence of pH, buffers and role of quinolinic acid, a novel iron chelating agent, in the determination of hydroxyl radical scavenging activity of plant extracts by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) // *Food Chemistry*. 2018. Vol. 240. P. 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.076>.
9. Reactive oxygen species formation at Pt nanoparticles revisited by electron paramagnetic resonance and electrochemical analysis / S. den Hartog, M. Samanipour, H. Y. V. Ching, S. Van Doorslaer, T. Breugelmans, A. Hubin, J. Ustarroz // *Electrochemistry Communications*. 2021. Vol. 122. Art. no. 106878. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106878>.
10. Sanna D., Fadda A. Role of the Hydroxyl radical-generating system in the estimation of the antioxidant activity of plant extracts by electron paramagnetic resonance (EPR) // *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 14. Art. no. 4560. <https://doi.org/10.3390/molecules27144560>.
11. Estimation of the local concentration of the markedly dense hydroxyl radical generation induced by X-rays in water / K. I. Matsumoto, M. Ueno, Y. Shoji, I. Nakanishi // *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 3. Art. no. 592. <https://doi.org/10.3390/molecules27030592>.
12. Electron spin resonance evidence for electro-generated hydroxyl radicals / S. Pei, S. You, J. Ma, X. Chen, N. Ren // *Environmental Science and Technology*. 2020. Vol. 54, no. 20. P. 13333–13343. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05287>.
13. Electron paramagnetic resonance of sonicated powder suspensions in organic solvents / H. Laajimi, M. Mattia, R. S. Stein, C. L. Bianchi, D. C. Boffito // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. Vol. 73. Art. no. 105544. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105544>.
14. Electron paramagnetic resonance for the detection of electrochemically generated hydroxyl radicals: issues associated with electrochemical oxidation of the spin trap / E. Braxton, D. J. Fox,

B. G. Breeze, J. J. Tully, K. J. Levey, M. E. Newton, J. V. Macpherson // ACS Measurement Science Au. 2023. Vol. 3, no. 1. P. 21–31. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00049>.

15. Accurate identification of radicals by in-situ electron paramagnetic resonance in ultraviolet-based homogenous advanced oxidation processes / L. Chen, J. Duan, P. Du, W. Sun, B. Lai, W. Liu // Water Research. 2022. Vol. 221. P. 118747. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118747>.

16. Application of EPR Spectroscopy in TiO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photocatalysis / O. Al-Madanat, B. N. Nunes, Y. Alsalka, A. Hakki, M. Curti, A. O. T. Patrocinio, D. W. Bahnemann // Catalysts. 2021. Vol. 11. P. 1514. <https://doi.org/10.3390/catal11121514>.

17. Electron magnetic resonance in heterogeneous photocatalysis research / M. Chiesa, E. Giamello, S. Livraghi, M. C. Paganini, V. Polliotto, E. Salvadori // Journal of Physics. Condensed Matter. 2019. Vol. 31(44). Art. no. 444001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab32c6>.

18. First direct and unequivocal electron spin resonance spin-trapping evidence for ph-dependent production of hydroxyl radicals from sulfate radicals / H. Y. Gao, C. H. Huang, L. Mao, B. Shao, J. Shao, Z. Y. Yan, M. Tang, B. Z. Zhu // Environmental Science and Technology. 2020. Vol. 54, no. 21. P. 14046–14056. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04410>.

19. Interaction between air plasma-produced aqueous <sup>1</sup>O<sub>2</sub> and the spin trap DMPO in electron spin resonance / C. Chen, F. Li, H. L. Chen, M. G. Kong // Physics of Plasmas. 2017. Vol. 24, no. 10. Art. no. 103501. <https://doi.org/10.1063/1.4986008>.

20. Dynamics of photoinduced bulk and surface reactions involving semiconductors characterized by time resolved spectroscopy techniques (2015–2018) / C. Günnemann, M. Curti, J. Schneider, D. W. Bahnemann // Photochemistry. 2020. Vol. 47. P. 122–158. <https://doi.org/10.1039/9781788016520-00122>.

21. Electron traps and the stark effect on hydroxylated titania photocatalysts / S. H. Szczepankiewicz, J. A. Moss, M. R. Hoffmann // The Journal of Physical Chemistry B. 2002. Vol. 106, no. 31. P. 7654–7658. <https://doi.org/10.1021/jp020472v>.

22. Szczepankiewicz S. H., Moss J. A., Hoffmann M. R. Slow surface charge trapping kinetics on irradiated TiO // Journal of Physical Chemistry B. 2002. Vol. 106. P. 2922–2927. <https://doi.org/10.1021/jp004244h>.

23. Charge separation and trapping in n-doped TiO photocatalysts: A time-resolved microwave conductivity study / R. Katoh, A. Furube, K. Yamanaka, T. Morikawa // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2010. Vol. 1, no. 22. P. 3261–3265. <https://doi.org/10.1021/jz1011548>.

24. Light-induced charge separation in anatase TiO particles / T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T. L. Thompson, J. T. Yates // The Journal of Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109, no. 13. P. 6061–6068. <https://doi.org/10.1021/jp0404293>.

25. Rapid photodegradation of methylene blue by laser-induced plasma / J. Jiang, N. Xie, Y. Jiang, J. Han, G. Feng, Z. Shi, C. He // RSC Advances. 2022. Vol. 12, no. 33. P. 21056–21065. <https://doi.org/10.1039/D2RA03633A>.

26. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation / I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A. H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, L. A. Shah, T. Shah, I. Khan // Water. 2022. Vol. 14(2). P. 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.

## References

1. Kofler B., Romani A., Pritz C., Steinbichler T., Scharfing V., Riechelmann H., Dudas J. Photodynamic effect of methylene blue and low level laser radiation in head and neck squamous cell carcinoma cell lines. *International Journal of Molecular Sciences*, 2018, vol. 19, no. 4, art. no. 1107. <https://doi.org/10.3390/ijms19041107>

2. Trevisan E., Menegazzi R., Zabucchi G., Troian B., Prato S., Vita F., Rapozzi V., Grandolfo M., Borelli V. Effect of methylene blue photodynamic therapy on human neutrophil functional responses. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2019, vol. 199, pp. 111605. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111605>
3. Moreti L. C. T., Garcia L. A., Fernandes K. G. C., Kozusny-Andreani D. I., Souza J. A. S., Tim C. R. Methylene blue-mediated photodynamic therapy in the treatment of oral microbiota. A Systematic Review. *Research, Society and Development*, 2022, vol. 11, no. 6, pp. e53411629001. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i6.29001>
4. Kuang Y., Zhang X., Zhou S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*, 2020, vol. 12, no, pp. 587. <https://doi.org/10.3390/w12020587>
5. Pandey S., Do J. Y., Kim J., Kang M. Fast and highly efficient removal of dye from aqueous solution using natural locust bean gum based hydrogels as adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 143, pp. 60–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.002>
6. Sáenz-Trevizo A., Pizá-Ruiz P., Chávez-Flores D., Ogaz-Parada J., Amézaga-Madrid P., Vega-Ríos A., Miki-Yoshida M. On the discoloration of methylene blue by visible light. *Journal of Fluorescence*, 2019, vol. 29, no. 1, pp. 15–25. <https://doi.org/10.1007/s10895-018-2304-6>
7. Ye Y., Bruning H., Yntema D., Mayer M., Rijnaarts H. Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 316, pp. 872–881. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.053>
8. Fadda A., Barberis A., Sanna D. Influence of pH, buffers and role of quinolinic acid, a novel iron chelating agent, in the determination of hydroxyl radical scavenging activity of plant extracts by electron paramagnetic resonance (EPR). *Food Chemistry*, 2018, vol. 240, pp. 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.076>
9. den Hartog S., Samanipour M., Ching H. Y. V., van Doorslaer S., Breugelmans T., Hubin A., Us-tarroz J. Reactive oxygen species formation at Pt nanoparticles revisited by electron paramagnetic resonance and electrochemical analysis. *Electrochemistry Communications*, 2021, Vol. 122, art. no. 106878. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106878>
10. Sanna D., Fadda A. Role of the hydroxyl radical-generating system in the estimation of the anti-oxidant activity of plant extracts by electron paramagnetic resonance (EPR). *Molecules*, 2022, vol. 27, art. no. 4560. <https://doi.org/10.3390/molecules27144560>
11. Matsumoto K. I., Ueno M., Shoji Y., Nakanishi I. Estimation of the local concentration of the markedly dense hydroxyl radical generation induced by X-rays in water. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 3, art. no. 592. <https://doi.org/10.3390/molecules27030592>
12. Pei S., You S., Ma J., Chen X., Ren N. Electron spin resonance evidence for electro-generated hydroxyl radicals. *Environmental Science and Technology*, 2020, vol. 54, no. 20, pp. 13333–13343. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05287>
13. Laajimi H., Mattia M., Stein R. S., Bianchi C. L., Boffito D. C. Electron paramagnetic resonance of sonicated powder suspensions in organic solvents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, art. no. 105544. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105544>
14. Braxton E., Fox D. J., Breeze B. G., Tully J. J., Levey K. J., Newton M. E., Macpherson J. V. Electron paramagnetic resonance for the detection of electrochemically generated hydroxyl radicals: issues associated with electrochemical oxidation of the spin trap. *ACS Measurement Science Au*, 2023, vol. 3, no. 1, pp. 21–31. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00049>
15. Chen L., Duan J., Du P., Sun W., Lai B., Liu W. Accurate identification of radicals by in-situ electron paramagnetic resonance in ultraviolet-based homogenous advanced oxidation processes. *Water Research*, 2022, vol. 221, pp. 118747. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118747>

16. Al-Madanat O., Nunes B.N., Alsalka Y., Hakki A., Curti M., Patrocinio A. O. T., Bahnemann D.W. Application of EPR Spectroscopy in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . *Photocatalysis, Catalysts*, 2021, vol. 11, pp. 1514. <https://doi.org/10.3390/catal11121514>
17. Chiesa M., Giamello E., Livraghi S., Paganini M.C., Polliotto V., Salvadori E. Electron magnetic resonance in heterogeneous photocatalysis research. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, vol. 31(44), art. no. 444001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab32c6>
18. Gao H. Y., Huang C. H., Mao L., Shao B., Shao J., Yan Z. Y., Tang M., Zhu B. Z. First direct and unequivocal electron spin resonance spin-trapping evidence for pH-dependent production of hydroxyl radicals from sulfate radicals. *Environmental Science and Technology*, 2020, vol. 54, no. 21, pp. 14046–14056. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04410>
19. Chen C., Li F., Chen H. L., Kong M. G. Interaction between air plasma-produced aqueous  $^1\text{O}_2$  and the spin trap DMPO in electron spin resonance. *Physics of Plasmas*, 2017, vol. 24, no. 10, art. no. 103501. <https://doi.org/10.1063/1.4986008>
20. Günnemann C., Curti M., Schneider J., Bahnemann D. W. Dynamics of photoinduced bulk and surface reactions involving semiconductors characterized by time resolved spectroscopy techniques (2015–2018). *Photochemistry*, 2020, vol. 47, pp. 122–158. <https://doi.org/10.1039/9781788016520-00122>
21. Szczepankiewicz S. H., Moss J. A., Hoffmann M. R. Electron traps and the stark effect on hydroxylated titania photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, no. 31, pp. 7654–7658. <https://doi.org/10.1021/jp020472v>
22. Szczepankiewicz S. H., Moss J. A., Hoffmann M. R. Slow surface charge trapping kinetics on irradiated  $\text{TiO}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, pp. 2922–2927. <https://doi.org/10.1021/jp004244h>
23. Katoh R., Furube A., Yamanaka K., Morikawa T. Charge separation and trapping in N-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts: a time-resolved microwave conductivity study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, vol. 1, no. 22, pp. 3261–3265. <https://doi.org/10.1021/jz1011548>
24. Berger T., Sterrer M., Diwald O., Knözinger E., Panayotov D., Thompson T. L., Yates J. T. Light-induced charge separation in anatase  $\text{TiO}_2$  particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 13, pp. 6061–6068. <https://doi.org/10.1021/jp0404293>
25. Jiang J., Xie N., Jiang Y., Han J., Feng G., Shi Z., He C. Rapid photodegradation of methylene blue by laser-induced plasma. *RSC Advances*, 2022, vol. 12, no. 33, pp. 21056–21065. <https://doi.org/10.1039/D2RA03633A>
26. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A. H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah L. A., Shah T., Khan I. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 2022, vol. 14 (2), p. 242. MDPI, <https://doi.org/10.3390/w14020242>

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Рассеко Дмитрий Сергеевич**, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,  
e-mail: rasseko.dmitriy@bk.ru,  
ORCID: 0000-0002-1247-257X

**Dmitry S. Rasseko**, Post-Graduate Student of the Department of the of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,  
e-mail: rasseko.dmitriy@bk.ru,  
ORCID: 0000-0002-1247-257X

**Пугачевский Максим Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, директор Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

**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

**Maksim A. Pugachevskii**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Director of the Regional center of nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

**Anatoly I. Zhakin**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

## Оригинальная статья / Original article

УДК 532

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-123-138>

## О характере влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров алканов

Ю. А. Неручев<sup>1</sup>✉, А. И. Жакин<sup>2</sup>, А. К. Радченко<sup>1</sup>, В. А. Шкурина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Курский государственный университет  
ул. Радищева, д. 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

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

✉ e-mail: yuan2003@mail.ru

### Резюме

**Цель.** Выполнение измерений скорости звука и плотности в жидкой фазе изомеров гексана на линии насыщения в широкой области параметров состояния, включающей критическую область.

**Методы.** Использование прецизионного импульсно-фазового метода измерения скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана и их плотности пикнометром при атмосферном давлении.

В работе обсуждаются результаты прецизионных измерений скорости звука и плотности в пяти изомерах гексана. Скорость звука измерена на кривой равновесия в жидкой фазе изомеров импульсно-фазовым методом в интервале от  $-30^{\circ}\text{C}$  до их критической точки. Погрешность измерений скорости звука не превышала  $\pm 1$  м/с.

Измерения плотности выполнены с помощью пикнометра при атмосферном давлении в интервале от  $-30^{\circ}\text{C}$  до их нормальной температуры кипения с погрешностью, не превышающей 0,05%. Результаты измерений скорости звука и плотности использованы для изучения особенностей характера межмолекулярных сил. Показана необходимость учета нековалентного химического взаимодействия молекул исследованных веществ.

**Результаты.** Выполнены измерения скорости звука на линии насыщения в жидкой фазе всех пяти изомеров гексана в температурном интервале от  $-30^{\circ}\text{C}$  до критической температуры всех 5 изомеров. Полученные результаты использованы для изучения особенностей зависимости энергии межмолекулярных сил от параметров состояния в области исследований.

**Заключение.** Показано, что энергия межмолекулярных сил в предельных углеводородах и других простых веществах представляет собой сумму 3-х слагаемых, представляющих: 1) энергию дисперсионных сил притяжения, пропорциональную квадрату плотности; 2) энергию сил отталкивания, пропорциональную би-квадрату плотности и 3) энергию слабых химических нековалентных сил связи, пропорциональную кубическому корню из плотности вещества.

**Ключевые слова:** скорость звука; линия насыщения; изомеры; плотность; взаимодействие молекул.

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

**Для цитирования:** О характере влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров алканов / Ю. А. Неручев, А. И. Жакин, А. К. Радченко, В. А. Шкурина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 123–138. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-123-138>.

Поступила в редакцию 13.10.2023

Подписана в печать 17.11.2023

Опубликована 25.12.2023

© Неручев Ю. А., Жакин А. И., Радченко А. К., Шкурина В. А., 2023

## On the Nature of the Influence of the Architecture of Molecules on the Thermophysical Properties of Alkane Isomers

Yury A. Neruchev<sup>1</sup>✉, Anatoly I. Zhakin<sup>2</sup>, Anton K. Radchenko<sup>1</sup>,  
Valentina A. Shkurina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kursk State University  
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

<sup>2</sup>Southwest State University  
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: yuan2003@mail.ru

### Abstract

**Purpose.** Performing measurements of sound velocity and density in the liquid phase of hexane isomers on the saturation line in a wide range of state parameters, including the critical region.

**Methods.** Using a precision pulse-phase method for measuring the speed of sound in the liquid phase of hexane isomers and their density with a pycnometer at atmospheric pressure.

The paper discusses the results of precision measurements of sound velocity and density in five hexane isomers. The speed of sound was measured on the equilibrium curve in the liquid phase of isomers by the pulse-phase method in the range from -30 to their critical point. The measurement error of the speed of sound did not exceed 1 m/s.

Density measurements were performed using a pycnometer at atmospheric pressure in the range from -30 to their normal boiling point with an error not exceeding 0.05%. The results of sound velocity and density measurements were used to study the character of intermolecular forces. The necessity of taking into account the non-covalent chemical interaction of molecules of the studied substances is shown.

**Results.** Sound velocity measurements were performed on the saturation line in the liquid phase of all five hexane isomers in the temperature range from -30 °C to the critical temperature of all 5 isomers. The obtained results are used to study the features of the dependence of the energy of intermolecular forces on the parameters of the state in the field of research.

**Conclusion.** It is shown that the energy of intermolecular forces in marginal hydrocarbons and other simple substances is the sum of 3 terms representing: 1) the energy of the dispersive attractive forces proportional to the square of the density; 2) the energy of the repulsive forces proportional to the biquadrate of the density and 3) the energy of weak chemical non-covalent binding forces proportional to the cubic root of the density of matter.

**Keywords:** speed of sound; saturation line; isomers; density; interaction of molecules.

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

**For citation:** Neruchev Y. A., Zhakin A. I., Radchenko A. K., Shkurina V. A. On the Nature of the Influence of the Architecture of Molecules on the Thermophysical Properties of Alkane Isomers. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 123–138. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-123-138>

Received 13.10.2023

Accepted 17.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

### Введение

Практически из несчетного числа органических соединений в жидком состоянии достаточно полно и в широкой области параметров состояния изучено не более трех десятков веществ, которыми яв-

ляются в основном предельные углеводороды с линейной структурой молекул. В то время как всё более широкое применение в различных физико-химических процессах, в производстве и медицине находят их многочисленные изомеры. В связи с этим в последние годы появилось мно-

жество работ, в том числе [1–3], посвященных исследованиям широкого спектра свойств углеводородов с разной структурой частиц.

### Материалы и методы

В данной работе обсуждаются результаты экспериментальных ультразвуковых исследований и рассматриваются причины, по которым архитектура молекул изомеров алканов влияет на их теплофизические свойства.

Исследования выполнены в лаборатории молекулярной акустики Курского государственного университета в процессе изучения теплофизических свойств изомеров гексана. Подробное описание и использованные экспериментальные методы исследований можно найти в работах [4–9].

### Результаты и их обсуждение

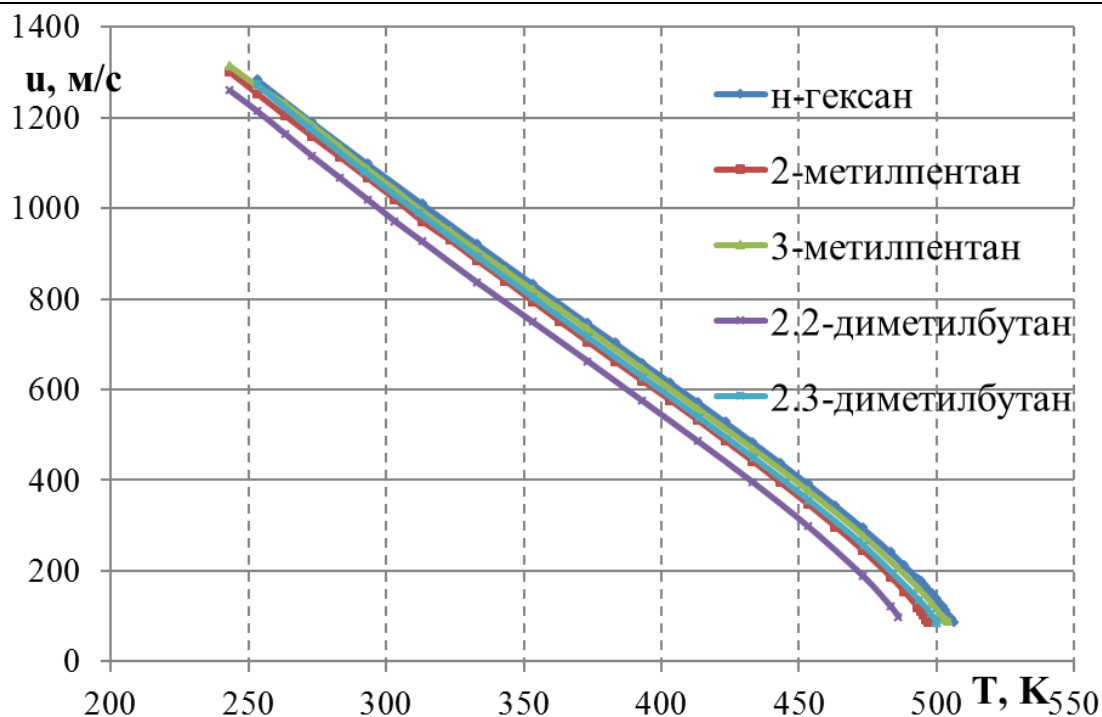
В исследованных жидкостях измерялись скорость звука и плотность. Скорость звука измерялась на линии насыщения в жидкой фазе 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана и *n*-гексана в бездисперсной области на частоте 1 МГц импульсно-фазовым методом в интервале от  $-30^{\circ}\text{C}$  до критических температур исследованных веществ. Их плотность измерялась при атмосферном давлении пикнометром в интервале от  $-30^{\circ}\text{C}$  до температур, близких к их нормальным температурам кипения (около  $+60^{\circ}\text{C}$ ). В исследованном интервале температур погрешность измерений скорости звука не превышала 1 м/с, погрешность измерений плотности в исследованной области составляла порядка 0,05%. При обсуждении результатов измерений учитывались экспериментальные данные, полученные в работе [6] для скорости звука и плотности 2,3-диметилбутана для температурного

интервала  $-30^{\circ}\text{C} \dots +227^{\circ}\text{C}$  и результаты измерений его плотности в температурном интервале  $-30 \dots +50^{\circ}\text{C}$ .

Анализ научной литературы [10–18] свидетельствует о том, что ультразвуковым исследованиям жидкой фазы изомеров гексана на линии насыщения в широком интервале температур, включающем критическую область, уделялось недостаточное внимание, и имеющиеся данные по скорости звука в жидкой фазе фрагментарны и весьма ограничены. Это не позволяет решать актуальные физико-химические и другие научные и практические задачи, в том числе ответить на вопрос о природе влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров.

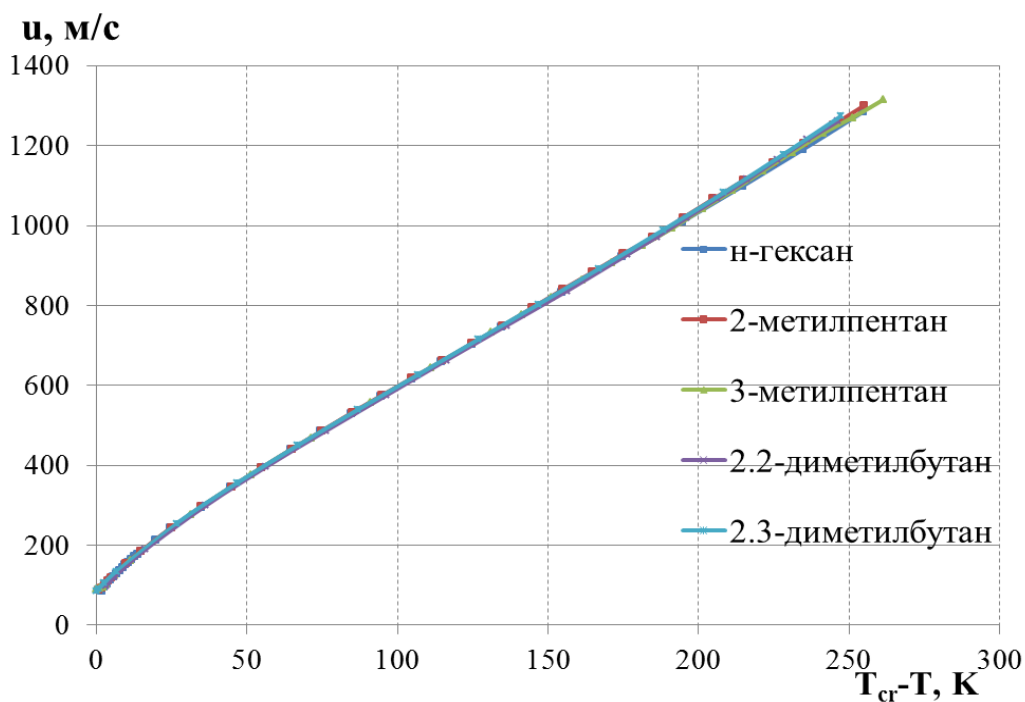
На рисунке 1 приведены графики температурной зависимости экспериментальных значений величины скорости звука для линейного *n*-гексана и его разветвленных гомологов, а на рисунке 2 для всех исследованных гексанов представлены кривые температурной зависимости скорости звука от величины разности между критической и текущей температурами  $T_{cr} - T$ .

Анализ полученных экспериментальных значений скорости звука приводит к выводу о том, что при любой данной температуре в изомерах с более высокой критической температурой больше величина скорости звука. Однако графики зависимости скорости звука от величины  $T_{cr} - T$  каждого изомера располагаются на одной общей для них кривой. Другими словами, значения скорости звука в изомерах гексана при равных значениях разности  $T_{cr} - T$  принимают равные значения. Таков для них выполняющийся с высокой точностью закон соответственных значений скорости звука, который демонстрирует рисунок 2.



**Рис. 1.** Зависимость величины скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана от температуры

**Fig. 1.** Dependence of the sound velocity in the liquid phase of hexane isomers on temperature



**Рис. 2.** Зависимость скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана от  $T_{cr} - T$

**Fig. 2.** The dependence of the speed of sound in the liquid phase of hexane isomers on  $T_{cr} - T$

Принимая во внимание обнаруженное ранее [19] соответствие значений скорости звука с величиной разности  $T_{cr} - T$  для алканов с линейной структурой молекул, в соответствии с которым при температурах, равноотстоящих от критической, наблюдаются равные значения величины  $Mu^2$ , где  $M$  – молярная масса гомолога, можно ожидать, что значения скорости звука в изомерах других алканов при температурах, равноотстоящих от критической, также будут равными. Этот вывод подтверждается, по крайней мере, данными о величине скорости звука в изомерах алканов, приведенными в работе [12].

Исходя из представлений Ван-дер-Ваальса [13] об отсутствии принципиальных различий структур жидкости и пара, авторами продемонстрирована возможность с помощью простой дискретно-континуальной модели [19] получить соотношение, характеризующее фундаментальную связь теплофизических величин термодинамической системы точечных «центров» с величиной энергии  $E_p$  их взаимодействия.

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{NkT}{V} - \frac{E_p}{V}. \quad (1)$$

Уравнение (1) справедливо для конденсированных систем с «атом-атомным» механизмом межмолекулярных сил, к числу которых относятся предельные углеводороды (алканы и их многочисленные изомеры).

Для широкого интервала параметров состояния уравнение (1) совпадает с широко известной эмпирической формулой Льюиса [20], которая вдали от критической точки вполне адекватно воспроизводит взаимосвязь теплоты парообразования с упругими и калорическими свойствами жидкой и паровой фаз органических соединений.

Биофизические исследования биологических структур [21] и многочисленные

исследования теплофизических свойств изомеров гексана и других веществ [22–25], выполненные в НИЦ физики конденсированного состояния КГУ, приводят к выводу о том, что энергия межмолекулярных сил этих веществ является суммой 3-х слагаемых и может быть представлена соотношением

$$E_p = -B\rho^2 + a\rho^4 - b\rho^{1/3}. \quad (2)$$

В эту сумму входят: 1) энергия дисперсионных сил притяжения ( $m = 6$ ), с энергией взаимодействия, пропорциональной квадрату плотности, 2) энергия сил отталкивания ( $n = 12$ ) с энергией, пропорциональной биквадрату плотности, и 3) энергия дальнедействующих сил связи кулоновского вида ( $k = 1$ ), с энергией взаимодействия, пропорциональной кубическому корню из величины плотности.

Константы соотношения (2), представляющего зависимость энергии межмолекулярных сил от плотности, определяются критическими параметрами вещества с помощью приведенных ниже формул:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{cr} = \frac{B\rho_{cr}^3}{T_{cr}} + \frac{R}{M}\rho_{cr}, \quad b = \frac{RT_{cr}}{2M\rho_{cr}^{1/3}}.$$

Дальнедействующие «химические» силы связи [21], предсказанные Менделеевым [26], обусловлены нековалентным взаимодействием. В жидкости и паре они вызывают ассоциацию частиц.

Исследования природы этих сил [21] приводят к выводу о том, что для большинства нековалентных комплексов характерно ненулевое перекрытие их электронных облаков, которое приводит к «переносу» заряда между взаимодействующими подсистемами и к некоторому ковалентному вкладу. При этом величина «переносимого» заряда составляет сотые доли заряда электрона, что обеспечивает «слабую химическую» связь соседних частиц с энергией связи, равнозначной критической температуре вещества:  $\epsilon_b = kT_{cr}$ .

Степень ассоциации частиц жидкости и пара, обусловленную этими силами связи, и другие эффекты, связанные с ними, авторы предлагают учитывать [27; 28], с помощью приведенных ниже соотношений:

$$K = C\rho T^{-3/2} \exp(T_{cr}/T) = \frac{1-\delta^2}{4\delta^2} \Rightarrow \delta = \frac{1}{\sqrt{4K+1}}.$$

Эти соотношения позволяют оценить величину константы, протекающей в среде реакции ассоциации: диссоциации  $K$ , коэффициента диссоциации  $\delta$  частиц и тесно связанного с ними параметра порядка  $\eta$ , определяемого соотношением [29]

$$\eta = \frac{N_2 - N_1}{N_1 + N_2}. \quad (3)$$

Последний введен авторами для количественной характеристики структуры вещества и ее зависимости от параметров состояния. В критической точке параметр порядка принимает экстремальное нулевое значение, свидетельствуя о том, что в этой точке число одиночных частиц  $N_1$  равно числу частиц  $N_2$ , входящих в группу димерных образований, и что коэффициент диссоциации  $\delta$ , определяемый долей одиночных частиц  $N_1$ , отнесенной к их общему числу  $\delta = \frac{N_1}{N}$ ,  $N = N_1 + N_2$  равен половине единицы.

Это условие предложено использовать для калибровки соотношений, связывающих параметр порядка с параметрами состояния. В общем случае параметр порядка  $\eta$  и коэффициент диссоциации  $\delta$  связаны соотношением:  $\eta = 1 - 2\delta$ .

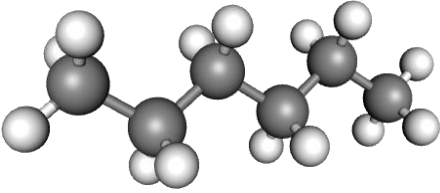
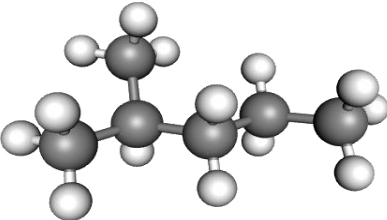
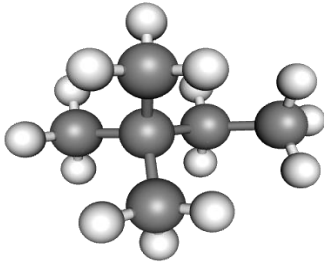
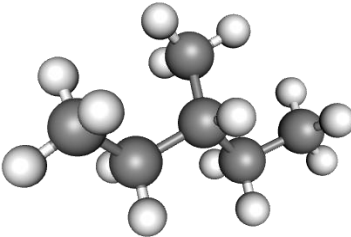
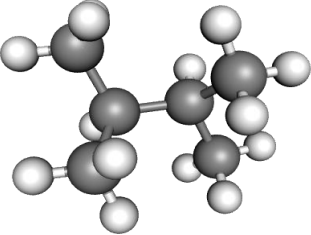
Выполненные исследования указывают на то, что основной вклад в энергию межмолекулярных сил жидких алканов вносят дисперсионные силы притяжения, обусловленные взаимодействием C–H связей, являющихся локальными цен-

трами взаимодействия. Число таких центров у изомеров одно и то же. В силу этого должны были бы быть одинаковыми характеризующие их интегральные константы  $V$ , однако они несколько отличаются друг от друга. Причина наблюдаемого различия связана с разной архитектурой молекул изомеров, от которой зависит занимаемый ими «эффективный» объем. В силу этого при меньшей величине этого объема у изомеров с более «компактными» молекулами больше расстояние между «центрами» взаимодействия и, следовательно, меньше величина энергии межмолекулярных сил. Именно этим эффектом объясняются небольшие различия дисперсионных констант изомеров.

Характеристикой степени «компактности» молекул может служить фактор ацентричности [30], который, естественно, зависит от архитектуры молекул, но он может не учитывать его зависимость от особенностей характера распределения в молекулах центров взаимодействия. Это несколько снижает эффективность его использования.

Визуальный анализ архитектуры молекул изомеров приводит к выводу о том, что в отличие от линейных разветвленные молекулы (табл. 1) более «компактны» и, следовательно, при равной плотности характеризуются большими расстояниями между их взаимодействующими «центрами». В результате этого у них меньше величина константы дисперсионных сил  $V$ . Степень «компактности» молекул изомеров возрастает от  $n$ -гексана в направлении 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана. Эти эффекты приводят к постепенному уменьшению фактора ацентричности и величины интегральной константы дисперсионных сил  $V$ . Их значения для изомеров гексана, найденные эмпирически и согласованные со значением фактора ацентричности, представлены в таблице 2. Аналогичные эффекты наблюдаются в изомерах гептана и в изомерах других алканов.

**Таблица 1.** Структура и основные физические параметры молекул *n*-гексана и его изомеров**Table 1.** Structure and basic physical parameters of *n*-hexane molecules and its isomers

| Изомер           | Структура                                                                           | Свойства                                                                                 |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>n</i> -Гексан |   | $T_m = -95,32^{\circ}\text{C};$<br>$T_{cr} = 234,67^{\circ}\text{C};$<br>$B = 0,81$ [31] |
| 2-Метилпентан    |    | $T_m = -153,61^{\circ}\text{C};$<br>$T_{cr} = 224,6^{\circ}\text{C};$<br>$B = 0,79$ [31] |
| 2,2-Диметилбутан |   | $T_m = -98,88^{\circ}\text{C};$<br>$T_{cr} = 216,2^{\circ}\text{C};$<br>$B = 0,74$ [32]  |
| 3-Метилпентан    |  | $T_m = -162,8^{\circ}\text{C};$<br>$T_{cr} = 231,2^{\circ}\text{C};$<br>$B = 0,77$ [32]  |
| 2,3-Диметилбутан |  | $T_m = -127,97^{\circ}\text{C};$<br>$T_{cr} = 227,1^{\circ}\text{C};$<br>$B = 0,73$ [32] |

**Таблица 2.** Значения констант дисперсионных сил *B* и сил связи *b* изомеров гексана**Table 2.** Values of the constants of dispersion forces *B* and binding forces of hexane isomers

| Вещество         | $B, \text{Дж}\cdot\text{м}^6/\text{кг}^3$ | $b, \text{Дж}\cdot\text{м}^{1/3}/\text{кг}^{4/3}$ | Фактор [30] ацентричности |
|------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------|
| <i>n</i> -Гексан | 0,81                                      | 3977                                              | 0,296                     |
| 2-Метилпентан    | 0,79                                      | 3896                                              | 0,279                     |
| 3-Метилпентан    | 0,77                                      | 3943                                              | 0,275                     |
| 2,2-Диметилбутан | 0,74                                      | 3824                                              | 0,231                     |
| 2,3-Диметилбутан | 0,73                                      | 3876                                              | 0,247                     |

Сравнения значений величины энергии межмолекулярных сил жидкой фазы изомеров гексана, рассчитанные по экспериментальным значениям скорости звука, плотности и теплоемкости, по формуле (4), со значениями энергии, предсказанными формулой (5), указывают на их полное согласие. Следует заметить, что указанные формулы являются результатом простых преобразований исходных соотношений (1) и (2).

$$|E_p| = T \left( \frac{\alpha_p u^2}{\gamma} - \frac{R}{M} \right) \quad (4)$$

и

$$|E_p| = B\rho^2 + b\rho^{1/3} \left[ 1 - \left( \frac{\rho}{\rho_b} \right)^{11/3} \right], \quad (5)$$

где  $u$  – скорость звука;  $\alpha_p$  – коэффициент изобарного объемного расширения;  $\gamma$  – отношение теплоемкостей;  $T$  – абсолютная температура;  $M$  – молярная масса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\rho_b$  – плотность жидкости при нормальной температуре кипения.

При преобразовании формулы (2) в (4) принят во внимание эмпирический факт о том, что при нормальной температуре кипения  $b\rho_b^{1/3} - a\rho_b^4 = 0$ , а при температурах, превышающих температуру кипения, энергия межмолекулярных сил определяется всего одним слагаемым, представляющим энергию дисперсионных сил притяжения.

От особенностей архитектуры молекул зависит также температура кристаллизации изомеров. Она выше там, где выше уровень «концентрации» (плотности) взаимодействующих С-Н «центров» в молекуле.

Как видим, учет взаимодействия С-Н связей, реализуемое дисперсионными силами притяжения, позволяет, по крайней мере, на качественном уровне понять наблюдаемые различия значений констант дисперсионных сил и связанные с ними различия теплофизических свойств

рассматриваемых изомеров гексана (см. табл. 1).

Наблюдаемая взаимосвязь значений скорости звука в изомерах, демонстрируемая на рисунке 2, может быть использована для прогнозирования значений скорости звука в изомерах по имеющимся данным для одного из них.

При расчетах теплофизических свойств изомеров могут быть приняты во внимание и некоторые другие наблюдаемые особенности их свойств, в частности факт о том, что при одинаковых температурах вдали от точек кристаллизации и критических точек, вблизи которых заметно изменяется структура вещества, обусловленная изменением степени ассоциации частиц жидкости, изохорные теплоемкости жидких изомеров принимают практически одинаковые значения. Как показывают расчеты, приведенные в таблице 3, в исследованном интервале параметров состояния в жидкой фазе изомеров гексана при одинаковых температурах действительно наблюдаются практически равные значения коэффициентов диссоциации. Такая эмпирическая закономерность позволяет при расчетах теплофизических свойств изомеров заменять отсутствующие справочные значения изохорной теплоемкости хорошо известными величинами для какого-либо одного из них, например, для изомера с линейной структурой молекул.

Процесс прогнозирования теплофизических свойств изомеров  $n$ -алканов существенно упрощается, если принимается во внимание эмпирический факт о том, что интегральные константы  $n$ -алканов пропорциональны константе парного потенциала  $C_6$  и кубу числа  $N$  центров взаимодействия в единице массы  $n$ -алкана, которыми, как отмечалось выше, являются С-Н связи:  $B \sim C_6 N^3$ . В результате кон-

станты дисперсионных сил *n*-алканов связаны между собой простым соотношением

$$B_2 = B_1 \left( \frac{N_2}{N_1} \right)^3, \quad (6)$$

где  $B_1$  и  $B_2$  – интегральные константы дисперсионных сил двух линейных алканов;  $N_1$  и  $N_2$  – число в них центров взаимодействия на единицу массы.

**Таблица 3.** Значения коэффициентов диссоциации изомеров гексана

**Table 3.** Values of dissociation coefficients of hexane isomers

| <i>t</i> , °C     | 3-Метилпентан | 2-Метилпентан | <i>n</i> -Гексан | 2,3-Диметилбутан | 2,2-Диметилбутан |
|-------------------|---------------|---------------|------------------|------------------|------------------|
| -30               | 0,112         | 0,115         | 0,110            | 0,114            | 0,120            |
| -25               | 0,116         | 0,119         | 0,115            | 0,118            | 0,125            |
| -20               | 0,121         | 0,124         | 0,119            | 0,123            | 0,129            |
| -15               | 0,125         | 0,129         | 0,124            | 0,127            | 0,134            |
| -10               | 0,130         | 0,133         | 0,128            | 0,132            | 0,139            |
| -5                | 0,134         | 0,138         | 0,133            | 0,137            | 0,144            |
| 0                 | 0,139         | 0,143         | 0,137            | 0,141            | 0,149            |
| 5                 | 0,144         | 0,147         | 0,142            | 0,146            | 0,154            |
| 10                | 0,148         | 0,152         | 0,146            | 0,151            | 0,158            |
| 15                | 0,153         | 0,157         | 0,151            | 0,155            | 0,164            |
| 20                | 0,157         | 0,162         | 0,156            | 0,160            | 0,168            |
| 25                | 0,162         | 0,167         | 0,161            | 0,165            | 0,174            |
| 30                | 0,167         | 0,172         | 0,165            | 0,170            | 0,179            |
| 35                | 0,172         | 0,176         | 0,170            | 0,175            | 0,184            |
| 40                | 0,177         | 0,181         | 0,175            | 0,179            | 0,189            |
| 45                | 0,182         | 0,186         | 0,180            | 0,185            | 0,194            |
| 50                | 0,187         | 0,191         | 0,185            | 0,190            | 0,199            |
| 55                | 0,192         | 0,202         | 0,199            |                  |                  |
| 60                | 0,197         |               | 0,195            |                  |                  |
| <b><i>Tcr</i></b> | 0,5000        | 0,5000        | 0,5000           | 0,5000           | 0,5000           |

Важным итогом проведенных исследований, иллюстрацией которых могут служить результаты, представленные в таблицах 4 и 5, является подтверждение того, что величина энергии межмолекулярного взаимодействия определяется суммарным действием 3-х указанных

выше видов сил. Основной вклад в величину энергии межмолекулярных сил жидких изомеров вносят дисперсионные силы притяжения ( $m = 6$ ). Величина энергии этих сил пропорциональна квадрату плотности. Величина энергии сил отталкивания ( $n = 12$ ) пропорциональна биквадрату плотности. Однако ключевую роль в меж-

молекулярном взаимодействии жидкости и пара играют «слабые» дальнотействующие нековалентные рекогниционные химические силы связи кулоновского вида

[25], величина энергии которых связана с критической температурой вещества. Она выступает в качестве меры «родства» частиц.

**Таблица 4.** Энергия межмолекулярных сил жидкого *n*-гексана

**Table 4.** Energy of intermolecular forces of liquid *n*-hexane

| $t, ^\circ\text{C}$ | $D, \text{ кг/м}^3[30]$ | $u, \text{ м/с}$ | $C_v, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)} [30]$ | $E_p (3), \text{ кДж/кг}$ | $E_p (4), \text{ кДж/кг}$ | $\Delta E, \text{ кДж/кг} [30]$ |
|---------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| -30                 | 703,1                   | 1334,3           | 1588,2                                    | 379,2                     | 380,3                     | 379,0                           |
| -25                 | 698,8                   | 1310,3           | 1600,4                                    | 376,7                     | 376,7                     | 375,2                           |
| -20                 | 694,5                   | 1286,5           | 1613,4                                    | 373,9                     | 373,1                     | 371,5                           |
| -15                 | 690,2                   | 1262,8           | 1627,0                                    | 371,0                     | 369,5                     | 367,8                           |
| -10                 | 685,9                   | 1239,2           | 1641,2                                    | 367,9                     | 365,9                     | 364,0                           |
| -5                  | 681,5                   | 1215,7           | 1656,1                                    | 364,7                     | 362,2                     | 360,3                           |
| 0                   | 677,1                   | 1192,3           | 1671,5                                    | 361,4                     | 358,6                     | 356,6                           |
| 5                   | 672,7                   | 1169,1           | 1687,5                                    | 358,0                     | 354,9                     | 352,9                           |
| 10                  | 668,3                   | 1146,0           | 1703,9                                    | 354,4                     | 351,2                     | 349,1                           |
| 15                  | 663,8                   | 1122,9           | 1720,8                                    | 350,8                     | 347,5                     | 345,4                           |
| 20                  | 659,3                   | 1100,1           | 1738,2                                    | 347,0                     | 343,8                     | 341,7                           |
| 25                  | 654,8                   | 1077,3           | 1755,9                                    | 343,1                     | 340,1                     | 337,9                           |
| 30                  | 650,2                   | 1054,6           | 1774,1                                    | 339,1                     | 336,3                     | 334,1                           |
| 35                  | 645,6                   | 1032,1           | 1792,5                                    | 335,0                     | 332,6                     | 330,3                           |
| 40                  | 641,0                   | 1009,6           | 1811,3                                    | 330,8                     | 328,8                     | 326,5                           |
| 45                  | 636,3                   | 987,3            | 1830,4                                    | 326,5                     | 324,9                     | 322,7                           |
| 50                  | 631,5                   | 965,0            | 1849,7                                    | 322,0                     | 321,1                     | 318,8                           |
| 55                  | 626,8                   | 942,9            | 1869,2                                    | 317,6                     | 317,2                     | 314,9                           |
| 60                  | 621,9                   | 920,9            | 1888,9                                    | 312,7                     | 313,3                     | 310,9                           |

Важнейшим подтверждением необходимости учета действия этих сил служат результаты подсчета величины скорости звука в жидкой и паровой фазах исследованных изомеров, для области, простирающейся от области кристаллизации до области, непосредственно прилегающей к критической точке, выполненные по формуле

$$u^2 = \frac{\gamma}{\alpha_p T} \left[ \frac{(1+\delta) RT}{2M} + |E_p| \right], \quad (7)$$

где  $u$  – скорость звука;  $\gamma$  – отношение теплоемкостей;  $\alpha_p$  – изобарный коэффициент теплового расширения;  $T$  – абсолютная температура;  $\delta$  – коэффициент диссоциации;  $M$  – молярная масса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $|E_p|$  – абсолютная величина энергии межмолекулярных сил.

**Таблица 5.** Энергия межмолекулярных сил жидкого 2-метилпентана**Table 5.** Intermolecular force energy of liquid 2-methylpentane

| $t, ^\circ\text{C}$ | $D$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> [31] | $u$ ,<br>м/с | $C_p$ ,<br>кДж/кг [30] | $E_p$ (3),<br>кДж/кг | $E_p$ (4),<br>кДж/кг | $\Delta E$ , кДж/кг<br>[31] |
|---------------------|---------------------------------|--------------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| -30                 | 697,3                           | 1299,8       | 1992,3                 | 364,1                | 364,0                | 358,5                       |
| -25                 | 693,0                           | 1276,0       | 2012,6                 | 361,4                | 360,6                | 354,9                       |
| -20                 | 688,6                           | 1252,3       | 2033,3                 | 358,7                | 357,0                | 351,3                       |
| -15                 | 684,3                           | 1228,6       | 2054,4                 | 355,8                | 353,6                | 347,8                       |
| -10                 | 679,9                           | 1205,1       | 2075,9                 | 352,8                | 350,0                | 344,2                       |
| -5                  | 675,5                           | 1181,6       | 2097,7                 | 349,6                | 346,5                | 340,7                       |
| 0                   | 671,1                           | 1158,2       | 2119,9                 | 346,4                | 343,0                | 337,1                       |
| 5                   | 666,6                           | 1134,9       | 2142,4                 | 343,0                | 339,4                | 333,5                       |
| 10                  | 662,1                           | 1111,7       | 2165,2                 | 339,4                | 335,8                | 330,0                       |
| 15                  | 657,6                           | 1088,5       | 2188,4                 | 335,7                | 332,3                | 326,4                       |
| 20                  | 653,1                           | 1065,5       | 2211,8                 | 332,0                | 328,7                | 322,8                       |
| 25                  | 648,5                           | 1042,5       | 2235,6                 | 328,0                | 325,1                | 319,1                       |
| 30                  | 643,9                           | 1019,5       | 2259,6                 | 323,7                | 321,4                | 315,5                       |
| 35                  | 639,3                           | 996,7        | 2284                   | 319,5                | 317,8                | 311,8                       |
| 40                  | 634,6                           | 973,9        | 2308,6                 | 315,1                | 314,1                | 308,1                       |
| 45                  | 629,8                           | 951,2        | 2333,5                 | 310,5                | 310,4                | 304,3                       |
| 50                  | 625,0                           | 928,6        | 2358,8                 | 305,7                | 306,6                | 300,5                       |
| 55                  | 620,2                           | 906          | 2384,4                 | 300,8                | 302,9                | 296,7                       |
| 60                  | 615,3                           | 883,5        | 2410,3                 | 295,7                | 299,1                | 292,8                       |

В качестве примера в таблице 6 приведены результаты подсчета скорости звука в жидкой фазе *n*-гексана на линии насыщения, включающей критическую область и область, примыкающую к области кристаллизации. Аналогичные результаты получены для жидкой фазы 2-метилпентана и *n*-гептана. Как следует из таблицы 6, отклонения рассчитанных значений скорости звука от экспериментальных величин близки к погрешности измерений. Это указывает на то, что величина

скорости звука, определяемая формулой (5), чувствительна к ассоциации частиц алканов на всей кривой равновесия.

Как видим, нековалентные силы связи [21], обеспечивающие функционирование биологических систем, играют ключевую роль и в теплофизических процессах [26]. Они вызывают ассоциацию частиц жидкости и пара и тем самым формируют условия для критического перехода пар – жидкость – пар.

**Таблица 6.** Скорость звука в жидкой фазе *n*-гексана на линии насыщения**Table 6.** The speed of sound in the liquid phase of *n*-hexane at the saturation line

| <i>T</i> , К        | <i>u</i> (5), м/с | <i>u</i> , м/с [7; 31] | <i>Err</i> , % |
|---------------------|-------------------|------------------------|----------------|
| 180                 | 1688,6            | 1642,5                 | 2,8            |
| 190                 | 1610,7            | 1593,3                 | 1,1            |
| 200                 | 1550,8            | 1544,1                 | 0,4            |
| 210                 | 1492,7            | 1495,1                 | -0,2           |
| 220                 | 1437,0            | 1446,2                 | -0,6           |
| 230                 | 1382,7            | 1397,6                 | -1,1           |
| 240                 | 1330,3            | 1349,4                 | -1,4           |
| 250                 | 1279,3            | 1301,5                 | -1,7           |
| 260                 | 1230,0            | 1254,1                 | -1,9           |
| 270                 | 1181,8            | 1207,0                 | -2,1           |
| 280                 | 1134,7            | 1160,5                 | -2,2           |
| 290                 | 1089,1            | 1114,5                 | -2,3           |
| 300                 | 1044,3            | 1068,9                 | -2,3           |
| 310                 | 1000,5            | 1023,8                 | -2,3           |
| 320                 | 957,7             | 979,0                  | -2,2           |
| 330                 | 915,5             | 934,7                  | -2,1           |
| 340                 | 874,1             | 890,8                  | -1,9           |
| 350                 | 830,9             | 847,1                  | -1,9           |
| 360                 | 788,0             | 803,7                  | -2,0           |
| 370                 | 745,7             | 760,5                  | -1,9           |
| 380                 | 703,9             | 717,3                  | -1,9           |
| 390                 | 662,2             | 674,2                  | -1,8           |
| 400                 | 620,8             | 631,0                  | -1,6           |
| 410                 | 579,3             | 587,6                  | -1,4           |
| 420                 | 537,6             | 544,0                  | -1,2           |
| 440                 | 452,6             | 455,0                  | -0,5           |
| 450                 | 408,6             | 409,0                  | -0,1           |
| 460                 | 363,0             | 361,4                  | 0,5            |
| 470                 | 315,2             | 311,5                  | 1,2            |
| 480                 | 264,3             | 258,7                  | 2,2            |
| 490                 | 208,5             | 201,9                  | 3,2            |
| 500                 | 144,3             | 138,8                  | 3,9            |
| 502                 | 129,5             | 124,9                  | 3,7            |
| 504                 | 113,6             | 110,4                  | 2,9            |
| 505                 | 105,0             | 102,8                  | 2,1            |
| 506                 | 95,6              | 95,1                   | 0,5            |
| $T_{cr} = 507,82$ К |                   |                        |                |

## Заключение

Исследования теплофизических свойств изомеров гексана приводят к следующим принципиально важным выводам:

1. В энергию межмолекулярных сил углеводородов необходимо включать энергию слабых «химических» нековалентных сил связи кулоновского вида – сил Менделеева, и результат их действия

контролировать параметром порядка, определяемым соотношением (3).

2. В случае *n*-алканов и их изомеров величина энергии межмолекулярных сил является суммой 3-х слагаемых (2), соответственно представляющих энергию дисперсионных сил притяжения, пропорциональную квадрату плотности  $-B\rho^2$ , энергию сил отталкивания  $+a\rho^4$ , пропорцио-

нальную биквадрату плотности, и энергию дальнотействующих нековалентных сил связи  $-b\rho^{1/3}$  кулоновского вида, пропорциональную кубическому корню из плотности вещества. Константы представленных соотношений определяются критическими параметрами углеводородов.

### Список литературы

1. Cao K., Wu J., Lemmon E. W. Equations of state for the thermodynamic properties of three hexane isomers: 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, and 2,3-dimethylbutane // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2021. Vol. 50. Art. no. 033103. <https://doi.org/10.1063/1.5093644>.
2. Zhang Y., Chapman W. G. Modeling thermodynamic properties of isomeric alkanes with a new branched equation of state // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. Vol. 57(5). P. 1679–1688. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03951>.
3. Zhang Y. Thermodynamic modeling of branched molecular. Houston, Texas: Rice University, 2019.
4. Neruchev Yu. A., Radchenko A. K. The speed of sound in the liquid phase of hexane isomers // *High Temperature*. 2018. Vol. 56, no. 1. P. 138–141.
5. Методика ГСССД МЭ 155-2009. Методика измерения скорости звука и плотности в жидких и газообразных средах в широком диапазоне параметров состояния импульсно-фазовым методом / Ю. А. Неручев, В. В. Зотов, В. Н. Вербейко, Г. А. Мельников, О. С. Рышкова [и др.]; Рос. науч.-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2009. 32 с. Депонирована в ГНМЦ «ССД» 16.09.2009 г., № 854а – 2009 кк.
6. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Zotov V. V. Investigation of ultrasonic velocity in organic liquids on the saturation curve // *High Temperature*. 2005. Vol. 43, no. 2. P. 266–309.
7. Рышкова О. С. Исследование равновесных свойств жидких 1-бромалканов на основе акустических измерений: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2010. 155 с.
8. Коротковский В. И. Теплофизические свойства жидких высокомолекулярных углеводородов и их галогенозамещенных: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2013. 177 с.
9. Радченко А. К. Исследование теплофизических свойств жидкой фазы изомеров гексана акустическим методом: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2021. 154 с.
10. Schaaffs W., Shenoda F. B. Sound velocity and molecular structure in isomers of saturated hydrocarbons // *Acoustica*. 1969. Vol. 21, no. 6. P. 366–369.
11. Altenburg K. Speed of sound and molecular structure. Dependence of the speed of sound of isomeric alkanes of the molecular form // *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 1971. Vol. 246. P. 270–276.
12. Awwad A. M., Pethrick R. A. Adiabatic compressibility of branched chain hydrocarbons - pentanes and hexanes // *J. Mol. Liq.* 1983. Vol. 25. P. 115–127.
13. Kontogeorgis G. M., Privat R., Jaubert J. N.. Taking another look at the van der Waals equation of state – Almost 150 Years later // *J. Chem. Eng. Data*. 2019. Vol. 64. P. 4619–4637.
14. Polzin B., Weiss A. Transport properties of liquids. VIII. Molar volume and selfdiffusion of organic liquids at pressures up to 200 MPaBar // *Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 746–758.
15. Experimental and VTPR-predicted volumetric properties of branched hexanes / H. Guerrero, M. Garcia-Mardones, V. Perez-Gregorio, I. Gasco, C. Lafuente // *Fluid Phase Equilib.* 2013. Vol. 338. P. 141–147.

16. Sahli B. P., Gager H., Richard A. J. Ultracentrifugal studies of the isothermal compressibilities of organic alcohols and alkanes. Correlation with surface tension // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. Vol. 8. P. 179–188.
17. Comelli F., Francesconi R. Liquid-phase excess enthalpies for the binary system of 1,3-dioxolane with n-pentane, 3-methylpentane, or methylcyclopentane // *J. Chem. Eng. Data.* 1990. Vol. 35. P. 283.
18. Неручев Ю. А. Дискретно-континуальная модель для прогнозирования равновесных свойств органических жидкостей. Курск: КГПУ, 2001. 139 с.
19. Неручев Ю. А. Ультразвуковые исследования равновесных свойств органических жидкостей: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж, 2005. 239 с.
20. Хвольсон О. Д. Курс физики. Берлин: Государственный институт РСФСР, 1923. Т. 3. 751 с.
21. Hobza P., Muller-Dethlefs K. Non-covalent interactions: theory and experiment. Manchester: R. Soc. Chem., 2010. P. 225.
22. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F. Crossover relations for “simple” systems in the critical region // *High Temperature.* 2008. Vol. 46, no. 1. P. 40–52.
23. Неручев Ю. А., Болотников М. Ф., Коротковский В. И. Особенности межмолекулярных сил в жидких углеводородах. Казань: КНИТУ, 2014. С. 87–89.
24. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Radchenko A. K. Isochoric heat capacity and cluster structure of simple liquid // *High Temperature.* 2018. Vol. 56, no. 5. P. 673–677.
25. Неручев Ю. А., Болотников М. Ф. Супрамолекулярные аспекты в межмолекулярном взаимодействии // *Термофизика высоких температур.* 2020. Т. 58, № 3. С. 469–472.
26. Менделеев Д. И. Растворы. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1959. 401 с.
27. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968. 219 с.
28. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1989. 375 с.
29. Новиков И. И. Фазовые переходы и критические точки между твердотельными фазами. М.: Наука, 2008. 157 с.
30. Passut C. A., Danner R. P. Acentric factor. A valuable correlating parameter for the properties of hydrocarbons // *Ind. Eng. Chem. Process Develop.* 1973. Vol. 12, no. 3. P. 365–368.
31. Standard Reference Data. URL: <http://www.nist.gov/srd> (accessed 12.09.2023).
32. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1972. 720 с.

## References

1. Cao K., Wu J., Lemmon E. W. Equations of state for the thermodynamic properties of three hexane isomers: 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, and 2,3-dimethylbutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2021, vol. 50, art. no. 033103.
2. Zhang Y., Chapman W. G. Modeling thermodynamic properties of isomeric alkanes with a new branched equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, vol. 57, pp. 1679–1688.
3. Zhang Y. Thermodynamic modeling of branched molecular. Houston, Texas, Rice University Publ., 2019.
4. Neruchev Yu. A., Radchenko A. K. The speed of sound in the liquid phase of hexane isomers. *High Temperature*, 2018, vol. 56, no. 1, pp. 138–141.
5. Neruchev Yu. A., Zotov V. V., Verveiko V. N., Melnikov G. A., Ryshkova O. S., etc. Metodika GSSSD ME 155-2009. Metodika izmereniya skorosti zvuka i plotnosti v zhidkikh i gazoobraznykh sredakh v shirokom diapazone parametrov sostoyaniya impul'snofazovym metodom [The method of GSSSD ME 155-2009. The method of measuring the speed of sound and density in liquid and gaseous media in a wide range of state parameters by the pulse-phase method]. Moscow, 2009. 32 p.
6. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Zotov V. V. Investigation of ultrasonic velocity in organic liquids on the saturation curve. *High Temperature*, 2005, vol. 43, no. 2, pp. 266–309.

7. Ryshkova O. S. Issledovanie ravnovesnykh svoystv zhidkikh 1-bromalkanov na osnove akusticheskikh izmerenii. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Investigation of equilibrium properties of liquid 1-bromalkanes based on acoustic measurements. Cand. phys. and math. sci. diss.]. Kursk, 2010. 155 p.
8. Korotkovsky V. I. Teplofizicheskie svoystva zhidkikh vysokomolekulyarnykh uglevodorodov i ikh galogenozameshchennykh. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Thermophysical properties of liquid high-molecular hydrocarbons and their halogenated. Cand. phys. and math. sci. diss.]. Kursk, 2013. 177 p.
9. Radchenko A. K. Issledovanie teplofizicheskikh svoystv zhidkoi fazy izomerov gekšana akusticheskim metodom. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Investigation of thermophysical properties of the liquid phase of hexane isomers by acoustic method. Cand. phys. and math. sci. diss.]. Kursk, 2021. 154 p.
10. Schaaffs W., Shenoda F. B. Sound velocity and molecular structure in isomers of saturated hydrocarbons. *Acoustica*, 1969, vol. 21, no. 6, pp. 366–369.
11. Altenburg K. Speed of sound and molecular structure. Dependence of the speed of sound of isomeric alkanes of the molecular form. *Z. Phys. Chem.*, 1971, vol. 246, pp. 270–276.
12. Awwad A. M., Pethrick R. A. Adiabatic compressibility of branched chain hydrocarbons - pentanes and hexanes. *J. Mol. Liq.*, 1983, vol. 25, pp. 115–127.
13. Kontogeorgis G. M., Privat R., Jaubert J. N. Taking another look at the van der waals equation of state – almost 150 years later. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, vol. 64, pp. 4619–4637.
14. Polzin B., Weiss A. Transport properties of liquids. VIII. Molar volume and selfdiffusion of organic liquids at pressures up to 200 MPa. *Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 746–58.
15. Guerrero H., Garcia-Mardones M., Perez-Gregorio V., Gascon I., Lafuente C. Experimental and VTPR-predicted volumetric properties of branched hexanes. *Fluid Phase Equilib*, 2013, vol. 338, pp. 141–147.
16. Sahli B. P., Gager H., Richard A. J. Ultracentrifugal studies of the isothermal compressibilities of organic alcohols and alkanes. Correlation with surface tension. *J. Chem. Thermodyn.*, 1976, vol. 8, pp. 179–88.
17. Comelli F., Francesconi R. Liquid-phase excess enthalpies for the binary system of 1,3-dioxolane with n-pentane, 3-methylpentane, or methylcyclopentane. *J. Chem. Eng. Data*, 1990, vol. 35, pp. 283.
18. Neruchev Yu. A. Diskretno-kontinual'naya model' dlya prognozirovaniya ravnovesnykh svoystv organicheskikh zhidkostei [Discrete-continuum model for predicting the equilibrium properties of organic liquids]. Kursk, Kursk St. Ped. Univ. Publ., 2001. 139 p.
19. Neruchev Yu. A. Ul'trazvukovye issledovaniya ravnovesnykh svoystv organicheskikh zhidkostei. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Ultrasound studies of equilibrium properties of organic liquids. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Voronezh, 2005. 239 p.
20. Khvolson O. D. Kurs fiziki [Course of physics]. Berlin, State Institute of the RSFSR, 1923, vol. 3. 751 p.
21. Hobza P., Muller-Dethlefs K. Non-covalent interactions: theory and experiment. Manchester, R. Soc. Chem. Publ., 2010. 225 p.
22. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F. Crossover relations for "simple" systems in the critical region. *High Temperature*, 2008, vol. 46, no. 1, pp. 40–52.
23. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Korotkovsky V. I. Osobennosti mezhmolekulyarnykh sil v zhidkikh uglevodorodakh [Features of intermolecular forces in liquid hydrocarbons]. Kazan, KNITU Publ., 2014, pp. 87–89.
24. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Radchenko A. K. Isochoric heat capacity and cluster structure of simple liquid. *High Temperature*, 2018, vol. 56, no. 5, pp. 673.
25. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F. Supramolekulyarnye aspekty v mezhmolekulyarnom vzaimodeistvii [Supramolecular aspects in intermolecular interaction]. *Termofizika vysokikh temperatur = Thermophysics of High Temperatures*, 2020, vol. 58, no. 3, pp. 469–472.
26. Mendeleev D. I. Rastvory [Solutions]. Moscow, Acad. of Sci. of the USSR Publ., 1959. 401 p.
27. Ter Haar D., Wergeland G. Elementarnaya termodinamika [Elementary thermodynamics]. Moscow, Mir Publ., 1968. 219 p.

28. Khobza P., Zagradnik R. *Mezhmolekulyarnye komplekсы* [Intermolecular complexes]. Moscow, Mir Publ., 1989. 375 p.
29. Novikov I. I. *Fazovye perekhody i kriticheskie tochki mezhdru tverdotel'nymi fazami* [Phase transitions and critical points between solid-state phases]. Moscow, Nauka Publ., 2008. 157 p.
30. Passut C. A., Danner R. P. Acentric factor. A valuable correlating parameter for the properties of hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Process Develop.*, 1973, vol. 12, no. 3, pp. 365–368.
31. Standard Reference Data. URL: <http://www.nist.gov/srd> (accessed 12.09.2023).
32. Vargaftik N. B. *Spravochnik po teplofizicheskim svoistvam gazov i zhidkostei* [Handbook of thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow, GIFML Publ., 1972. 720 p.

### Информация об авторах / Information about the Authors

**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](mailto:yuan2003@mail.ru), ORCID: 0000-0002-8087-874X

**Yury A. Neruchev**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Scientific Supervisor of the Research Center for Condensed Matter Physics, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: [yuan2003@mail.ru](mailto:yuan2003@mail.ru), ORCID: 0000-0002-8087-874X

**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](mailto:zhakin@mail.ru), ORCID: 0000-0001-5635-8149

**Anatoly I. Zhakin**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: [zhakin@mail.ru](mailto:zhakin@mail.ru), ORCID: 0000-0001-5635-8149

**Радченко Антон Константинович**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: [radchenko.antoshka@mail.ru](mailto:radchenko.antoshka@mail.ru), ORCID: 0009-0003-1120-8392

**Anton K. Radchenko**, Candidate of Sciences (Physical and Mathematical), Senior Lecturer of the Department of Physics and Nanotechnology, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: [radchenko.antoshka@mail.ru](mailto:radchenko.antoshka@mail.ru), ORCID: 0009-0003-1120-8392

**Шкурина Валентина Анатольевна**, старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: [VS19942014@yandex.ru](mailto:VS19942014@yandex.ru), ORCID: 0009-0006-5626-6619

**Valentina A. Shkurina**, Senior Lecturer of the Department of Physics and Nanotechnology, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: [VS19942014@yandex.ru](mailto:VS19942014@yandex.ru), ORCID: 0009-0006-5626-6619

УДК 538.971

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-139-151>



## Протекторные свойства аблированных наночастиц оксида церия для клеточных культур в условиях окислительного стресса при ультрафиолетовом и ионизирующем облучении

М. А. Пугачевский<sup>1</sup>, В. А. Мамонтов<sup>1✉</sup>, А. А. Крюков<sup>2</sup>, С. А. Додонова<sup>2</sup>,  
Е. Б. Артюшкова<sup>2</sup>, В. А. Пиккиев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Курский государственный медицинский университет Минздрава России  
ул. К. Маркса, д. 3, г. Курск 305041, Российская Федерация

✉ e-mail: vladimir-mamontov@yandex.ru

### Резюме

**Цель.** Исследование протекторных свойств аблированных наночастиц оксида церия для клеточных культур в окислительной реакции при ультрафиолетовом и ионизирующем облучении.

**Методы.** Методом лазерной абляции получены наночастицы диоксида церия с высокой антиоксидантной активностью. С помощью атомно-силовой микроскопии выполнена характеристика аблированных наночастиц диоксида церия и клеток, инкубированных с наночастицами диоксида церия. Исследованы протекторные свойства наночастиц диоксида церия после 0 (без инкубации), 6- и 24-часовой инкубации с помощью колориметрического метода МТТ-теста.

**Результаты.** Методом лазерной абляции были получены наночастицы оксида церия с предельным размером до 50 нм. Полученные наночастицы были инкубированы с клеточными линиями BJ TERT в течение 6 и 24 часов. Образцы были подвергнуты ультрафиолетовому и ионизирующему облучению с целью выявления протекторных свойств наночастиц  $\text{CeO}_2$ . По результатам МТТ теста установлено, что инкубация с наночастицами диоксида церия имеет выраженный протективный эффект на клеточную линию BJ TERT. После УФ-облучения 6-часовая и 24-часовая инкубация наночастиц оксида церия с клеточной культурой обеспечивает на  $15 \pm 5\%$  и  $20 \pm 5\%$  больше выживаемости клеток соответственно, чем без частиц. После ионизирующего излучения процент выживаемости клеток инкубированных в течение 24 часов с наночастицами церия также повышается на  $20 \pm 5\%$ .

**Заключение.** В данной работе показано, что аблированные наночастицы диоксида церия оказывают протективный эффект в отношении здоровых клеток линии BJ TERT. В работе показано, что наночастицы оксида церия являются перспективными антиоксидантами, способными обеспечить протекторное действие для клеточных культур от ультрафиолетового и ионизирующего облучения.

**Ключевые слова:** наночастицы; оксид церия; культуры фибробластов; антиоксидантная активность; ультрафиолетовое излучение; ионизирующее излучение.

**Финансирование:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Министерства образования и науки Курской области (Соглашение № 23-29-10198, № 173).

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

**Для цитирования:** Протекторные свойства аблированных наночастиц оксида церия для клеточных культур в условиях окислительного стресса при ультрафиолетовом и ионизирующем облучении / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, А. А. Крюков, С. А. Додонова, Е. Б. Артюшкова, В. А. Пиккиев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 139–151. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-139-151>

Поступила в редакцию 18.10.2023

Подписана в печать 21.11.2023

Опубликована 25.12.2023

## Protective Properties of Ablated Cerium Oxide Nanoparticles for Cell Cultures under Conditions of Oxidative Stress under Ultraviolet and Ionizing Irradiation

Maksim A. Pugachevskii<sup>1</sup>, Vladimir A. Mamontov<sup>1✉</sup>, Alexey A. Kryukov<sup>2</sup>,  
Svetlana A. Dodonova<sup>2</sup>, Elena B. Artyushkova<sup>2</sup>, Valeryan A. Pikkiev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Southwest State University  
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

<sup>2</sup> Kursk State Medical University of the Ministry of Health of Russia  
3 K. Marks Str., Kursk 305041, Russian Federation

✉ e-mail: vladimir-mamontov@yandex.ru

### Abstract

**Purpose.** Study of the protective properties of ablated cerium oxide nanoparticles for cell cultures in an oxidative reaction under ultraviolet and ionizing irradiation.

**Methods.** Cerium dioxide nanoparticles with high antioxidant activity were obtained using laser ablation. Atomic force microscopy was used to characterize ablated cerium dioxide nanoparticles and cells incubated with cerium dioxide nanoparticles. The protective properties of cerium dioxide nanoparticles were studied after 0 (without incubation), 6- and 24-hour incubation using the colorimetric MTT test method.

**Results.** Using laser ablation, cerium oxide nanoparticles with a maximum size of up to 50 nm were obtained. The resulting nanoparticles were incubated with BJ TERT cell lines for 6 and 24 hours. The samples were subjected to ultraviolet (UV) and ionizing irradiation in order to reveal the protective properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. Based on the results of the MTT test, it was found that incubation with cerium dioxide nanoparticles has a pronounced protective effect on the BJ TERT cell line. After UV irradiation, 6-hour and 24-hour incubation of cerium oxide nanoparticles with cell culture provides 15±5% and 20±5% more cell survival, respectively, than without particles. After ionizing radiation, the percentage of survival of cells incubated for 24 hours with cerium nanoparticles also increases by 20±5%.

**Conclusion.** This work shows that ablated cerium dioxide nanoparticles have a protective effect on healthy BJ TERT cells. The work shows that cerium oxide nanoparticles are promising antioxidants that can provide a protective effect for cell cultures from ultraviolet and ionizing radiation.

**Keywords:** nanoparticles; cerium oxide; fibroblast cultures; antioxidant activity; ultraviolet radiation; ionizing radiation.

**Funding:** The study was financially supported by the Russian Science Foundation and the Ministry of Education and Science of the Kursk Region (Agreement No. 23-29-10198, No. 173).

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

**For citation:** Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Kryukov A. A., Dodonova S. A., Artyushkova E. B., Pikkiev V. A. Protective Properties of Ablated Cerium Oxide Nanoparticles for Cell Cultures under Conditions of Oxidative Stress under Ultraviolet and Ionizing Irradiation. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 139–151. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-139-151>

Received 18.10.2023

Accepted 21.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

В настоящее время остается актуальной задачей разработка эффективных и безопасных защитных средств от солнечного излучения, насыщенного ультрафиолетовым спектром и ионизирующими лучами, которое может приводить к повреждению кожных покровов и даже способствовать развитию онкологических заболеваний [1–4]. Одним из недостатков традиционно используемых солнцезащитных средств, которые часто содержат частицы оксида титана или цинка, является формирование активных форм кислорода (АФК) при поглощении данными частицами ультрафиолетовых фотонов [5–7]. Фотогенерированные АФК способны повреждать клетки кожи, а также приводить к их мутациям за счет повреждения ДНК структур [8–10]. В этом случае весьма перспективным выглядит использование наночастиц, обладающих антиоксидантными свойствами, которые способны обеспечивать высокую защиту клеточных структур, уничтожая такие опасные радикалы, как супероксид анион  $O_2^-$ , перекись водорода  $H_2O_2$ , синглетный кислород  $^1O_2$ , а также крайне опасные короткоживущие гидроксильные радикалы  $^{\bullet}OH$  [11–14].

Перспективными антиоксидантными наночастицами, обладающими в том числе хорошим поглощением ультрафиолетового излучения, могут служить наночастицы оксида церия [15–18]. Благодаря способности активно взаимодействовать с кислородом на поверхности наночастиц реализуется антиоксидантный цикл  $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ , способный нейтрализовать опасные радикалы активных форм кислорода [19–20]. Для повышения биохимической активности можно использовать наночастицы, полученные методом лазерной абляции [21]. В этом случае активность частиц возрастает за счет формирования их в резко неравновесных термических условиях, которые приводят к их

обогащению функциональными структурными дефектами, значительно улучшающими их физико-химические свойства [22–24]. В наших работах показано [25–26], что при деградации метиленового синего в окислительной реакции Фентона аблированные наночастицы оксида церия демонстрируют высокую антиоксидантную активность, препятствуя разложению органического красителя. В данной работе приводятся результаты исследования антиоксидантных (протекторных) свойств аблированных наночастиц  $CeO_2$  для клеточных культур фибробластов в условиях облучения их ультрафиолетовым излучением.

## Материалы и методы

Для изучения протекторных свойств наночастиц  $CeO_2$  был выполнен ряд этапов. Сначала готовили растворы аблированных наночастиц оксида церия в питательной среде для выращивания клеток, затем в полученной среде инкубировали культуральные клетки для проведения экспериментов. Под действием ультрафиолетовой лампы производили облучение клеточных культур, инкубированных как с частицами, так и без. На последнем этапе проводили МТТ-тест выживаемости клеток [27], сравнивая результаты с контрольными образцами без облучения.

Лазерную абляцию [28] наночастиц оксида церия производили с помощью волоконного итербиевого импульсного лазера IPG Photonics с опцией "High Contrast" с длиной волны 1,06 мкм. Интенсивность излучения составляла  $10^9$  Вт/м<sup>2</sup>, длительность импульсов 200 мкс, частота следования до 1 кГц. Мишенью для лазерной абляции являлась таблетка переплавленного химически чистого порошка диоксида церия (99,99%). В процессе абляции наночастицы наносились на подложку из монокристаллического кремния, расположенную на расстоянии 10 мм, в

результате на поверхности подложки формировались слои толщиной до 300 мкм из аблированных наночастиц диоксида церия. Структура и морфология аблированных центрифугированных наночастиц диоксида церия и клеток, инкубированных с наночастицами диоксида церия, изучалась с помощью атомно-силового микроскопа SmartSPM.

Эксперименты выполнены на клеточной линии BJ TERT, являющейся модифицированной линией первичных фибробластов человека, полученной путем введения специфического генетического элемента – человеческой каталитической субъединицы фермента теломеразы (Telomerase reverse transcriptase – hTERT).

Клетки линии BJ TERT высевали в культуральные чашки Петри диаметром 60 мм (Corning, США) в среде DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium, Gibco, Thermo Fisher Scientific, США) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Thermo Fisher Scientific, США), 0,32 мг/мл глутамина (Thermo Fisher Scientific, США), 0,85% "Glutamax" (Gibco, Thermo Fisher Scientific, США) и 1% пенициллина, 1% стрептомицина (Thermo Fisher Scientific, США).

Культуральные чашки Петри с клетками содержали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе (Binder, Германия) при стандартных контролируемых условиях (5% CO<sub>2</sub>, 37°C). Пассаж клеток осуществляли каждые 7 дней по стандартному протоколу с использованием буфера DPBS (Dulbecco's phosphate-buffered saline, Gibco, Thermo Fisher Scientific), 0,25%-ного раствора трипсина-ЭДТА с феноловым красным (Thermo Fisher Scientific, США); замену среды проводили каждые 3 дня.

Полученные методом лазерной абляции наночастицы оксида церия диспергировали в питательной среде для клеток с помощью ультразвуковой ванны (мощность не более 30 Вт) и центрифугировали

с помощью высокоскоростной центрифуги со скоростью 1000 об/мин для задания предельного размера частиц не более 50 нм.

Для эксперимента фибробласты BJ TERT высаживали в 24-луночные планшеты (Corning, США) при концентрации клеток в суспензии  $2 \cdot 10^5$ /мл (объем клеточной среды 1000 мкл на лунку). Клетки инкубировали при стандартных контролируемых условиях (5% CO<sub>2</sub>, 37°C). Через 48 часов в клеточную культуру вносили среду с наночастицами диоксида церия. После 6-часовой инкубации с наночастицами проводили оценку цитотоксичности. Также в ходе эксперимента была изучена активность наночастиц диоксида церия после 24-часовой инкубации (внесение частиц в лунки через 84 часа после высаживания клеток) и без инкубации (0 часов) наночастицы вносили за 5 минут до начала облучения.

С целью воздействия излучением разной интенсивности источник УФ-излучения размещали на расстоянии от клеток в диапазоне от 6 до 30 см в течение 30 минут. По результатам эксперимента была определена наиболее оптимальная интенсивность излучения, которая формировалась при расположении объекта исследования на расстоянии 15 см от лампы.

УФ-облучение проводили на клетках, находящихся в планшете с физиологическим раствором 0,9%-ного хлорида натрия. В качестве контроля были выделены две группы: клетки, находящиеся в физиологическом растворе 0,9%-ного хлорида натрия в течение 30 минут и не подвергающиеся облучению – интактные клетки, а также клетки, находящиеся в физиологическом растворе 0,9%-ного хлорида натрия и подвергнутые воздействию УФ-излучения в сопоставимом с интактными клетками и клетками опытных групп временном интервале 30 минут. После облучения производили МТТ-тест.

Облучение ионизирующим излучением производили при стратосферном запуске образцов на высоту 25 км, где они подвергались воздействию космического излучения, преимущественно  $\gamma$ , и нейтронным потокам и частиц. Для этого была специально разработана термостабилизированная барокамера, сохраняющая внутри благоприятные для жизни клеток температуру 36,8°C и давление 1 атм в стратосферных условиях –55°C и 0,2 Па снаружи соответственно. Запуск барокамеры производился с помощью стратосферного спутника с установленными датчиками радиоактивности и геолокации. В камеру были загружены 8 штук образцов клеточной линии BJ TERT с инкубацией (4 шт.) и без (4 шт.) наночастиц оксида церия. В процессе запуска стратосферный аппарат с образцами в барокамере подвергался радиоактивному воздействию от космического излучения мощностью до 2 мР/ч в течение 80 минут. Кроме того, в течение полета была зафиксирована вспышка солнечного излучения до 20 мР/ч длительностью до 10 мин. После достижения высоты 25 км стратосферный аппарат с образцами в барокамере был спущен на землю с помощью парашюта, и сразу после извлечения проведен МТТ-тест образцов для определения процента выживших клеток.

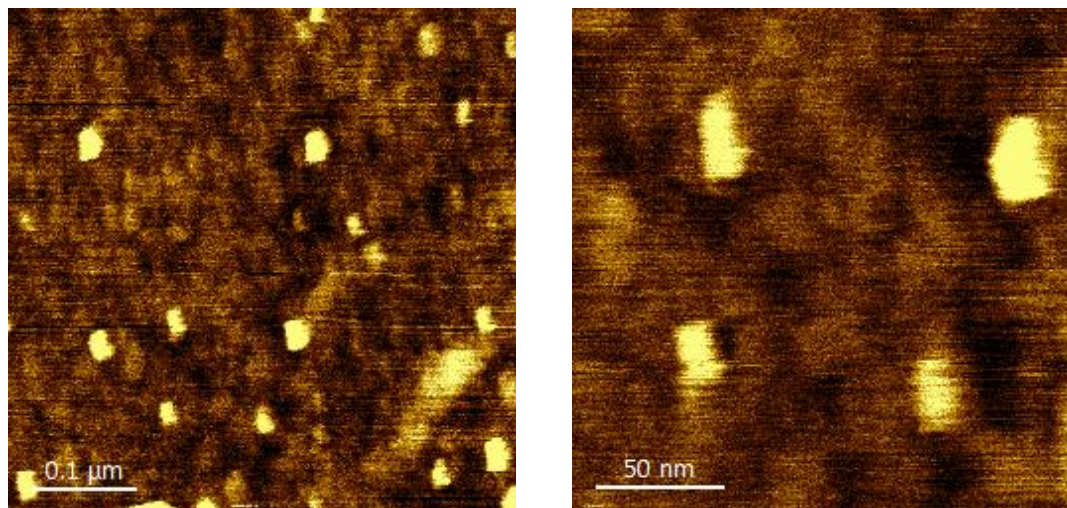
МТТ-тест является общепринятым колориметрическим методом для определения количества жизнеспособных клеток и цитотоксической (антипролиферативной и/или проапоптотической) активности различных химиопрепаратов. Данный метод основан на восстановлении МТТ-реагента (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2-5-дифенил-тетразолий бромид) НАДФ-Н-зависимыми оксидоредуктазами в оптически активное вещество синего цвета – формазан. Количество формазана, образовавшегося в результате данной реакции, пропорционально количеству жизнеспособных клеток в лунке.

Для реализации анализа здоровые клетки BJ TERT высаживали в 24-луночные планшеты (Corning, США) при концентрации клеток в суспензии  $2 \cdot 10^5$ /мл (объем клеточной среды 900 мкл на лунку). Подсчет клеток в клеточной суспензии производили при помощи счетчика клеток и анализатора жизнеспособности клеток Countess II Automated Cell Counter (ThermoScientific, США). Лунки засаживали в дублях. Клетки инкубировали в течение 24 часов при стандартных контролируемых условиях (5% CO<sub>2</sub>, 37°C), после чего в среду культивирования добавляли доксорубин в концентрациях от 1 до 0,06 мкМ/мл в объеме 100 мкл в каждую лунку. В контрольные лунки вносили эквивалентные объемы культуральной среды. Затем клетки инкубировали в течение 72 часов при стандартных контролируемых условиях (5% CO<sub>2</sub>, 37°C).

По истечении времени инкубации культуральную среду удаляли, в каждую лунку добавляли 350 мкл 3% МТТ-реагента и инкубировали в течение 30 минут при температуре 37°C. Затем сливали рабочий раствор МТТ и добавляли 300 мкл диметилсульфоксида (ДМСО) для растворения формазана, выпавшего в осадок. Инкубировали 5 минут на шейкере при комнатной температуре. После чего содержимое лунок переносили в 96-луночный планшет (Corning, США) для измерения оптической плотности при длине волны 540 нм на спектрофотометре (Multiscan, Labsystems, Финляндия).

## Результаты и их обсуждение

Согласно результатам атомно-силовой микроскопии (рис. 1) аблированные частицы оксида церия являются наноразмерными с широким размерным распределением.

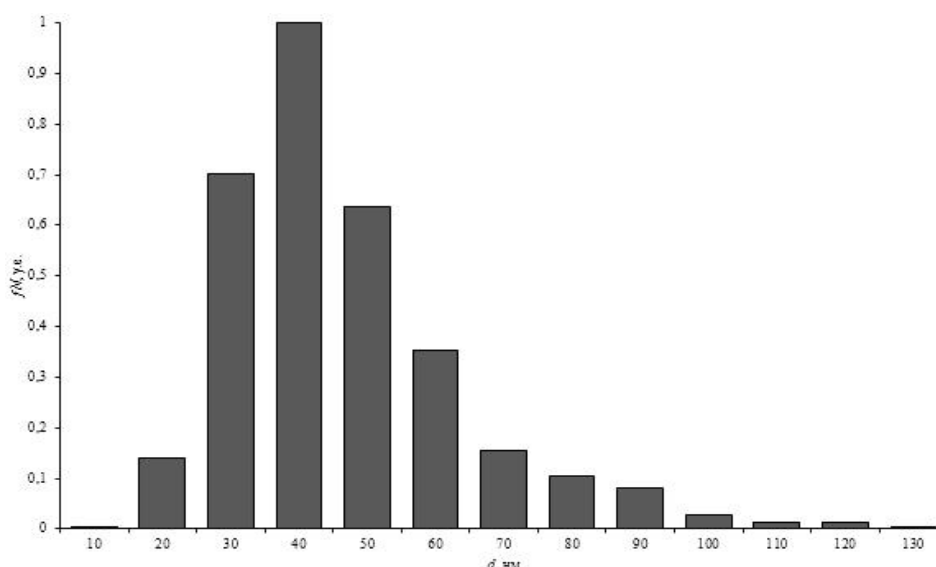


**Рис. 1.** Изображения с атомно-силового микроскопа аблированных наночастиц диоксида церия, центрифугированных со скоростью 1000 об/мин

**Fig. 1.** Atomic force microscope images of ablated cerium dioxide nanoparticles centrifuged at 1000 rpm

После ультразвукового диспергирования частиц в физрастворе и последующего центрифугирования со скоростью 1000 об/мин были получены коллоидные биосовместимые растворы частиц с пре-

дельным размером до 50 нм (рис. 2). Такие размеры позволяли клеткам поглощать наночастицы посредством эндоцитоза в процессе инкубирования [29].



**Рис. 2.** Гранулометрия аблированных наночастиц диоксида церия по АСМ-изображениям, центрифугированных со скоростью 1000 об/мин

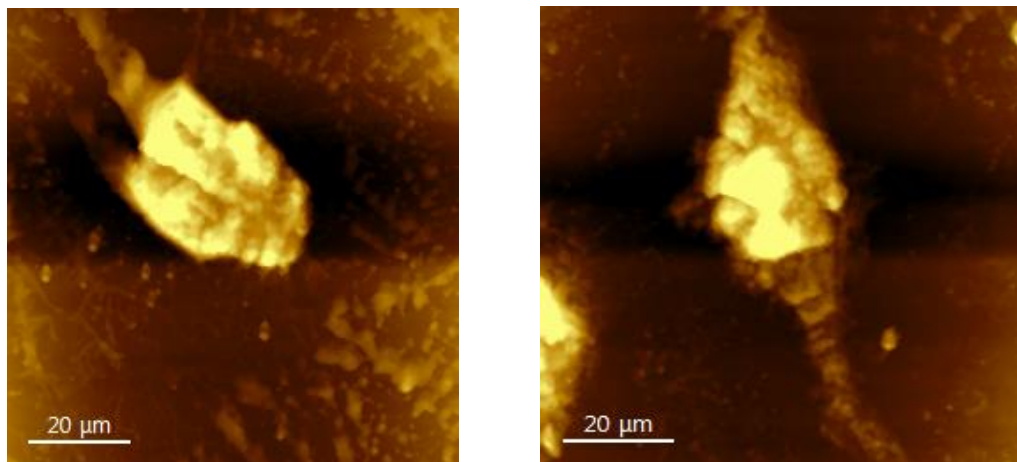
**Fig. 2.** Granulometry of ablated cerium dioxide nanoparticles from AFM images centrifuged at 1000 rpm

Кристаллическая решетка аблированных наночастиц, согласно данным электронной дифракции, соответствует кубической структуре  $\text{CeO}_2$  [30]. Однако фазы  $\text{CeO}_{2-x}$  с дифракционными пиками обнару-

живаются и в аблированных наночастицах. Эти фазы являются производными  $\text{CeO}_2$ , сильно обогащенными кислородными вакансиями [31]. Также наличие кислородных вакансий в аблированных

наночастицах  $\text{CeO}_2$  подтверждено полуколичественным анализом спектров потерь энергии электронов, зарегистрированных на просвечивающем электронном микроскопе [32].

Методом атомно-силовой микроскопии выполнена характеристика клеток, инкубированных с наночастицами диоксида церия. На рисунке 3 представлены АСМ-изображения клеток.



**Рис. 3.** АСМ-изображения клеток, инкубированных с наночастицами диоксида церия

**Fig. 3.** AFM images of cells incubated with cerium dioxide nanoparticles

В ходе эксперимента было изучено влияние наночастиц диоксида церия на выживаемость клеточной культуры здоровых клеток линии BJ TERT в условиях воздействия УФ-облучения. В работе были использованы наночастицы диоксида церия с предельным размером до 50 нм. Была изучена антиоксидантная активность наночастиц диоксида церия после 0 (без инкубации), 6- и 24-часовой инкубации. По результатам однофакторного

дис-персионного анализа one-way ANOVA установлено наличие статистически значимых различий между средними значениями в исследуемых группах  $F(7, 39) = 10,8$ ,  $p = 0,0000$ . Статистический анализ по результатам МТТ-теста, представленный в таблице 1, показывает, что 6- и 24-часовая инкубация с наночастицами диоксида церия имеет выраженный протективный эффект на клеточную линию BJ TERT.

**Таблица 1.** Результаты МТТ-теста клеточной линии BJ TERT после УФ-облучения

**Table 1.** Results of the MTT test for the BJ TERT cell line after UV irradiation

| Образцы                                          | МТТ-тест |
|--------------------------------------------------|----------|
| Контроль                                         | 100±5%   |
| УФ                                               | 77±5%    |
| УФ + $\text{CeO}_2$ (1000 об/мин; без инкубации) | 81±5%    |
| УФ + $\text{CeO}_2$ (1000 об/мин; 6 часов)       | 90±5%    |
| УФ + $\text{CeO}_2$ (1000 об/мин; 24 часа)       | 97±5%    |

В экспериментах по облучению клеточных линий BJ TERT ионизирующим излучением в стратосфере было также доказано, что аблированные наночастицы оксида церия обладают протекторными

свойствами. Так, установлено, что ионизирующее излучение приводит к снижению выживаемости клеток до 60±5%, однако инкубирование фибробластов в течение

ние 24 часов с наночастицами  $\text{CeO}_2$  приводит к повышению клеточной выживаемости до  $80 \pm 5\%$  (табл. 2). Таким образом,

наблюдается выраженный протективный эффект наночастиц  $\text{CeO}_2$  на клеточную линию BJ TERT.

**Таблица 2.** Результаты МТТ теста клеточной линии BJ TERT после ионизирующего облучения

**Table 2.** Results of the MTT test for the BJ TERT cell line after ionizing radiation

| Образцы                                                         | МТТ-тест      |
|-----------------------------------------------------------------|---------------|
| Контроль                                                        | $100 \pm 5\%$ |
| Ионизирующее облучение                                          | $60 \pm 5\%$  |
| Ионизирующее облучение + $\text{CeO}_2$ (1000 об/мин; 24 часов) | $85 \pm 5\%$  |

Известно, что УФ-излучение, как и ионизирующее, способно индуцировать образование свободных радикалов как в межклеточном, так и внутриклеточном пространстве, что вызывает повреждение мембран и внутренних структур клеток и ведет к их гибели [33]. Согласно полученным данным 30-минутное воздействие УФ-излучения приводит к гибели до 15% здоровых клеток, что статистически значимо отличалось от показателя клеток контрольной группы ( $p = 0,01$ ). Однако 6-часовая инкубация с наночастицами демонстрирует эффективное протективное их влияние на клетки, не только предотвращая клеточную гибель под воздействием УФ и ионизирующего излучений, но и обеспечив протекцию клеток, лишенных питательной среды (см. табл. 1, 2). С увеличением времени инкубации до 24 часов протективный эффект нано-

частиц диоксида церия увеличивается до 100%.

### Выводы

1. Были получены коллоидные биосовместимые растворы частиц с предельным размером до 50 нм.

2. Наночастицы оксида церия проявляют выраженные протекторные свойства в отношении клеточной линии BJ TERT после УФ и ионизирующих излучений.

3. После УФ-облучения 6-часовая и 24-часовая инкубация наночастиц оксида церия с клеточной культурой обеспечивает на  $15 \pm 5\%$  и  $20 \pm 5\%$  больше выживаемости клеток соответственно, чем без частиц.

4. После ионизирующего излучения процент выживаемости клеток, инкубированных в течение 24 часов, с наночастицами церия повышается на  $20 \pm 5\%$ .

### Список литературы

1. Occupational UV-exposure is a major risk factor for basal cell carcinoma: results of the population-based case-control study FB-181 / J. Schmitt, E. Haufe, F. Trautmann [et al.] // Journal of occupational and environmental medicine. 2018. Vol. 60, no. 1. P. 36–43. <http://doi.org/10.1097/JOM.0000000000001217>.
2. Is ultraviolet exposure acquired at work the most important risk factor for cutaneous squamous cell carcinoma? Results of the population-based case-control study FB-181 / J. Schmitt, E. Haufe, F. Trautmann [et al.] // British Journal of Dermatology. 2018. Vol. 178, no. 2. P. 462–472. <http://doi.org/10.1111/bjd.16286>.
3. Melanoma management: from epidemiology to treatment and latest advances / J. Lopes, C. M. P. Rodrigues, M. M. Gaspar, C. Pinto Reis // Cancers. 2022. Vol. 14, no. 19. P. 4652. <http://doi.org/10.3390/cancers14194652>.
4. Designing and engineering of nanocarriers for bioapplication in cancer immunotherapy / Y. Li, X. Zhang, X. Liu [et al.] // ACS Applied Bio Materials. 2020. Vol. 3, no. 12. P. 8321–8337. <http://doi.org/10.1021/acsabm.0c01272>.

5. Shape effect of zinc-tin oxide nanostructures on photodegradation of methylene blue and rhodamine B under UV and visible light / A. Rovisco, R. Branquinho, J. Deuermeier [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. 2021. Vol. 4, no. 2. P. 1149–1161. <http://doi.org/10.1021/acsanm.0c02782>.
6. Microwave-assisted synthesis of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanostructures for photodegradation of rhodamine b under UV and sunlight / A. Rovisco, M. Morais, R. Branquinho [et al.] // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, no. 12. P. 2119. <http://doi.org/10.3390/nano12122119>.
7. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review / M. R. S. Al-Mamun, B. Kader, M. S. Islamb, M. Z. H. Khan // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7, no. 5. P. 103248. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248/>
8. Artesunate treatment ameliorates ultraviolet irradiation-driven skin photoaging via increasing  $\beta$ -catenin expression / L. Tian, D. Ke, Y. Hong [et al.] // *Aging (Albany NY)*. 2021. Vol. 13, no. 23. P. 25325. <http://doi.org/10.18632/aging.203749>.
9. Cadet J., Douki T. Formation of UV-induced DNA damage contributing to skin cancer development // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2018. Vol. 17, no. 12. P. 1816–1841. <http://doi.org/10.1039/C7PP00395A>.
10. Sample A., He Y. Y. Mechanisms and prevention of UV-induced melanoma // *Photodermatology, photoimmunology & photomedicine*. 2018. Vol. 34, no. 1. P. 13–24. <http://doi.org/10.1111/phpp.12329>.
11. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles / R. A. Vazirov, S. Yur. Sokovnin, V. Ilves [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1115, no. 3. P. 032094. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032094>.
12. Antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles and nanorods in scavenging hydroxyl radicals / A. Filippi, F. Liu, J. Wilson [et al.] // *RSC advances*. 2019. Vol. 9, no. 20. P. 11077–11081. <http://doi.org/10.1039/C9RA00642G>.
13. A brief overview on antioxidant activity determination of silver nanoparticles / Z. Bedlovičová, I. Strapáč, M. Baláž, A. Salayová // *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 14. P. 3191. <http://doi.org/10.3390/molecules25143191>.
14. Silver nanoparticles: properties, synthesis, characterization, applications and future trends / S. T. Galatage, A. S. Hebalkar, S. V. Dhobale [et al.] // *Silver Micro-Nanoparticles: Properties, Synthesis, Characterization, and Applications* / ed. by S. Kumar, P. Kumar and C. Sh. Pathak. IntechOpen, 2021. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/77702> (accessed 30.08.2023). <http://doi.org/10.5772/intechopen.99173>.
15. UV absorption by cerium oxide nanoparticles/epoxy composite thin films / N. Dao, N. M. Luu, Q. K. Nguyen, B. S. Kim // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol. 2, no. 4. P. 045013. <http://doi.org/10.1088/2043-6262/2/4/045013>.
16. Dhall A., Self W. Cerium oxide nanoparticles: a brief review of their synthesis methods and biomedical applications // *Antioxidants*. 2018. Vol. 7, no. 8. P. 97. <http://doi.org/10.3390/antiox7080097>.
17. Structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by modified polymer complex method / J. Calvache-Muñoz, F. A. Prado, L. Tirado [et al.] // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019. Vol. 29. P. 813–826. <http://doi.org/10.1007/s10904-018-01056-1>.
18. Simple synthesis of biocompatible stable CeO<sub>2</sub> nanoparticles as antioxidant agents / A. Garzon-Manjon, A. Aranda-Ramos, B. Melara-Benítez [et al.] // *Bioconjugate Chemistry*. 2018. Vol. 29, no. 7. P. 2325–2331. <http://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.8b00300>.
19. Modeling the kinetic behavior of reactive oxygen species with cerium dioxide nanoparticles / K. Reed, N. Bush, Z. Burns [et al.] // *Biomolecules*. 2019. Vol. 9, no. 9. P. 447. <http://doi.org/10.3390/biom9090447>.
20. Effect of pH on antioxidant properties of ablated CeO<sub>2</sub> nanoparticles in photocatalytic process / M. A. Pugachevskii, V. A. Mamontov, A. V. Suy, A. P. Kuzmenko // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. Vol. 106. P. 74–76. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.036>.
21. Nyabadza A., Vazquez M., Brabazon D. A review of bimetallic and monometallic nanoparticle synthesis via laser ablation in liquid // *Crystals*. 2023. Vol. 13, no. 2. P. 253. <http://doi.org/10.3390/cryst13020253>.

22. Antibacterial activity of zinc oxide nanostructured materials synthesis by laser ablation method / K. S. Khashan, Ban A. Badr, G. Sulaiman [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1795, no. 1. P. 012040. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1795/1/012040>.
23. Pugachevskii M. A. Structural-defect formation in CeO<sub>2</sub> nanoparticles upon laser ablation // *Technical Physics Letters*. 2017. Vol. 43. P. 698–700. <http://doi.org/10.1134/S1063785017080120>.
24. Лазерный синтез наноматериалов для создания нового семейства электрохимических микробиосенсоров / С. В. Кочемировская, М. О. Новомлинский, А. А. Фогель, В. А. Кочемировский // *Формулы Фармации*. 2020. Т. 2, № 3. С. 74–88. <http://doi.org/10.17816/phf41941/2713-153X-2020-3-2-74-88>.
25. Antioxidant properties of stabilized CeO<sub>2</sub> nanoparticles / M. A. Pugachevskii, V. A. Mamontov, A. P. Kuzmenko, A. N. Chibisov // *Physica status solidi (a)*. 2021. Vol. 218, no. 20. P. 2100355. <http://doi.org/10.1002/pssa.202100355>.
26. Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия в окислительной реакции Фентона / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, А. П. Кузьменко, Ю. А. Неручев // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021. Т. 11, № 1. С. 63–76.
27. The MTT assay: utility, limitations, pitfalls, and interpretation in bulk and single-cell analysis / M. Ghasemi, T. Turnbull, S. Sebastian, I. Kempson // *International journal of molecular sciences*. 2021. Vol. 22, no. 23. P. 12827. <http://doi.org/10.3390/ijms222312827>.
28. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review / M. Kim, S. Osone, T. Kim [et al.] // *KONA Powder and Particle Journal*. 2017. Vol. 34. P. 80–90. <http://doi.org/10.14356/kona.2017009>.
29. Understanding nanoparticle endocytosis to improve targeting strategies in nanomedicine / M. S. de Almeida, E. Susnik, B. Drasler [et al.] // *Chemical Society Reviews*. 2021. Vol. 50, no. 9. P. 5397–5434. <http://doi.org/10.1039/D0CS01127D>.
30. Pugachevskii M. A. Structural, electronic, and antioxidant properties of ablated CeO<sub>2</sub> nanoparticles with controlled limiting size // *Journal of Material Sciences & Engineering*. 2021. Vol. 10, no. 9. URL: <https://www.hilarispublisher.com/open-access/structural-electronic-and-antioxidant-properties-of-ablated-ceo2-nanoparticles-with-controlled-limiting-size.pdf> (accessed 30.08.2023).
31. Mamontov V. A., Ryzhenkova A. Y., Pugachevskii M. A. Characterization of size and morphological composition of ablated nanoparticles of cerium dioxide after ultrasonic dispersion and centrifugation in aqueous solution // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2064, no. 1. P. 012083. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012083>.
32. Получение аблированных частиц CeO<sub>2</sub> с нанодисперсным распределением по составу / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, Ней Вин Аунг, А. С. Чекаданов, А. П. Кузьменко // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46, № 20. С. 38–41. <http://doi.org/10.21883/PJTf.2020.20.50155.18286>.
33. Pustišek N., Šitum M. UV-radiation, apoptosis and skin // *Collegium antropologicum*. 2011. Vol. 35, no. 2. P. 339–341.

## References

1. Schmitt J., Haufe E., Trautmann F., eds. Occupational UV-exposure is a major risk factor for basal cell carcinoma: results of the population-based case-control study FB-181. *Journal of occupational and environmental medicine*, 2018, vol. 60, no. 1, pp. 36–43. <http://doi.org/10.1097/JOM.0000000000001217>
2. Schmitt J., Haufe E., Trautmann F., eds. Is ultraviolet exposure acquired at work the most important risk factor for cutaneous squamous cell carcinoma? Results of the population-based case-control study FB-181. *British Journal of Dermatology*, 2018, vol. 178, no. 2, pp. 462–472. <http://doi.org/10.1111/bjd.16286>
3. Lopes J., Rodrigues C. M. P., Gaspar M. M., Pinto Reis C. Melanoma management: from epidemiology to treatment and latest advances. *Cancers*, 2022, vol. 14, no. 19, pp. 4652. <http://doi.org/10.3390/cancers14194652>
4. Li Y., Zhang X., Liu X., eds. Designing and engineering of nanocarriers for bioapplication in cancer immunotherapy. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, vol. 3, no. 12, pp. 8321–8337. <http://doi.org/10.1021/acsbm.0c01272>

5. Rovisco A., Branquinho R., Deuermeier J., eds. Shape effect of zinc-tin oxide nanostructures on photodegradation of methylene blue and rhodamine B under UV and visible light. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, vol. 4, no. 2, pp. 1149–1161. <http://doi.org/10.1021/acsanm.0c02782>
6. Rovisco A., Morais M., Branquinho R., eds. Microwave-assisted synthesis of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanostructures for photodegradation of rhodamine b under UV and sunlight. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 12, pp. 2119. <http://doi.org/10.3390/nano12122119>
7. Al-Mamun M. R. S., Kader B., Islamb M. S., Khan M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, vol. 7, no. 5, pp. 103248. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
8. Tian L., Ke D., Hong Y., eds. Artesunate treatment ameliorates ultraviolet irradiation-driven skin photoaging via increasing  $\beta$ -catenin expression. *Aging (Albany NY)*, 2021, vol. 13, no. 23, pp. 25325. <https://doi.org/10.18632/aging.203749>
9. Cadet J., Douki T. Formation of UV-induced DNA damage contributing to skin cancer development. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2018, vol. 17, no. 12, pp. 1816–1841. <http://doi.org/10.1039/C7PP00395A>
10. Sample A., He Y. Y. Mechanisms and prevention of UV-induced melanoma. *Photodermatology, photoimmunology & photomedicine*, 2018, vol. 34, no. 1, pp. 13–24. <http://doi.org/10.1111/phpp.12329>
11. Vazirov R. A., Sokovnin S. Yur., Ilves V., eds. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018, vol. 1115, no. 3, pp. 032094. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032094>
12. Filippi A., F. Liu, J. Wilson, eds. Antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles and nanorods in scavenging hydroxyl radicals. *RSC advances*, 2019, vol. 9, no. 20, pp. 11077–11081. <http://doi.org/10.1039/C9RA00642G>
13. Bedlovičová Z., Strapáč I., Baláž M., Salayová A. A brief overview on antioxidant activity determination of silver nanoparticles. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 14, pp. 3191. <http://doi.org/10.3390/molecules25143191>
14. Galatage S. T., Hebalkar A. S., Dhobale S. V., eds. Silver nanoparticles: properties, synthesis, characterization, applications and future trends. Silver micro-nanoparticles: properties, synthesis, characterization, and applications; ed. by S. Kumar, P. Kumar and C. Sh. Pathak. IntechOpen, 2021. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/77702>. (accessed 30.08.2023) <http://doi.org/10.5772/intechopen.99173>
15. Dao N. N., Luu M., Nguyen Q. K., Kim B. S. UV absorption by cerium oxide nanoparticles/epoxy composite thin films. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, vol. 2, no. 4, pp. 045013. <http://doi.org/10.1088/2043-6262/2/4/045013>
16. Dhall A., Self W. Cerium oxide nanoparticles: a brief review of their synthesis methods and biomedical applications. *Antioxidants*, 2018, vol. 7, no. 8, pp. 97. <http://doi.org/10.3390/antiox7080097>
17. Calvache-Muñoz J., Prado F. A., Tirado L., eds. Structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by modified polymer complex method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, vol. 29, pp. 813–826. <http://doi.org/10.1007/s10904-018-01056-1>
18. Garzon-Manjon A., Aranda-Ramos A., Melara-Benítez B., eds. Simple synthesis of biocompatible stable CeO<sub>2</sub> nanoparticles as antioxidant agents. *Bioconjugate Chemistry*, 2018, vol. 29, no. 7, pp. 2325–2331. <http://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.8b00300>
19. Reed K., Bush N., Burns Z., eds. Modeling the kinetic behavior of reactive oxygen species with cerium dioxide nanoparticles. *Biomolecules*, 2019, vol. 9, no. 9, pp. 447. <http://doi.org/10.3390/biom9090447>
20. Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Suy A. V., Kuzmenko A. P. Effect of pH on antioxidant properties of ablated CeO<sub>2</sub> nanoparticles in photocatalytic process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, vol. 106, pp. 74–76. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.036>
21. Nyabadza A., Vazquez M., Brabazon D. A review of bimetallic and monometallic nanoparticle synthesis via laser ablation in liquid. *Crystals*, 2023, vol. 13, no. 2, pp. 253. <http://doi.org/10.3390/cryst13020253>
22. Khashan K. S., Ban A. Badr, Sulaiman G., eds. Antibacterial activity of zinc oxide nanostructured materials synthesis by laser ablation method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021, vol. 1795, no. 1, pp. 012040. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1795/1/012040>

23. Pugachevskii M. A. Structural-defect formation in CeO<sub>2</sub> nanoparticles upon laser ablation. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, pp. 698–700. <http://doi.org/10.1134/S1063785017080120>
24. Kochemirovskaya S. V., Novomlinsky M. O., Vogel A. A., Kochemirovsky V. A. Lazernyi sintez nanomaterialov dlya sozdaniya novogo semeistva elektrokhimicheskikh mikro-biosensorov [Laser synthesis of nanomaterials to create a new family of electrochemical microbiosensors]. *Formuly farmatsii = Pharmacy Formulas*, 2020, vol. 2, no. 3, pp. 74–88. <http://doi.org/10.17816/phf41941/2713-153X-2020-3-2-74-88>
25. Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Chibisov A. N. Antioxidant properties of stabilized CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physica Status Solidi (A)*, 2021, vol. 218, no. 20, pp. 2100355. <http://doi.org/10.1002/pssa.202100355>
26. Pugachevsky M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Neruchev Yu. A. Issledovanie antioksidantnykh svoystv ablirovannykh nanochastits dioksida tseriya v okislitel'noi reaktsii Fentona [Investigation of the antioxidant properties of ablated cerium dioxide nanoparticles in the Fenton oxidative reaction]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 61–74.
27. Ghasemi M., Turnbull T., Sebastian S., Kempson I. The MTT assay: utility, limitations, pitfalls, and interpretation in bulk and single-cell analysis. *International journal of molecular sciences*, 2021, vol. 22, no. 23, p. 12827. <http://doi.org/10.3390/ijms222312827>
28. Kim M., Osone S., Kim T., eds. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. *KONA Powder and Particle Journal*, 2017, vol. 34, pp. 80–90. <http://doi.org/10.14356/kona.2017009>
29. de Almeida M. S., Susnik E., Drasler B., eds. Understanding nanoparticle endocytosis to improve targeting strategies in nanomedicine. *Chemical Society Reviews*, 2021, vol. 50, no. 9, pp. 5397–5434. <http://doi.org/10.1039/D0CS01127D>
30. Pugachevskii M. A. Structural, electronic, and antioxidant properties of ablated CeO<sub>2</sub> nanoparticles with controlled limiting size. *Journal of Material Sciences & Engineering*, 2021, vol. 10, no. 9. URL: <https://www.hilarispublisher.com/open-access/structural-electronic-and-antioxidant-properties-of-ablated-ceo2-nanoparticles-with-controlled-limiting-size.pdf>. (accessed 30.08.2023)
31. Mamontov V. A., Ryzhenkova A. Y., Pugachevskii M. A. Characterization of size and morphological composition of ablated nanoparticles of cerium dioxide after ultrasonic dispersion and centrifugation in aqueous solution. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021, vol. 2064, no. 1, pp. 012083. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012083>
32. Pugachevsky M. A., Mamontov V. A., Nei Win Aung, Chekadanov A. S., Kuzmenko A. P. Obtaining ablated CeO<sub>2</sub> particles with a nanodispersed composition distribution. *Letters to ZhTF*, 2020, vol. 46, no. 20, pp. 38–41. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286>
33. Pustišek N., Šitum M. UV-radiation, apoptosis and skin. *Collegium antropologicum*, 2011, vol. 35, no. 2, pp. 339–341.

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Пугачевский Максим Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, директор Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: [pmaximal@mail.ru](mailto:pmaximal@mail.ru), ORCID: 0000-0002-5004-0823

**Maksim A. Pugachevskii**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Director of the Regional center of nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: [pmaximal@mail.ru](mailto:pmaximal@mail.ru), ORCID: 0000-0002-5004-0823

**Мамонтов Владимир Александрович**, аспирант кафедры нанотехнологий, микро-электроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru, ORCID: 000-0003-0592-3851

**Крюков Алексей Анатольевич**, кандидат медицинских наук, доцент кафедры патологической физиологии, заведующий лабораторией НИИ экспериментальной медицины, Курский государственный медицинский университет Минздрава России, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: KrukovAA@kursksmu.net, ORCID: 0000-0002-3181-7828

**Додонова Светлана Александровна**, кандидат медицинских наук, ассистент кафедры патологической физиологии, заместитель декана факультетов стоматологического, медико-профилактического дела и ВСО, младший научный сотрудник НИИ общей патологии, Курский государственный медицинский университет Минздрава России, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: dodonovasveta@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8491-3082

**Артюшкова Елена Борисовна**, доктор биологических наук, доцент, директор НИИ экспериментальной медицины, профессор кафедры фармакологии, Курский государственный медицинский университет Минздрава России, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: eartyushkova@mail.ru, ORCID: 0000-0003-3777-6622

**Пиккиев Валерьян Алексеевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры вычислительной техники, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: rw3ww@mail.ru

**Vladimir A. Mamontov**, Post-Graduate Student at the Department of Nanotechnology, Micro-electronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0592-3851

**Alexey A. Kryukov**, Candidate of Sciences (Medicine), Associate Professor of the Department of Pathological Physiology, Head of the Laboratory of the Research Institute of Experimental Medicine, Kursk State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Kursk, Russian Federation, e-mail: KrukovAA@kursksmu.net, ORCID: 0000-0002-3181-7828

**Svetlana A. Dodonova**, Candidate of Sciences (Medicine), Assistant of the Department of Pathological Physiology, Deputy Dean of the Faculties of Dentistry, medical-Preventive Care and VSO, Research Assistant of the Research Institute of General Pathology, Kursk State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Kursk, Russian Federation, e-mail: dodonovasveta@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8491-3082

**Elena B. Artyushkova**, Doctor of Sciences (Biology), Associate Professor, Director of the Research Institute of Experimental Medicine, Professor of the Department of Pharmacology, Kursk State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Kursk, Russian Federation, e-mail: eartyushkova@mail.ru, ORCID: 0000-0003-3777-6622

**Valeryan A. Pikkiev**, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Computer Science, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: rw3ww@mail.ru

УДК 666.1.022.1

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-152-162>

## Физико-химическая активация кварцевого сырья гидроксидом натрия в соотношении эвтектического состава в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Р. В. Лавров<sup>1✉</sup>, Н. В. Кувардин<sup>1</sup>, Ш. Нарматов<sup>1</sup>

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

✉ e-mail: kvarcinat@mail.ru

### Резюме

**Целью** настоящей работы являлось продолжение исследований по активации кварцевого сырья с использованием гидроксидов щелочных металлов. В настоящей работе приведены теоретическое обоснование и практическое подтверждение физико-химической активации кварцевого сырья гидроксидом натрия с учетом эвтектических соотношений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

**Методы.** В качестве источника кварцевого сырья выбран кварцевый стекольный песок ВС-030-В; в качестве натрийсодержащего сырья – чешуйчатый гидроксид натрия марки ТР. Для научного обоснования использовалась диаграмма фазовых состояний  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  Бережного. Для изучения фазового состава активированного кварцевого песка использовался рентгенофазовый анализ, для изучения частицы продукта активации кварцевого песка и гидроксида натрия – растровая электронная микроскопия. Для подтверждения эффективности разработанного способа проводились сравнительные варки натриевого стекловидного силиката по предлагаемому способу и ранее известным.

**Результаты.** Разработан способ активации кварцевого сырья гидроксидом натрия для получения стекловидных натриевых силикатов с использованием смеси двух продуктов активации, для получения одного из которых берутся части кварцевого сырья и гидроксида натрия, взятые в эвтектическом соотношении, а для получения другого продукта активации – остаток кварцевого сырья и расчетное минимальное количество гидроксида натрия, необходимого для получения оболочки на кварцевом зерне.

**Заключение.** На основании результатов сравнительной экспериментальной варки таблетированных шихт для силикат-глыбы с использованием разработанного способа активации кварцевого сырья и с использованием смеси кварцевого песка и карбоната натрия экспериментально подтверждена эффективность разработанного способа, выраженная в снижении температуры варки. Результаты исследования были оформлены в виде патента Российской Федерации № 2714415 «Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла».

**Ключевые слова:** кварцевый песок; гидроксид натрия; физико-химическая активация; силикат-глыба; стекловидные щелочные силикаты.

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

**Для цитирования:** Лавров Р. В., Кувардин Н. В., Нарматов Ш. Физико-химическая активация кварцевого сырья гидроксидом натрия в соотношении эвтектического состава в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 151–162. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-151-162>.

Поступила в редакцию 08.09.2023

Подписана в печать 27.11.2023

Опубликована 25.12.2023

## Physical and Chemical Activation of Quartz Raw Materials with Sodium Hydroxide in the Ratio of the Eutectic Composition in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ System

Roman V. Lavrov<sup>1✉</sup>, Nikolai V. Kuvardin<sup>1</sup>, Sherzod Narmatov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Southwest State University  
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: kvarcinat@mail.ru

### Abstract

**The purpose** of this work was to continue research on the activation of quartz raw materials using alkali metal hydroxides. This paper presents a theoretical justification and practical confirmation of the physical and chemical activation of quartz raw materials by sodium hydroxide, taking into account the eutectic ratios in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  system.

**Methods.** Quartz glass sand VS-030-B was chosen as a source of quartz raw materials; as a sodium-containing raw material - flake sodium hydroxide brand TR. For the scientific basis, the phase diagram of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  of Berezhny was used. To study the phase composition of activated quartz sand, X-ray phase analysis was used; to study a particle of the activation product of quartz sand and sodium hydroxide, scanning electron microscopy was used. To confirm the effectiveness of the developed method, comparative pulping of sodium vitreous silicate was carried out according to the proposed method and previously known ones.

**Results.** A method has been developed for activating quartz raw materials with sodium hydroxide to obtain vitreous sodium silicates using a mixture of two activation products, to obtain one of which parts of quartz raw materials and sodium hydroxide are taken in an eutectic ratio, and to obtain another activation product, the remainder of quartz raw materials and the calculated minimum the amount of sodium hydroxide required to obtain a shell on a quartz grain.

**Conclusion.** Based on the results of comparative experimental cooking of tableted mixtures for silicate lumps using the developed method for activating quartz raw materials and using a mixture of quartz sand and sodium carbonate, the efficiency of the developed method, expressed in reducing the cooking temperature, is experimentally affected. The results of the study were issued in the form of a patent of the Russian Federation No. 2714415 "Method of preparing a charge for alkaline silicate glass".

**Keywords:** quartz sand; sodium hydroxide; physical and chemical activation; silicate block; vitreous alkaline silicates.

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

**For citation:** Lavrov R. V., Kuvardin N. V., Narmatov Sh. Physical and Chemical Activation of Quartz Raw Materials with Sodium Hydroxide in the Ratio of the Eutectic Composition in the  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  System. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 152–162. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-152-162>

Received 08.09.2023

Accepted 27.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

## Введение

Кварцсодержащее сырье является наиболее тугоплавким и массовым компонентом в составе шихт силикатных стекол. Температура плавления кристаллов диоксида кремния достигает более 1700°C. Содержание  $\text{SiO}_2$  в шихтах наиболее распространенных составов щелочно-силикатных стекол составляет 60–80 мас. % [1–6].

Для увеличения реакционной способности кварцевого сырья проводят измельчение сырья, а также совместный помол кварцсодержащего сырья и щелочесодержащих компонентов стекольной шихты, что улучшает условия осуществления твердофазовых реакций в шихте при ее нагреве и расплаве стекломассы [7; 8].

К недостаткам механоактивации можно отнести достаточно большие значения энергии измельчения в связи с твердостью частиц кварца (7 по шкале Мооса), а также возможное загрязнение аппаратным Fe, используемым в оборудовании помола или измельчения [9–12].

Перспективным методом активации кварцевого сырья является физико-химическая активация с использованием гидроксидов щелочеземельных металлов [13].

В процессе одностадийного, сравнительно быстрого (1–3 мин) взаимодействия в температурном диапазоне от 325–600°C кварцевого материала и гидроксида натрия образуется рассыпчатый, хорошо классифицируемый продукт, частица которого представляет кварцевое зерно с водорастворимой оболочкой из мета- и дисиликата натрия и остаточного количества непрореагировавшего NaOH [14].

Использование продукта активации позволяет снизить температуру варки натрийкальцийсодержащих стекол на 100–150°C, ускорить процессы осветления стекломассы, исключить из состава

шихты осветляющие добавки, сместить ионное равновесие в расплаве и стекле  $\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$  влево, что способствует ИК-прозрачности расплава в области максимальной температуры варки и большему светопропусканию экспериментальных образцов тарного стекла в оптическом диапазоне по сравнению с образцами на кварцевом песке и кальцинированной соде [15–20].

## Материалы и методы

Анализ химических составов наиболее распространенных видов щелочесиликатных стекол показал, что массовое соотношение оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  относится к полю, обогащенному оксидом кремния с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  менее 20% (рис. 1), при котором возникновение жидкой фазы возможно в интервале температур от 1150–1350°C.

Исходя из диаграммы Бережного для системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  активацию кварцсодержащего материала в виде кварцевого стекольного песка гидроксидом натрия проводили в массовом соотношении:  $\text{Na}_2\text{O} - 26\%$ ;  $\text{SiO}_2 - 74\%$ , соответствующем легкоплавкой эвтектике.

При данном соотношении возможно активировать большую часть кварцсодержащего материала из общего количества, определяемого химическим составом стекла.

Кварцсодержащий компонент стекольной шихты и гидроксид натрия, используемый в качестве натрийсодержащего компонента, делили на исходные смеси для получения ССМ, соотношение весовых частей в одной из которых выражается как, в.ч.:

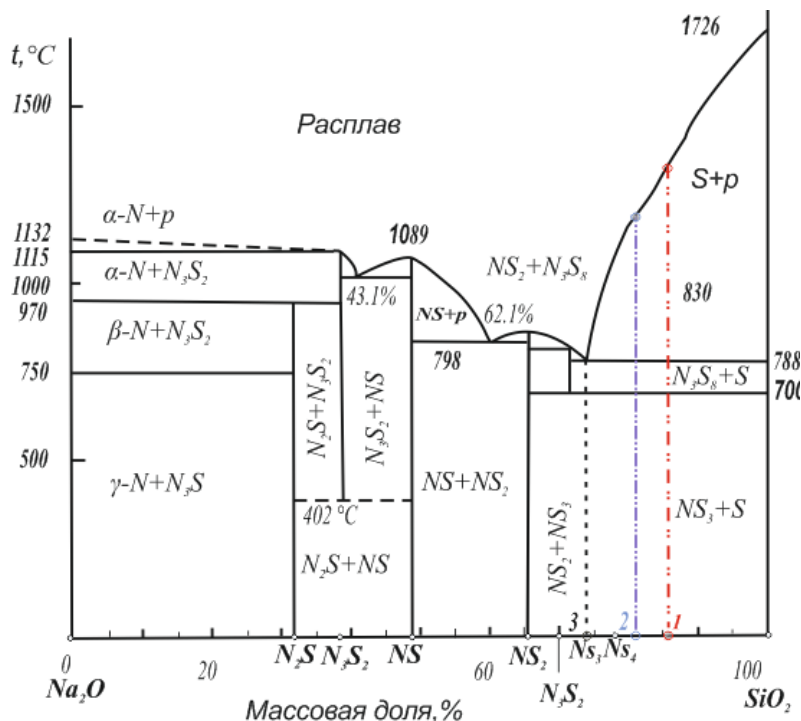
$$(\text{NaOH}_{\text{эвт}}; \text{Кварц}_{\text{эвт}}) \quad (1)$$

и соответствует эвтектическому составу в оксидной системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , а соотношение массовых частей в другой смеси выражается как, в.ч.:

$$\frac{((\text{NaOH}_{\text{общ}} - \text{NaOH}_{\text{эвт}}); (\text{Кварц}_{\text{общ}} - \text{Кварц}_{\text{эвт}}))}{(2)}$$

где  $\text{NaOH}_{\text{общ}}$  и  $\text{Кварц}_{\text{общ}}$  – весовые части общего количества гидроксида натрия и

кварцсодержащего сырья для получения щелочно-силикатного стекла заданного состава.



**Рис. 1.** Диаграмма Бережного. Точками 1 и 2 выделена область составов щелочно-силикатных стекол наиболее распространенных видов для оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ , пересчитанных к 100%. Точка 3 соответствует составу легкоплавкой эвтектики при  $T = 788^\circ\text{C}$ , масс. %:  $\text{Na}_2\text{O} - 26$ ;  $\text{SiO}_2 - 74$

**Fig. 1.** Berezhnoy diagram. Points 1 and 2 mark the range of compositions of alkali-silicate glasses of the most common types for  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2$  oxides, recalculated to 100%. Point 3 corresponds to the composition of the low-melting eutectic at  $T = 788^\circ\text{C}$ , wt. %:  $\text{Na}_2\text{O} - 26$ ;  $\text{SiO}_2 - 74$

Экспериментально было установлено, что хорошо классифицируемый сыпучий продукт, состоящий из зерен кварцевого песка в оболочке, имеющую развитую поверхность, фазовый состав которого выражен основными аморфной и кристаллической в виде низкотемпературного кварца и дисиликата натрия, может быть получен при соотношении гидроксида натрия в конденсированном состоянии и кварцевого песка как 1:100 в.ч.

Полученное соотношение является нижней границей для (2), что может быть выражено как, в.ч.:

$$\frac{((\text{NaOH}_{\text{общ}} - \text{NaOH}_{\text{эвт}}); (\text{Кварц}_{\text{общ}} - \text{Кварц}_{\text{эвт}}))}{(1;100)},$$

или

$$\frac{\text{NaOH}_{\text{общ}} - \text{NaOH}_{\text{эвт}}}{\text{Кварц}_{\text{общ}} - \text{Кварц}_{\text{эвт}}} \geq 0,01. \quad (3)$$

Приведенный способ активации кварцевого сырья поясним на примере расчёта рецепта шихт для некоторых видов щелочно-силикатных стекол.

Приведем пример. Расчет рецепта шихты для получения натриевой силикат-глыбы с силикатным модулем  $n = 3,87$  следующего химического состава, масс. %:  $\text{SiO}_2 - 79,5$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 20,5$ .

Сырьевые материалы, используемые при составлении шихты: песок кварцевый ВС-030-В, имеющий фракцию 0,1–0,4 мм; чешуйчатый гидроксид натрия марки ТР

(ч.д.а) по ГОСТ 4328-77. Нагрев реакционных смесей осуществлялся в муфельной печи с электрическими нагревателями. Продукты синтеза получали при  $T = 325^\circ\text{C}$  с выдержкой при указанной  $T$  в течение 1 мин. Рецепт шихты на 100 в.ч. стекла, в.ч.: песок кварцевый – 79,46; гидроксид натрия – 27,30. Потери при стеклообразовании 6,78%.

Продукт синтеза кварцевого песка и каустика в эвтектическом соотношении будет содержать 57,88 в.ч. кварцевого песка, в свободном (не активированном) виде останется 21,58 в.ч. кварцевого песка.

Количество NaOH, необходимое для активации 21,58 в.ч. кварцевого песка согласно (3), равно 0,22 в.ч.

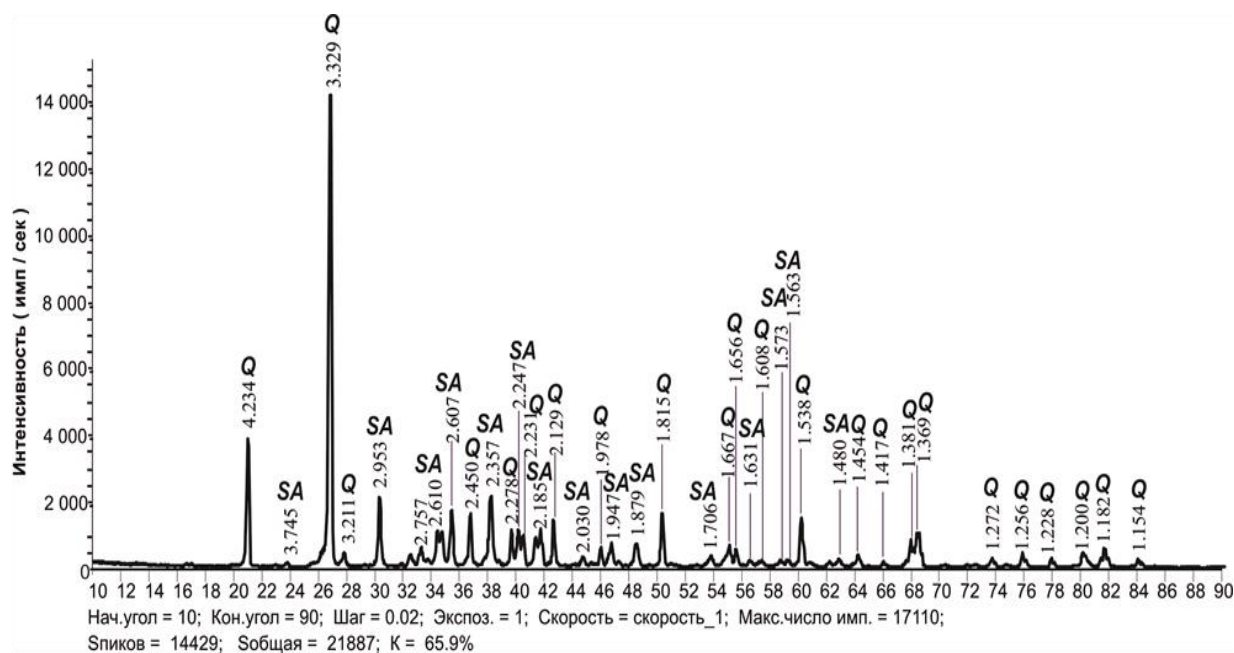
В соответствии с (2) рецепты шихт для ССМ:

– шихта А, соответствующая эвтектическому составу, в.ч.: гидроксид натрия – 27,08; кварцевый песок – 57,41;

– шихта Б – для активации остаточной части кварцевого песка, в.ч.: гидроксид натрия – 0,22; кварцевый песок – 22,06.

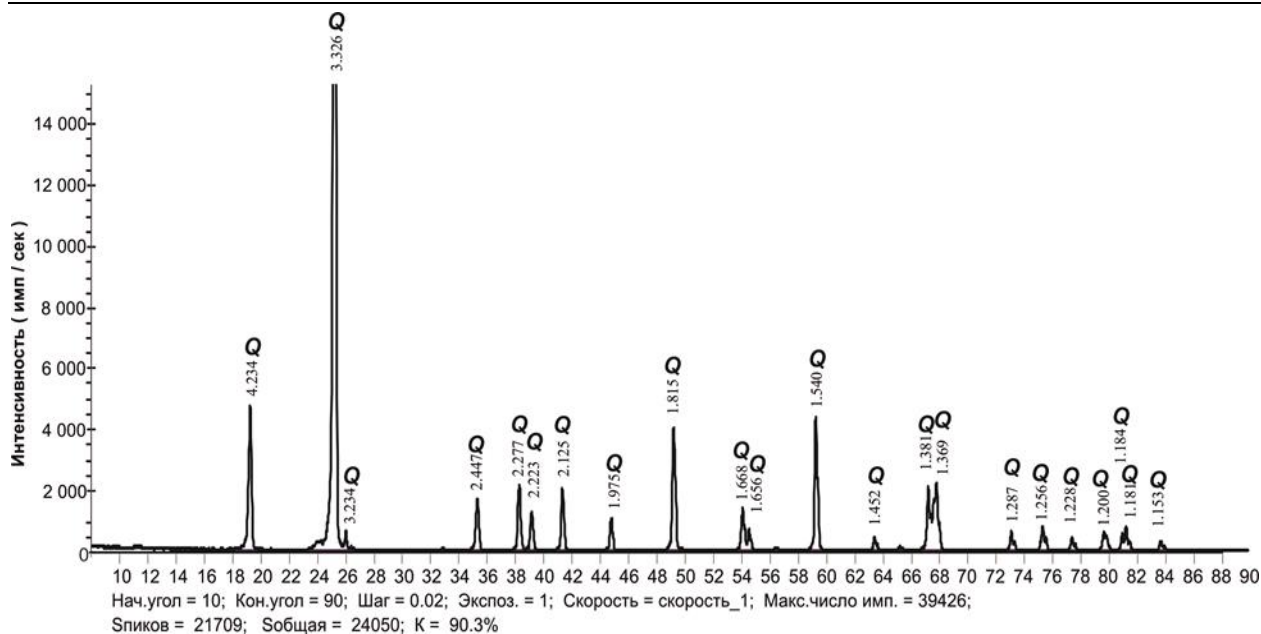
Сравнительный рентгенофазовый анализ кварцевого песка ВС-030-В (рис. 2), термообработанных образцов шихты на основе кварцевого песка и кальцинированной соды (рис. 3) и шихты на основе гидроксида натрия и каустика, подготовленного по экспериментальному способу (рис. 4), показал, что в отличие от образцов, представленных на рисунках 2, 3, фазовый состав образца на рисунке 4 представлен основными фазами в виде аморфной и кристаллической низкотемпературного  $\beta$ -кварца и силиката натрия.

Отмечается присутствие соединения, характерного для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Интенсивность пиков, характерных для присутствия низкотемпературной формы кварца в образце шихты, подготовленной в соответствии с изобретением, имела меньшие значения, а форма пиков – более «размыта», чем в образце (см. рис. 3), что указывает на вероятное изменение структуры кварца, способствующее разрыву связей кремнекислородного каркаса при меньших энергетических затратах.



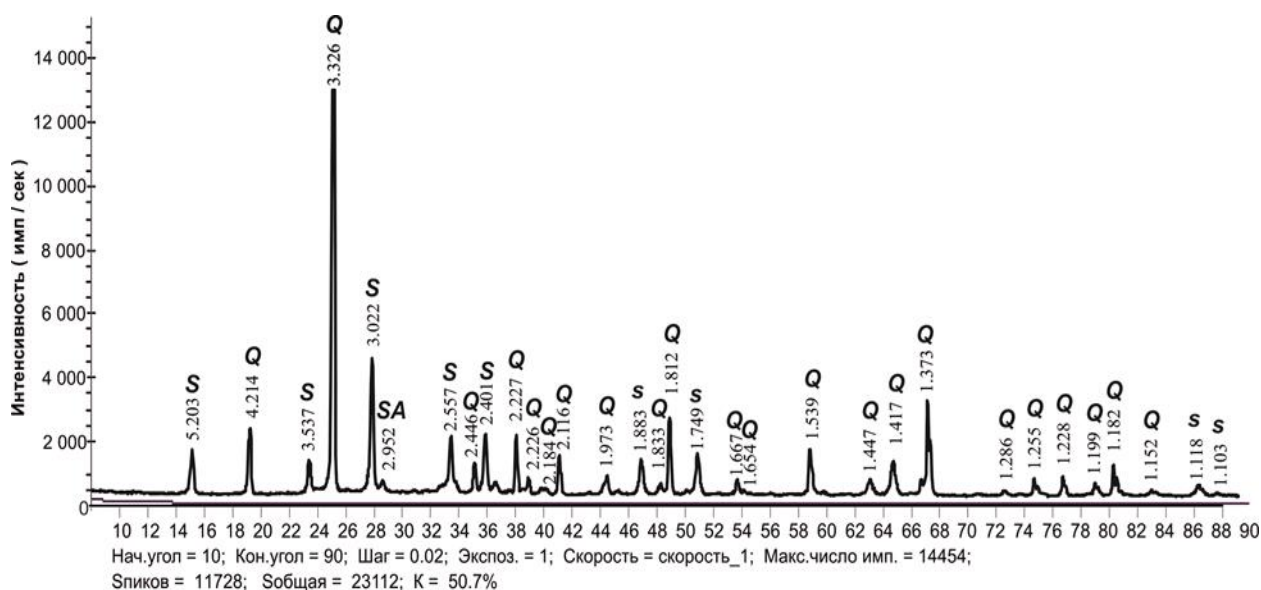
**Рис. 2.** РФА кварцевого песка ВС – 030-В: Q – низкотемпературный  $\beta$ -кварц

**Fig. 2.** X-ray phase analysis of quartz sand: Q - low-temperature  $\beta$ -quartz



**Рис. 3.** РФА смеси химического состава, масс. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 26,1;  $\text{SiO}_2$  – 73,9 из кварцевого песка и кальцинированной соды, термообработанной при 400°C. Основной фазой является кристаллическая в виде низкотемпературного  $\beta$ -кварца (Q) и кальцинированной соды (SA)

**Fig. 3.** X-ray phase analysis of mixtures of chemical composition, wt. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 26.1;  $\text{SiO}_2$  - 73.9 from quartz sand and soda ash, heat-treated at 400°C. The main phase is crystalline in the form of low-temperature  $\beta$ -quartz (Q) and soda ash (SA)

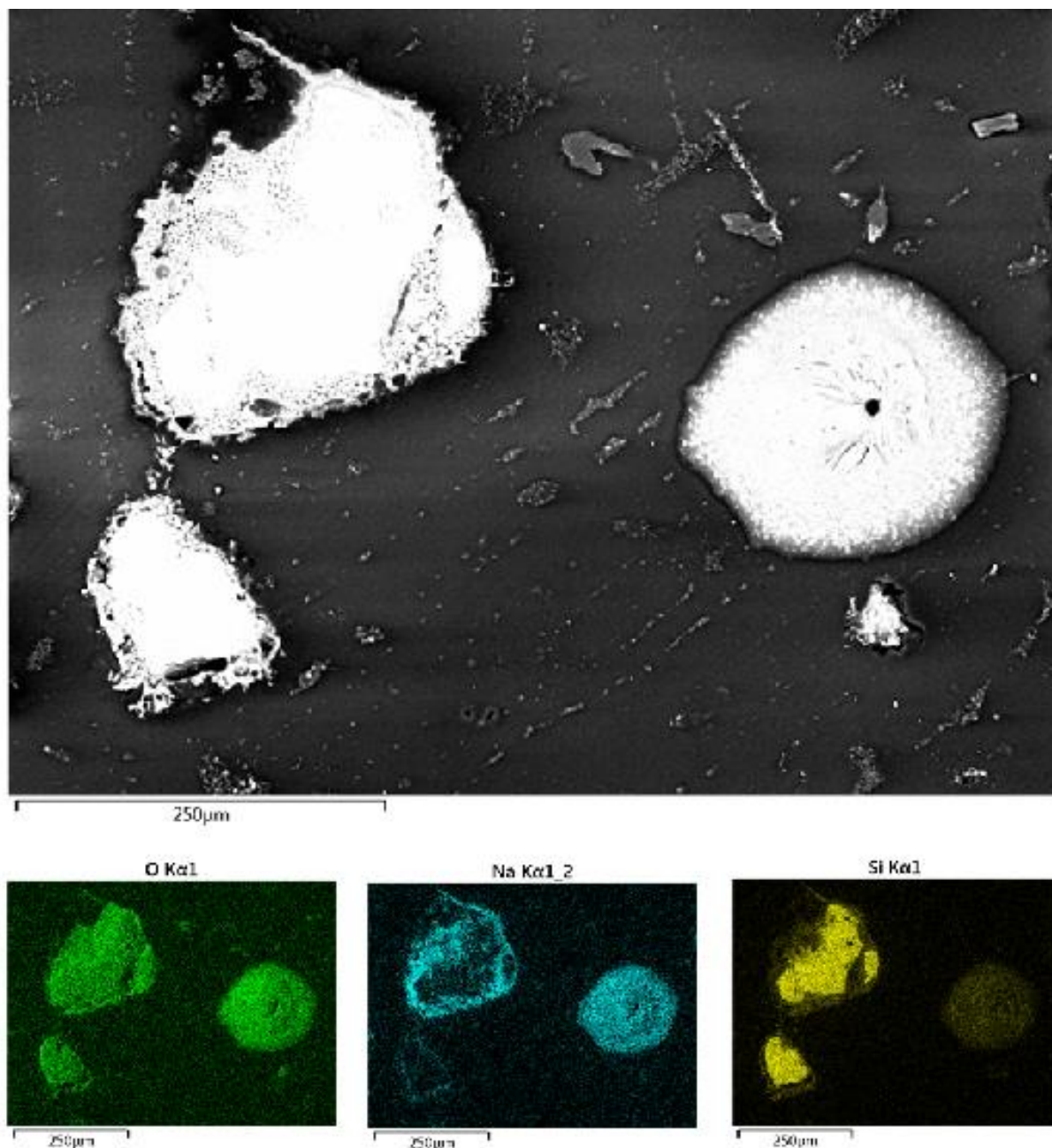


**Рис. 4.** РФА продукта термообработки при 32°C кварцевого песка и гидроксида натрия, имеющего химический состав, масс. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 26,1;  $\text{SiO}_2$  – 73,9. Основными фазами являются аморфная и кристаллическая в виде низкотемпературного  $\beta$ -кварца (Q) и метасиликата натрия (S). Отмечается присутствие соединения, характерного для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (SA)

**Fig. 4.** X-ray phase analysis of heat treatment product at 325 °C of quartz sand and sodium hydroxide, having a chemical composition, wt. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 26.1;  $\text{SiO}_2$  - 73.9. The main phases are amorphous and crystalline in the form of low-temperature  $\beta$ -quartz (Q) and sodium metasilicate (S). The presence of a compound characteristic of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (SA) is noted

Растровая электронная микроскопия частиц ССМ и их шлифов показала, что ядром частицы продукта обработки кварцевого песка гидроксидом натрия является кварцевое зерно с оболочкой в виде соединений, имеющих в своем составе атомы Si, O, Na (рис. 5). Оболочка имеет

развитую рыхлую структуру толщиной до 90 мкм, образованную как на открытой поверхности зерна, так и в местах дефектов кварцевого зерна (трещиноватость, растрескивание, каверны). Образование оболочки происходит как на угловатых зернах, так и на окатанных.



**Рис. 5.** РЭМ шлифов частиц ССМ химического состава, масс. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 26,1;  $\text{SiO}_2$  – 73,9

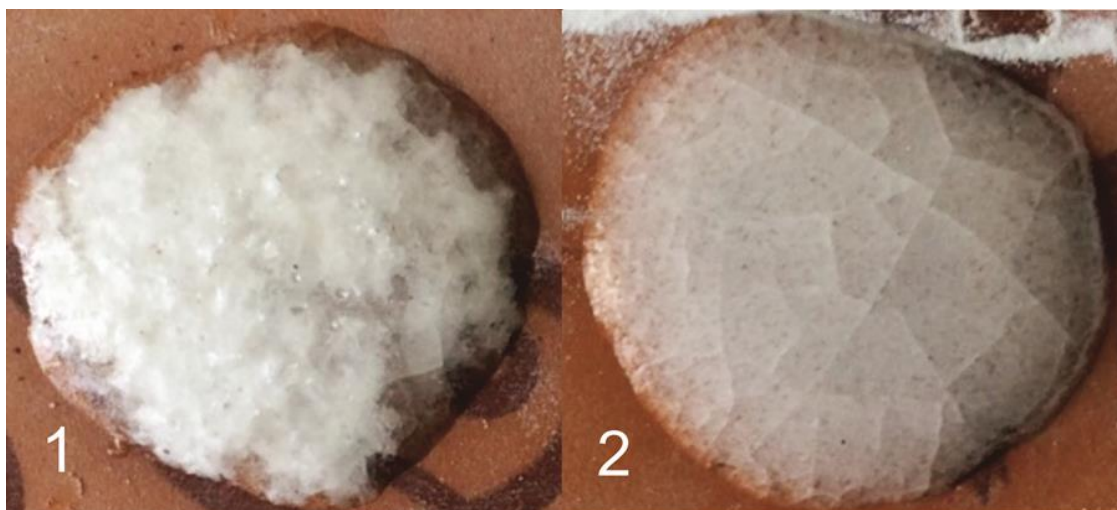
**Fig. 5.** REM of thin sections of SCM particles of chemical composition, wt. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 26.1;  $\text{SiO}_2$  - 73.9

## Результаты и их обсуждение

Сравнительные лабораторные варки таблетированных образцов шихт силикат-глыбы из примера (рис. 6) показали, что образец на карбонатной шихте содержал большее количество газовой фазы в виде

пузырей до 1-2 мм, а также нерастворенных зерен кварца.

Образец экспериментальной шихты содержал меньшее количество газообразной фазы, а площадь расплава с более выраженной стекловидной фазой была больше площади расплава образца на традиционной основе.



**Рис. 6.** Таблетированные образцы шихт силикат-глыбы с  $n = 3,87$  при термообработке при  $900^\circ\text{C}$ : 1 – образец шихты на кварцевом песке и кальцинированной соде; 2 – образец шихты, подготовленный в соответствии с примером на гидроксиде натрия и кварцевом песке

**Fig. 6.** Tableted samples of mixtures of silicate lumps with  $n = 4$  during heat treatment at  $900^\circ\text{C}$ : 1 - a sample of the charge on quartz sand and soda ash; 2 - a sample of the mixture prepared in accordance with the Example on sodium hydroxide and quartz sand

## Выводы

Сравнительная варка экспериментальных образцов таблетированных шихт для силикат-глыбы показала эффективность разработанного способа активации кварцсодержащего сырья. Снижение температуры варки на образцах экспериментальной шихты составило  $300^\circ\text{C}$  ( $1250^\circ\text{C}$ ) по сравнению с шихтой на основе кварцевого песка и гидроксида натрия ( $1550^\circ\text{C}$ ). Возможность активации кварцевого песка, имеющего окатанные зерна, по

предлагаемому способу может являться предпосылкой для увеличения реакционной способности последних и расширить сырьевую базу кварцевых песков для стекольной промышленности за счет имеющих удовлетворительный химический состав, но не рекомендованных ввиду окатанной поверхности. Результаты исследования были оформлены в виде патента РФ № 2714415 «Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла».

## Список литературы

1. Мельников Е. П. Методы изучения и оценки месторождений кварцевого сырья. М.: Недра, 1990. 163 с.
2. Парюшкина О. В., Мамина Н. А., Панкова Н. А. Стекольное сырье России. М.: АО «Силикоформ», 1995. 84 с.
3. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1971. 608 с.

4. Гулоян Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла. М.: Транзит-Икс, 2008. 736 с.
5. Гулоян Ю. А. Технология стеклотары и сортовой посуды. М.: Легпромбытиздат, 1986. 365 с.
6. Рафиенко В. А. Обогащение кварцевых песков. М.: Моск. гос. горн. ун-т, 2004. 57 с.
7. Парюшкина О. В. Методы подготовки кварцевого песка с целью интенсификации стеклования: дис. ... канд. техн. наук. М., 1985. 228 с.
8. Шелаева Т. Б. Механохимическая активация стекольной шихты: дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. 133 с.
9. Патент № 2295503 Российская Федерация, МПК C03B1/02. Способ подготовки стекольной шихты / Крашенинникова Н. С., Фролова И. В., Казьмина О. В. № 2005133162/03; заявл. 27.10.2005; опубл. 20.03.2007, Бюл. № 8.
10. Патент № 2597008 Российская Федерация, МПК C03B1/02. Сырьевой концентрат и шихта для производства силикатного стекла / Лавров Р. В. № 2015135608/03; заявл. 24.08.2015; опубл. 10.09.2016, Бюл. № 6.
11. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 153 с.
12. Патент № 2464240 Российская Федерация, МПК C03B1/02. Способ подготовки стекольной шихты / Бессмертный В. С., Минько Н. И., Черникова А. А., Лазько Е. А., Лазько А. А., Кеменинов С. А. № 2011113104/03; заявл. 05.04.2011; опубл. 20.10.2012, Бюл. № 5.
13. Лавров Р. В. Особенности процессов стеклообразования при использовании гидроксидов металлов: дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2015. 182 с.
14. Lavrov R. V., Mironovich L. M. A novel method for preparing a batch of silicate glasses using sodium and potassium hydroxides // Glass Phys. Chem. 2018. Vol. 44, no. 2. P. 145–151.
15. Lavrov R. A method of activation of a quartz-containing raw material component of a glass batch with sodium hydroxide // The American Ceramic Society. 25th International Congress on Glass (ICG 2019). Boston, Massachusetts, USA. 2019. P. 94.
16. Фам Ван Ау. Исследование механоактивации порошкообразных материалов в процессах производства гранулированных продуктов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2000. 180 с.
17. Лавров Р. В., Рассеко Д. С. Модификация синтетического сырьевого материала на основе гидроксида натрия для получения стекла // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2021. № 8. С. 1–8.
18. Features of the morphological structure of grains of two-component ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) synthetic raw material for the glass industry / R. V. Lavrov, A. P. Kuzmenko, N. I. Min'ko, E. G. Klinkin, V. V. Rodionov // Glass Phys. Chem. 2022. Vol. 48, no. 5. P. 436–439.
19. Патент № 2714415 Российская Федерация, МПК C03C1/02. Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла / Лавров Р. В., Кузьменко А. П., Миронович Л. М., Дьяков А. О., Мью Мин Тан, Родионов В. В. № 2019112334; заявл. 23.04.2019; опубл. 14.02.2020, Бюл. № 5.
20. Лавров Р. В. Использование гидроксида натрия для получения стекловидных щелочных силикатов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2019. № 7. С. 95–102.

## References

1. Melnikov E. P. Metody izucheniya i otsenki mestorozhdenii kvartsevogo syr'ya [Methods for studying and assessing deposits of quartz raw materials]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 163 p.
2. Paryushkina O. V., Mamina N. A., Pankova N. A. Stekol'noe syr'e Rossii [Glass raw materials of Russia]. Moscow, JSC "Silicoform", 1995. 84 p.
3. Lazarenko E. K. Kurs mineralogii [Mineralogy course]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1971. 608 p.
4. Guloyan Yu. A. Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii stekla [Physico-chemical foundations of glass technology]. Moscow, Transit-X Publ., 2008. 736 p.
5. Guloyan Yu. A. Tekhnologiya steklotary i sortovoi posudy [Technology of glass containers and high-quality glassware]. Moscow, Legprombytizdat Publ., 1986. 365 p.
6. Rafienko V. A. Obogashchenie kvartsevykh peskov [Enrichment of quartz sands]. Moscow, Moscow St. Bugle Univ. Publ., 2004. 57 p.

7. Paryushkina O. V. Metody podgotovki kvartsevogo peska s tsel'yu intensivatsii steklovarenia. Diss. kand. techn. nauk [Methods for preparing quartz sand for the purpose of intensifying glass melting. Cand. eng. sci. diss.]. Moscow, 1985. 228 p.
8. Shelaeva T. B. Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya stekol'noi shikhty. Diss. kand. techn. nauk [Mechanochemical activation of glass batch. Cand. eng. sci. diss.]. Moscow, 2015. 133 p.
9. Krashenninnikova N. S., Frolova I. V., Kazmina O. V. Sposob podgotovki stekol'noi shikhty [Method for preparing glass batch]. Patent RF, no. 2295503, 2007.
10. Lavrov R. V. Syr'evoi kontsentratsiya i shikhta dlya proizvodstva silikatnogo stekla [Raw material concentrate and charge for the production of silicate glass]. Patent RF, no. 2597008, 2016.
11. Avvakumov E. G. Mekhanicheskie metody aktivatsii v pererabotke prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya [Mechanical activation methods in the processing of natural and man-made raw materials]. Novosibirsk, Geo Publ., 2009. 153 p.
12. Bessmertny V. S., Minko N. I., Chernikova A. A. Sposob podgotovki stekol'noi shikhty [Method for preparing glass batch]. Patent RF, no. 2464240, 2012.
13. Lavrov R. V. Osobennosti protsessov stekloobrazovaniya pri ispol'zovanii gidroksidov metallov. Diss. kand. techn. nauk. [Features of glass formation processes when using metal hydroxides. Cand. eng. sci. diss.]. Belgorod, 2015. 182 p.
14. Lavrov R. V., Mironovich L. M. A novel method for preparing a batch of silicate glasses using sodium and potassium hydroxides. *Glass Phys. Chem.*, 2018, vol. 44, no. 2, pp. 145–151.
15. Lavrov R. A method of activation of a quartz-containing raw material component of a glass batch with sodium hydroxide. *The American Ceramic Society. 25th International Congress on Glass (ICG 2019)*. Boston, Massachusetts USA, 2019. P. 94.
16. Pham Van Au. Issledovanie mekhanikoaktivatsii poroshkoobraznykh materialov v protsessakh proizvodstva granulirovannykh produktov. Diss. kand. techn. nauk [Study of mechanical activation of powdered materials in the processes of production of granular products. Cand. eng. sci. diss.]. Moscow, 2000. 180 p.
17. Lavrov R. V., Rasseko D. S. Modifikatsiya sinteticheskogo syr'evogo materiala na osnove gidroksida natriya dlya polucheniya stekla [Modification of synthetic raw material based on sodium hydroxide to produce glass]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova = Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*, 2021, no. 8, pp. 1–8.
18. Lavrov R. V., Kuzmenko A. P., Min'ko N. I., Klikin E. G., Rodionov V. V. Features of the morphological structure of grains of two-component ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) synthetic raw material for the glass industry. *Glass Phys. Chem.*, 2022, vol. 48, no. 5, pp. 436–439.
19. Lavrov R. V., Kuzmenko A. P., Mironovich L. M. Sposob podgotovki shikhty dlya shchelochno-silikatnogo stekla [Method for preparing a charge for alkali-silicate glass]. Patent RF, no. 2714415, 2020.
20. Lavrov R. V. Ispol'zovanie gidroksida natriya dlya polucheniya steklovidnykh shchelochnykh silikatov [The use of sodium hydroxide for the production of glassy alkali silicates]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova = Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*, 2019, no. 7, pp. 95–102.

---

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Лавров Роман Владимирович**, кандидат технических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kvarcinat@mail.ru, ORCID: 0000-0002-4339-0729

**Roman V. Lavrov**, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kvarcinat@mail.ru, ORCID: 0000-0002-4339-0729

**Кувардин Николай Владимирович**, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kuvardin.nik@yandex.ru

**Нарматов Шерзод**, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: seriknarmatov03@gmail.com

**Nikolai V. Kuvardin**, Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kuvardin.nik@yandex.ru

**Sherzod Narmatov**, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: seriknarmatov03@gmail.com

УДК 543.544

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-163-173>



## Газохроматографическое определение остаточных концентраций смеси хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах

Е. В. Мелихова<sup>1✉</sup>, В. Ю. Соловьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Липецкий государственный технический университет  
ул. Московская, д. 30, г. Липецк 398055, Российская Федерация

✉ e-mail: mev80@yandex.ru

### Резюме

**Цель работы** – оптимизация условий газохроматографического определения смеси восьми хлорорганических пестицидов: альдрин, гексахлорбензол, гептахлор,  $\alpha$ -ГХЦГ,  $\gamma$ -ГХЦГ, ДДТ, ДДД, ДДЭ.

**Методы.** Для хроматографических исследований хлорорганических пестицидов применяли газовый хроматограф Shimadzu GC-2010Plus (Shimadzu, Япония), снабженный автоматическим дозатором проб равновесного пара «НТ200Н», электронно-захватным детектором на основе  $^{63}\text{Ni}$  и кварцевой капиллярной неполярной колонкой «Хроматэк» SPB-5 (30 м, 0,32 мм, толщина пленки на основе фенил(5%) и диметил(95%)полисилоксанов 0,5 мкм) с рабочим температурным диапазоном 60°C – 320/340°C. Обработку хроматограмм осуществляли в приложении LabSolutions GPC.

**Результаты.** На основании экспериментально полученных данных выбраны оптимальные условия газохроматографического определения и разделения восьмикомпонентной смеси хлорорганических пестицидов, а именно: величина деления потока подвижной фазы – 1:10, скорость потока газа-носителя – 1,0 мл/мин; двухступенчатый температурный программируемый режим колонки – от 160 до 240°C со скоростью повышения 5°C/мин. Проведена оценка метрологических характеристик анализа и валидация результатов предложенной методики с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Доказана хорошая воспроизводимость результатов хроматографирования с возможностью обнаружения хлорорганических пестицидов (ХОП) на уровне  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  мкг/см<sup>3</sup>. Применение теста Фишера показало отсутствие значимых расхождений в воспроизводимости выборочных совокупностей – исследуемые методы хроматографического анализа ХОП равнозначны. Предложена экстракционная пробоподготовка образцов реальных объектов, рассчитанные степени извлечения >84% позволяют рекомендовать методику для количественного определения аналитов.

**Заключение.** Методика газохроматографического анализа апробирована при определении ХОП в образцах питьевой воды и детского пюре (Россия) методом добавок. Превышение ПДК остаточных содержаний хлорорганических пестицидов в образцах исследуемой пищевой продукции не обнаружено.

**Ключевые слова:** газовая хроматография; высокоэффективная жидкостная хроматография; хлорорганические пестициды; экстракционная пробоподготовка; пищевые продукты.

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

**Для цитирования:** Мелихова Е. В., Соловьева В. Ю. Газохроматографическое определение остаточных концентраций смеси хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 163–173. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-163-173>.

Поступила в редакцию 26.10.2023

Подписана в печать 27.11.2023

Опубликована 25.12.2023

## Gas Chromatographic Determination of Residual Concentrations of a Mixture of Organochlorine Pesticides in Food Products

Elena V. Melikhova<sup>1✉</sup>, Viktoriya Yu. Solovyova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lipetsk State Technical University  
30 Moskovskaya Str., Lipetsk 398055, Russian Federation

✉ e-mail: mev80@yandex.ru

### Abstract

**Purpose of research.** The aim of the work is to optimize the conditions for gas chromatographic determination of a mixture of eight organochlorine pesticides: aldrin, hexachlorobenzene, heptachlor,  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane,  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane, dichlorodiphenyltrichloromethylmethane, dichlorodiphenyldichloroethane and dichlorodiphenyldichloroethylene.

**Methods.** For chromatographic studies of organochlorine pesticides we used a Shimadzu GC-2010Plus gas chromatograph (Shimadzu, Japan) equipped with an automatic equilibrium vapor sample dispenser NT200N, electron-capture detector based on  $^{63}\text{Ni}$  and quartz capillary nonpolar column "Chromatek" SPB-5 (30 m, 0.32 mm, film thickness on the basis of phenyl(5%) and dimethyl(95%) polysiloxanes - 0.5  $\mu\text{m}$ ) with an operating temperature range of 60°C - 320/340°C. The chromatograms were processed in the application LabSolutions GPC.

**Results.** On the basis of experimentally obtained data the optimal conditions for gas chromatographic determination and separation of eight-component mixture of organochlorine pesticides were selected, namely: the value of mobile phase flow division - 1:10, carrier gas flow rate - 1.0 ml/min, two-stage temperature programmable column mode - from 160 to 240°C with the rate of increase of 5°C/min. The metrological characteristics of the analysis and validation of the results of the proposed technique with the method of high-performance liquid chromatography were evaluated. Good reproducibility of chromatography results with the possibility of detection of organochlorine pesticides at the level of  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$   $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  was proved. Application of Fisher's test has shown absence of significant differences in reproducibility of sampled populations - the investigated methods of chromatographic analysis of COPCs are equally accurate. Extraction sample preparation of samples of real objects was proposed, the calculated extraction degrees >84% allow to recommend the technique for quantitative determination of analytes.

**Conclusion.** The method of gas chromatographic analysis was tested for determination of organochlorine pesticides in samples of drinking water and baby puree (Russia) by additive method. Exceeding the norms of residual contents of organochlorine pesticides in the samples of the food products under study was not detected.

**Keywords:** gas chromatography; high-performance liquid chromatography; organochlorine pesticides; extraction sample preparation; food products.

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

**For citation:** Melikhova E. V., Solovyova V. Yu. Gas Chromatographic Determination of Residual Concentrations of a Mixture of Organochlorine Pesticides in Food Products. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 163–173. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-163-173>

Received 26.10.2023

Accepted 27.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

### Введение

Нерациональное использование или злоупотребление пестицидами приводит к негативным последствиям [1–10], что делает вопрос контроля за содержанием токсикантов весьма актуальным, а также приводит к постоянному поиску новых и со-

вершенствованию существующих аналитических методик газохроматографического определения пестицидов [11–19]. Меньшая доля исследований посвящена детектированию токсикантов методом капиллярного электрофореза [20]. Таким образом, целью настоящей работы является оптимизация и валидация методики газохроматографического определения смеси

восьми хлорорганических пестицидов на хроматографе Shimadzu GC-2010Plus с электронно-захватным детектором на капиллярной колонке «Хроматэк» SPB-5 с неподвижной жидкой фазой на основе фенил(5%) и диметил(95%)-полисилоксанов.

## Материалы и методы

Газохроматографические исследования проводили в центре ООО «Лаборатория региональной организации содействия экологии» (г. Липецк) на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010Plus (Shimadzu, Япония), снабженном электронно-захватным детектором на основе  $^{63}\text{Ni}$ , кварцевой капиллярной неполярной колонкой «Хроматэк» SPB-5 (паспорт 214.6.903.754ПС), длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм, заполненной неподвижной жидкой фазой – фенил(5%) диметил(95%)-полисилоксан с толщиной пленки 0,5 мкм, и рабочим диапазоном температур от  $-60^\circ\text{C}$  до  $320/340^\circ\text{C}$ , а также устройством ввода проб – автоматическим дозатором проб равновесного пара НТ200Н. В качестве аналитов выбраны следующие хлорорганические пестициды (ООО «НПАЦ Эколан», Россия): альдрин (СОП 14-08), гексахлорбензол (ГСО 9106-2008), гептахлор (СОП 03-15), альфа-гексахлорциклогексан ( $\alpha$ -ГХЦГ, ГСО 8888-2007), гамма-гексахлорциклогексан (линдан или  $\gamma$ -ГХЦГ, ГСО 8890-2007), дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ, ГСО 8892-2007), дихлордифенилдихлорэтан (ДДД, ГСО 8891-2007) и дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЭ, ГСО 8893-2007). Приготовление исходных растворов каждого пестицида с массовой концентрацией  $100\text{ мкг/см}^3$  осуществляли объемно-массовым методом с применением дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72).

*Пробоподготовка образцов питьевой воды:* пробу (1000 мл) помещали в дели-

тельную воронку, приливали 30 мл раствора *n*-гексана и встряхивали в течение 3 минут, затем отбирали водную фракцию и еще дважды повторяли экстракцию порциями по 20 мл *n*-гексана. Объединенный экстракт последовательно очищали раствором серной кислоты, насыщенным серноокислым натрием, дистиллированной водой, и пропускали через воронку с безводным сульфатом натрия. Далее удаляли растворитель на ротационном испарителе RE-52AA, сухой остаток растворяли в 1 мл *n*-гексана [18].

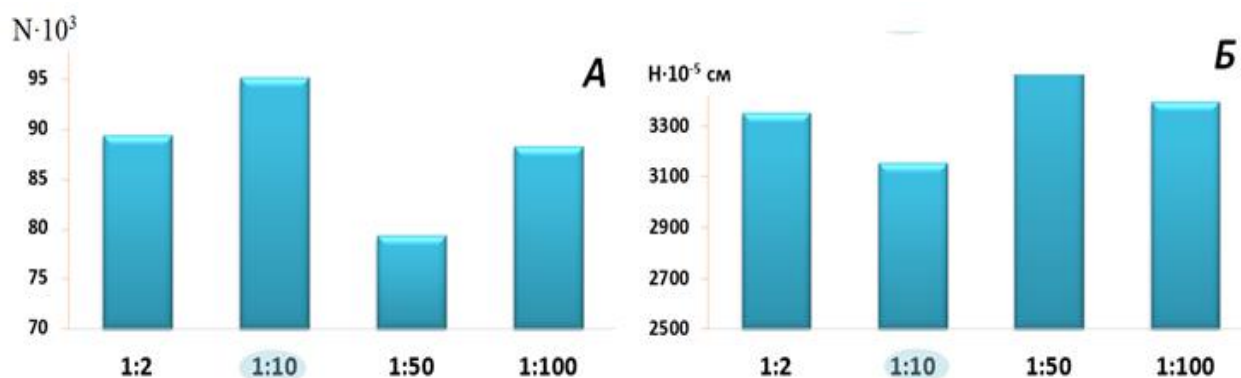
*Пробоподготовка образцов фруктового детского пюре:* навеску (50 г) заливали этилацетатом ( $100\text{ см}^3$ ), встряхивали 20 минут на лабораторном шейкере ПЭ-6500 (ООО «ЭкросХим», Россия) и надосадочный слой декантировали через воронку, заполненную слоем безводного серноокислого натрия. Концентрирование полученного экстракта осуществляли на ротационном испарителе при температуре  $70\text{--}75^\circ\text{C}$ . Сухой остаток с помощью 5 мл *n*-гексана количественно переносили в делительную воронку и приливали 5 мл концентрированной серной кислоты, далее верхний слой дважды промывали раствором 1%-ного бикарбоната натрия (по 5 мл) и дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод. Объем объединенного гексанового экстракта на ротационном испарителе доводили до 1 мл при температуре водяной бани  $40\text{--}45^\circ\text{C}$  [19].

## Результаты и их обсуждение

Варьируемыми параметрами в ходе оптимизации условий газохроматографического исследования выбраны: коэффициент деления газового потока по колонке, скорость потока газа-носителя и три варианта программируемого температурного режима хроматографической колонки. Выбор оптимальных условий хроматографирования осуществляли по числу теоретических тарелок (*N*), высоте

эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) ( $N$ ), коэффициенту асимметрии ( $A_s$ ) и разрешению ( $R_s$ ) пиков, времени удерживания ( $t_R$ ) и суммарному времени анализа. Выбор лучших параметров анализа осуществляли исходя из необходимости получения максимального числа  $N$  и минимума  $H$ .

Исследование влияния коэффициента деления газового потока (1:2, 1:1, 1:50, 1:100) на параметры хроматографирования стандартного раствора  $\alpha$ -ГХЦГ (1 мкг/см<sup>3</sup>) – пестицида, первым поступающим в камеру детектора, показали, что наиболее высокие значения  $N$  и низкие  $H$  соответствуют варианту деления 1:10 (рис. 1). Общее время анализа восьмикомпонентной смеси при этом составило 32,703 мин, а коэффициент асимметрии пиков – 1,0 для всех компонентов смеси, кроме ДДЭ и гексахлорбензола ( $A_s = 0,8$ ).



**Рис. 1.** Диаграммы зависимости числа теоретических тарелок (А) и ВЭТТ (Б) от величины деления потока при анализе стандартного раствора  $\alpha$ -ГХЦГ (фиксированные параметры хроматографирования: скорость потока 1,1 мл/мин, температура колонки 160–240°C)

**Fig. 1.** Diagrams of dependence of the number of theoretical plates (A) and VETT (B) on the value of flow division in the analysis of a standard solution of  $\alpha$ -HCG (fixed chromatography parameters: flow rate 1.1 ml/min, column temperature 16–240°C)

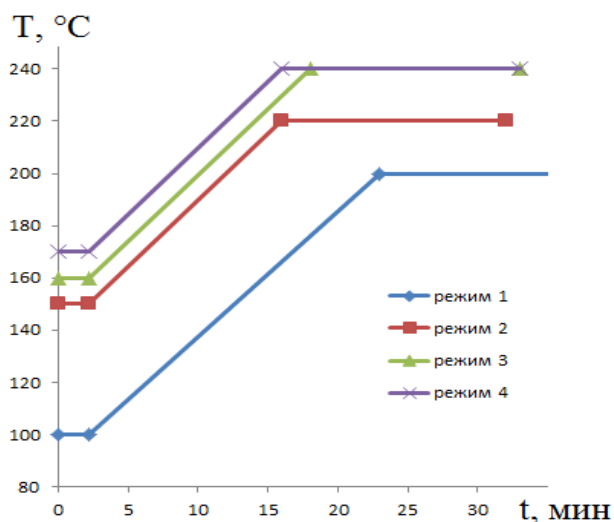
Скорость потока газа-носителя варьировали в диапазоне 0,8–1,4 мл/мин с шагом 0,2 мл/мин. Результаты (табл. 1) позволяют сделать вывод о достижении максимальной эффективности хроматографического разделения почти всех пестицидов при скорости потока 1,0 мл/мин. Однако в случае разделения и определения ГХБ и ДДД можно рекомендовать большую скорость потока, исключаящую расширение пика в результате диффузионных процессов, которая связана с их меньшей растворимостью в гексане относительно других компонентов смеси.

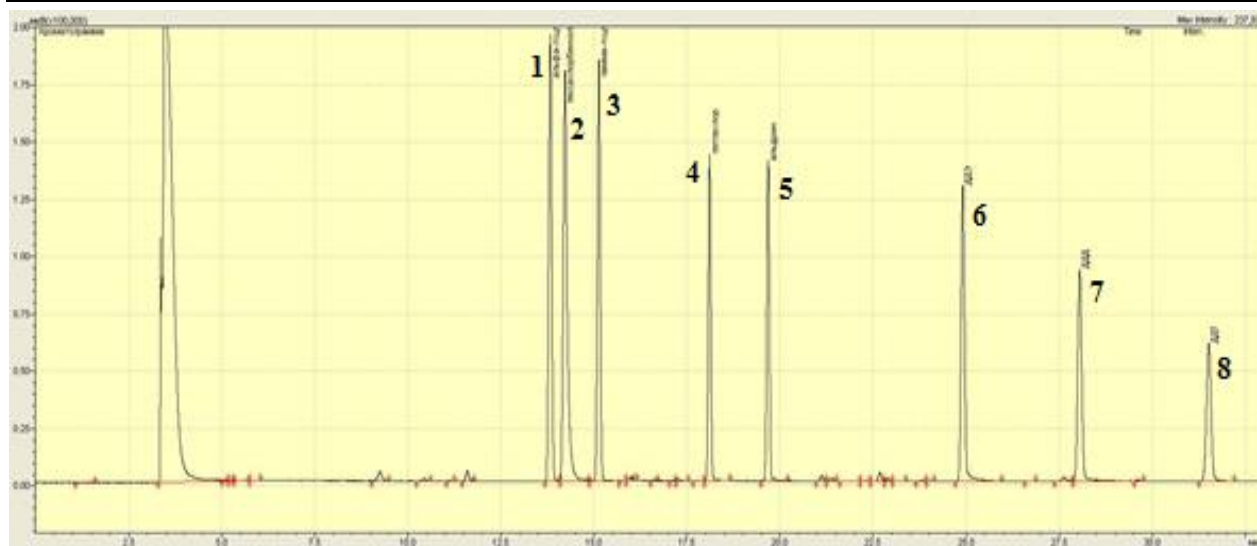
Температурно-программируемый режим позволяет детектировать аналиты с широким диапазоном летучести, поэтому в работе рассмотрены 4 режима двухступенчатого повышения температуры со скоростью 5°C/мин (рис. 2). Первый и второй режимы привели к смещению пиков пестицидов и значительному увеличению длительности анализа. Детектирование при более высоких температурных режимах (3 и 4) позволило идентифицировать восьмикомпонентную смесь пестицидов менее чем за 33 минуты, однако в режиме 3 удалось получить максимально симметричные пики (рис. 3).

**Таблица 1.** Хроматографические параметры определения стандартной смеси хлорорганических пестицидов (концентрация каждого аналита – 1 (0,2\*) мкг/см<sup>3</sup>) при скорости потока 1,0 мл/мин, деление потока – 1:10, T<sub>к</sub> = 160–240°C**Table 1.** Chromatographic parameters for determining the standard mixture of organochlorine pesticides (concentration of each analyte – 1 (0.2\*) mcg/cm<sup>3</sup>) at a flow rate of 1.0 ml/min, flow division – 1:10, T<sub>c</sub> = 160–240°C

| Компоненты смеси | N      | H·10 <sup>-5</sup> см | t <sub>R</sub> , мин | A <sub>s</sub> | R <sub>s</sub> |
|------------------|--------|-----------------------|----------------------|----------------|----------------|
| α-ГХЦГ           | 95758  | 3133                  | 13,840               | 1,0            | 2,23           |
| Гексахлорбензол  | 51076  | 5874                  | 14,235               | 0,9            | 5,24           |
| γ-ГХЦГ           | 138600 | 2165                  | 15,145               | 1,0            | 21,93          |
| Гептахлор*       | 237032 | 1266                  | 18,116               | 1,0            | 12,08          |
| Альдрин          | 278895 | 1076                  | 19,692               | 0,9            | 33,61          |
| ДДЭ              | 234932 | 1277                  | 24,935               | 0,8            | 16,26          |
| ДДД              | 225306 | 1332                  | 28,073               | 1,0            | 15,26          |
| ДДТ              | 228922 | 1342                  | 31,552               | 0,9            |                |

**Примечание.** N и H – число и высота эффективной теоретической тарелки; t<sub>R</sub> – время удерживания; A<sub>s</sub> и R<sub>s</sub> – коэффициенты асимметрии и разрешения пиков соответственно.

**Рис. 2.** Варианты изученных температурных режимов хроматографирования: режим 1 – от 100°C (2,4 мин) до 170°C в течение 20 минут с шагом повышения – 5°C/мин; режим 2 – от 150°C (2,4 мин) до 220°C в течение 12,6 минут с шагом повышения – 5°C/мин; режим 3 – от 160°C (2,4 мин) до 240°C в течение 15 минут с шагом повышения – 5°C/мин; режим 4 – от 170°C (2,4 мин) до 240°C в течение 12,6 мин с шагом повышения – 5°C/мин**Fig. 1.** Variants of the studied temperature modes of chromatography: mode 1 – from 100 °C (2.4 min) to 170°C for 20 minutes with an increase step of 5°C/min; mode 2 – from 150°C (2.4 min) to 220°C for 12.6 minutes with an increase step of 5°C/min; mode 3 – from 160°C (2.4 min) to 240°C for 15 minutes with an increase step of 5°C/min; mode 4 – from 170°C (2.4 min) to 240°C for 12.6 min with an increase step of 5°C/min



**Рис. 3.** Хромотограмма анализа стандартной смеси хлорорганических пестицидов в гексане:

1 – α-ГХЦГ; 2 – гексахлорбензол; 3 – γ-ГХЦГ; 4 – гептахлор; 5 – альдрин; 6 – ДДЭ; 7 – ДДД; 8 – ДДТ с концентрацией каждого 1 мкг/см<sup>3</sup> (0,2 мкг/см<sup>3</sup> для гептахлора) при температурном режиме 3, делении потока 1:10, скорости потока 1,0 мл/мин

**Fig. 3.** Chromatogram of the analysis of a standard mixture of organochlorine pesticides in hexane:

1 – α-HCG; 2 – hexachlorobenzene; 3 – γ-HCG; 4 – heptachlor; 5 – Aldrin; 6 – DDE; 7 – DDD; 8 – DDT with a concentration of each 1 mcg/cm<sup>3</sup> (0.2 mcg/cm<sup>3</sup> for heptachlor) at temperature mode 3, flow division – 1:10, flow rate – 1.0 ml/min

В выбранных условиях хроматографирования построены градуировочные графики аналитов и рассчитаны метрологические характеристики (табл. 2), при этом линейный диапазон гептахлора составил 0,01–0,20 мкг/см<sup>3</sup>, для остальных –

0,05–1,00 мкг/см<sup>3</sup>. Предложенные методики характеризуются хорошей воспроизводимостью и позволяют определять хлорорганические пестициды на уровне ПДК и ниже.

**Таблица 2.** Метрологические характеристики газохроматографического определения стандартной смеси хлорорганических пестицидов с концентрацией каждого аналита 1 мкг/см<sup>3</sup> (0,2 мкг/см<sup>3</sup> для гептахлора) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

**Table 2.** Metrological characteristics of gas chromatographic determination of a standard mixture of organochlorine pesticides with a concentration of each analyte of 1 mcg/cm<sup>3</sup> (0.2 mcg/cm<sup>3</sup> for heptachlor) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

| Пестицид  | Уравнение градуировочного графика | $C_{\min}$ , мкг/см <sup>3</sup> | $R^2$ |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|-------|
| α-ГХЦГ    | $S = 1054,5 \cdot C + 7,24$       | $2,55 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| ГХБ       | $S = 1291,5 \cdot C + 22,02$      | $1,40 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| γ-ГХЦГ    | $S = 916,6 \cdot C + 14,90$       | $2,55 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| Гептахлор | $S = 3142,1 \cdot C + 21,36$      | $4,85 \cdot 10^{-6}$             | 1,00  |
| Альдрин   | $S = 667,3 \cdot C + 7,02$        | $1,80 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| ДДЭ       | $S = 825,2 \cdot C + 0,59$        | $7,82 \cdot 10^{-6}$             | 0,99  |
| ДДД       | $S = 690,6 \cdot C + 0,24$        | $8,55 \cdot 10^{-6}$             | 0,99  |
| ДДТ       | $S = 516,9 \cdot C - 2,43$        | $5,00 \cdot 10^{-6}$             | 0,99  |

Апробация методики на образцах детского питания («Фрутоняня», Россия) и бутилированной воды («Ваша вода», Россия) осуществлялась в соответствии со следующими постоянными параметрами газохроматографического анализа: элюент – *n*-гексан; детектор электронного захвата (ЭЗД),  $T_{\text{испарителя}} = 230^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{детектора}} = 270\text{--}290^{\circ}\text{C}$  (двухступенчатое повышение температуры колонки со скоростью  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ); газ-носитель – азот; объем вводимой пробы  $1\text{ мкл}$ . Для предложенных способов пробоподготовки предварительно на стандартных растворах определены степени извлечения

аналитов (табл. 3), при этом значения от 84% и выше позволяют с введением коэффициента пересчета рекомендовать предложенную методику для количественного определения хлорорганических пестицидов.

Содержание хлорорганических пестицидов в образцах проб питьевой воды и детского питания определяли методами градуировочного графика и добавок и сопоставляли с нормами СанПиН 1.2.3685-21. В обоих случаях пестициды в пробах не обнаружены (табл. 4).

**Таблица 3.** Степень извлечения ( $R$ ) и коэффициент пересчета ( $k$ ) для хлорорганических пестицидов с концентрацией каждого аналита  $1\text{ мкг}/\text{см}^3$  ( $0,2\text{ мкг}/\text{см}^3$  для гептахлора) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

**Table 3.** Extraction degree ( $R$ ) and conversion factor ( $k$ ) for organochlorine pesticides with a concentration of each analyte of  $1\text{ mcg}/\text{cm}^3$  ( $0.2\text{ mcg}/\text{cm}^3$  for heptachlor) ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

| Пестицид        | $R$ , %        | $k$   | $S_r$ |
|-----------------|----------------|-------|-------|
| $\alpha$ -ГХЦГ  | $92,4 \pm 2,5$ | 1,079 | 0,011 |
| Гексахлорбензол | $90,1 \pm 2,8$ | 1,110 | 0,012 |
| $\gamma$ -ГХЦГ  | $87,5 \pm 1,6$ | 1,143 | 0,007 |
| Гептахлор       | $91,3 \pm 3,6$ | 1,095 | 0,016 |
| Альдрин         | $84,2 \pm 3,7$ | 1,188 | 0,018 |
| ДДЭ             | $95,9 \pm 2,2$ | 1,043 | 0,009 |
| ДДД             | $91,9 \pm 0,8$ | 1,088 | 0,004 |
| ДДТ             | $94,7 \pm 2,0$ | 1,056 | 0,008 |

**Таблица 4.** Результат газохроматографического определения хлорорганических пестицидов ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

**Table 4.** Result of gas chromatographic determination of organochlorine pesticides ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

| Пестицид            | Введено, $\text{мкг}/\text{см}^3$ | Найдено, $\text{мкг}/\text{см}^3$ | Рассчитано $C$ , $\text{мкг}/\text{см}^3$ | $S_r$ | $t_{\text{экс}}$<br>( $t_{\text{кр}} = 4,30$ ) |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|-------|------------------------------------------------|
| «Ваша вода», Россия |                                   |                                   |                                           |       |                                                |
| $\alpha$ -ГХЦГ      | 1,00                              | $0,93 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,03  | 4,19                                           |
| ГХБ                 |                                   | $0,94 \pm 0,10$                   | не найден                                 | 0,04  | 2,76                                           |
| $\gamma$ -ГХЦГ      |                                   | $0,95 \pm 0,05$                   | не найден                                 | 0,02  | 3,87                                           |
| Альдрин             |                                   | $0,93 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,03  | 3,98                                           |
| ДДЭ                 |                                   | $0,91 \pm 0,09$                   | не найден                                 | 0,04  | 4,12                                           |
| ДДД                 |                                   | $0,92 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,04  | 4,08                                           |
| ДДТ                 |                                   | $0,93 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,03  | 4,10                                           |
| Гептахлор           | 0,20                              | $0,19 \pm 0,02$                   | не найден                                 | 0,05  | 2,30                                           |

## Окончание табл. 4

## End of Table 4

| Пестицид            | Введено,<br>10 <sup>-2</sup> мг/кг | Найдено, 10 <sup>-2</sup><br>мг/кг | Рассчитано,<br>10 <sup>-2</sup> , мг/кг | S <sub>r</sub> | t <sub>экс</sub><br>(t <sub>кр</sub> = 4,30) |
|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------------------------------------------|
| «Фрутоняня», Россия |                                    |                                    |                                         |                |                                              |
| α-ГХЦГ              | 1,00                               | 0,90±0,11                          | не найден                               | 0,05           | 3,78                                         |
| ГХБ                 |                                    | 0,91±0,09                          | не найден                               | 0,04           | 4,25                                         |
| γ-ГХЦГ              |                                    | 0,89±0,12                          | не найден                               | 0,05           | 4,19                                         |
| Альдрин             |                                    | 0,93±0,08                          | не найден                               | 0,03           | 3,61                                         |
| ДДЭ                 |                                    | 0,90±0,10                          | не найден                               | 0,05           | 3,95                                         |
| ДДД                 |                                    | 0,90±0,11                          | не найден                               | 0,05           | 4,03                                         |
| ДДТ                 |                                    | 0,96±0,08                          | не найден                               | 0,04           | 2,22                                         |
| Гептахлор           | 0,20                               | 0,18±0,02                          | не найден                               | 0,04           | 4,20                                         |

Проверка оптимизированной методики по тесту Стьюдента с учетом степеней извлечения определяемых аналитов в обоих случаях показала достоверность результатов.

### Выводы

Таким образом, оптимизированная методика газохроматографического определения смеси восьми хлорорганических пестицидов на хроматографе Shimadzu

GC-2010Plus (Shimadzu, Япония) с электронно-захватным детектором и колонкой «Хроматэк» SPB-5 характеризуется правильностью, хорошей чувствительностью и воспроизводимостью, что позволяет проводить анализ заявленных пестицидов на уровне ПДК. Данная методика рекомендована для определения следовых концентраций пестицидов в образцах пищевых продуктов.

### Список литературы

1. Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах / О. И. Лаврухина, В. Г. Амелин, Л. К. Киш, А. В. Третьяков, Д. К. Лаврухин // Химическая безопасность. 2022. Т. 6, № 2. Р. 81–116. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006>.
2. Novel two-tiered approach of ecological risk assessment for pesticide mixtures based on joint effects / D. Tian, H. Mao, H. Lu, Y. Zheng, C. Peng, S. Hou // Chemosphere. 2018. Vol. 192. Р. 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.001>.
3. Риск современного загрязнения речных вод пестицидами ДДТ и ГХЦГ / Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина, Р. Р. Хоробрых, В. Н. Башкин // Проблемы анализа риска. 2019. Т. 16, № 5. С. 62–69. <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2019-16-5-62-69>.
4. Rahman M. Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method // Heliyon. 2021 Vol. 7(3). Р. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>.
5. Fates and ecological effects of current-use pesticides (CUPs) in a typical river-estuarine system of Laizhou Bay / X. Zhen, L. Liu, X. Wang, G. Zhong, J. Tang // North China. Environmental Pollution. 2019. Vol. 252. Р. 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.141>.
6. Mantingh M., Buijs J. Norms for pesticides in water and agricultural products. A critical review // RAdvFoodSci. 2018. Vol. 1, is. 1. Р. 63–74.
7. Цыганков В. Ю., Лукьянова О. Н. Современные уровни хлорорганических пестицидов в морских экосистемах дальневосточных морей России // Сибирский экологический журнал. 2019. Т. 26, № 6. С. 688–703. <https://doi.org/10.15372/sej20190605>.

8. Ракитский В. Н., Федорова Н. Е. Безопасность пищевой продукции: современные приёмы многокомпонентного определения пестицидов // *Здравоохранение Российской Федерации*. 2021. Т. 65, № 4. С. 388–393. <https://doi.org/10.47470/0044-197X-2021-65-4-388-393>.
9. Кузьмин С. В., Добрева Н. И., Федорова Н. Е. Безопасность пищевой продукции, предназначенной для детей: остаточные количества пестицидов (обзор литературы) // *Гигиена и санитария*. 2021. Т. 100, № 9. С. 985–990. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990>.
10. Роева Н. Н., Воронич С. С., Зайцева И. А. Аналитический контроль содержания тяжелых металлов и хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции // *Управление качеством*. 2022. № 6. С. 42–45. <https://doi.org/10.33920/igt-01-2206-08>.
11. Residue analysis of the fumigant pesticide ethanedinitrile in different agricultural commodities using ether extraction and GC-MS / G. R. M. Ramadan, A. M. S. Abdelgaleil, M. S. Shawir, A. S. Elbakary, P. A. Edde, T. W. Phillips // *Journal of Stored Products Research*. 2019. Vol. 83. P. 331–337.
12. Мелихова Е. В., Бородин М. Б. Оптимизация условий определения хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рожд. проф. В. Ф. Барковского*. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2023. С. 194
13. Мелихова Е. В., Соловьева В. Ю. Оптимизация условий газохроматографического анализа хлорорганических пестицидов // *Тенденции развития современной науки: сборник трудов научно-практической конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета*. Липецк: Липецк. гос. техн. ун-т, 2023. С. 740–744.
14. Будникова Н. В. Определение пестицидов в натуральном меде методом газовой хроматографии // *Вестник аграрной науки*. 2023. № 3 (102). С. 87–92. <https://doi.org/10.17238/issn2587-666X.2023.3.87>.
15. Оптимизация процедуры пробоподготовки при определении  $\gamma$ -гексахлорциклогексана в воде методом газовой хроматографии / Д. Э. Мусабилов, Р. А. Даукаев, Г. Р. Аллаярова, Е. Е. Зеленковская, В. Ю. Гуськов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023. Т. 89, № 3. С. 25–30. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-25-30>.
16. Мелихова Е. В., Богданова М. П. Изучение условий хромато-масс-спектрометрического определения хлорорганических пестицидов в жиросодержащих продуктах питания // *Взгляд молодежи на взаимодействие природы и общества в Липецкой области: сборник областной научно-практической студенческой конференции*. Липецк, 2013. С. 9.
17. Федорова Н. Е., Добрева Н. И. Новые подходы к определению хлорорганических пестицидов в пищевой продукции и продовольственном (пищевом) сырье // *Токсикологический вестник*. 2023. Т. 31, № 5 С. 329–339. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-5-329-339>.
18. Гибадуллин А. Р. Актуализация контроля пестицидов в животноводстве, определение острой токсичности дельтаметрина // *Студенческая наука – Аграрному производству: материалы 79 студенческой (региональной) научной конференции*. Казань: Казан. гос. аграрный ун-т, 2021. Т. 3. С. 36–39.
19. Кулач П. В., Нитяга И. М. Определение остаточного содержания пестицидов в экзотических фруктах методом газовой хроматографии // *Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии*. 2023. № 4 (48). С. 437–442. <https://doi.org/10.36871/vet.san.hyг.ecol.202304008>.
20. Большаков Д. С., Амелин В. Г. Определение пестицидов в объектах окружающей среды и продуктах питания методом капиллярного электрофореза // *Журнал аналитической химии*. 2016. Т. 71, № 10. С. 1011–1060. <https://doi.org/10.7868/S0044450216100029>.

## References

1. Lavrukhina O. I., Amelin V. G., Kish L. K., Tretyakov A. V., Lavrukhin D. K. Opredelenie ostatochnykh kolichestv pestitsidov v ob"ektakh okruzhayushchei sredy i pishchevykh produktakh [Determination of pesticide residues in environmental objects and food]. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety*, 2022, vol. 6, no. 2, pp. 81–116. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006>

2. Tian D., Mao H., Lu H., Zheng Y., Peng C., Hou S. Novel two-tiered approach of ecological risk assessment for pesticide mixtures based on joint effects. *Chemosphere*, 2018, vol. 192, pp. 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.001>
3. Galiulin R. V., Galiulina R. A., Horobrykh R. R., Bashkin V. N. Risk sovremennogo zagryazneniya rechnykh vod pestitsidami DDT i GKhTsG [Risk of modern river water pollution by pesticides ddt and ghcg]. *Problemy analiza riska = Problems of risk analysis*, 2019, vol. 16, no. 5, pp. 62–69. <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2019-16-5-62-69>
4. Rahman M. Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method. *Heliyon*, 2021, vol. 7(3), pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>
5. Zhen X., Liu L., Wang X., Zhong G., Tang J. Fates and ecological effects of current-use pesticides (CUPs) in a typical river-estuarine system of Laizhou Bay. *North China. Environmental Pollution*, 2019, vol. 252, pp. 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.141>
6. Mantingh M., Buijs J. Norms for pesticides in water and agricultural products. A critical. *RAAdvFoodSci*, 2018 vol. 1, no. 1, pp. 63–74.
7. Tsygankov V. Y., Lukyanova O. N. Sovremennyye urovni khlororganicheskikh pestitsidov v morskikh ekosistemakh dal'nevostochnykh morei Rossii [Modern levels of organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern seas of Russia]. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal = Siberian Ecological Journal*, 2019, vol. 26, no. 6, pp. 688–703. <https://doi.org/10.15372/sej20190605>
8. Rakitsky V. N., Fedorova N. E. Bezopasnost' pishchevoi produktsii: sovremennyye priemy mnogokomponentnogo opredeleniya pestitsidov [Safety of food products: modern techniques of multicomponent determination of pesticides]. *Zdravookhraneniye Rossiiskoi Federatsii = Healthcare of the Russian Federation*, 2021, vol. 65, no. 4, pp. 388–393. <https://doi.org/10.47470/0044-197X-2021-65-4-388-393>
9. Kuzmin S. V., Dobrev N. I., Fedorova N. E. Bezopasnost' pishchevoi produktsii, prednaznachennoi dlya detei: ostatochnye kolichestva pestitsidov (obzor literatury) [Safety of food products intended for children: residues of pesticides (literature review)]. *Gigiena i sanitariya = Hygiene and Sanitation*, 2021, vol. 100, no. 9, pp. 985–990. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990>
10. Roeva N. N., Voronich S. S., Zaitseva I. A. Analiticheskii kontrol' soderzhaniya tyazhelykh metallov i khlororganicheskikh pestitsidov v rybe i rybnoi produktsii [Analytical control of heavy metals and organochlorine pesticides in fish and fish products]. *Upravlenie kachestvom = Quality Management*, 2022, no. 6, pp. 42–45. <https://doi.org/10.33920/igt-01-2206-08>
11. Ramadan G. R. M., Abdelgaleil A. M. S., Shawir M. S., El-bakary A. S., Edde P. A., Philips T. W. Residue analysis of the fumigant pesticide ethanedinitrile in different agricultural commodities using ether extraction and GC-MS. *Journal of Stored Products Research*, 2019, vol. 83, pp. 331–337.
12. Melikhova E. V., Borodina M. B. Optimizatsiya uslovii opredeleniya khlororganicheskikh pestitsidov v rybe i rybnoi produktsii metodom gazozhidkostnoi khromatografii [Optimization of conditions for the determination of organochlorine pesticides in fish and fish products by gas-liquid chromatography]. *Problemy teoreticheskoi i eksperimental'noi khimii. Tezisy dokladov XXXIII Rossiiskoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennoi 100-letiyu so dnya rozhdeniya prof. V. F. Barkovskogo* [Problems of theoretical and experimental chemistry. Abstracts of XXXIII russian youth scientific conference with international participation, dedicated to the 100th anniversary of Prof. V. F. Barkovsky]. Ekaterinburg, Ural Univ. Publ., 2023, pp. 194.
13. Melikhova E. V., Solovieva V. Yu. Optimizatsiya uslovii gazokhromatograficheskogo analiza khlororganicheskikh pestitsidov [Optimization of conditions of gas chromatographic analysis of organochlorine pesticides]. *Tendentsii razvitiya sovremennoi nauki. Sbornik trudov nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov i aspirantov Lipetskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Trends in the development of modern science. Collection of scientific and practical conference of students and graduate students of Lipetsk State Technical University]. Lipetsk, Lipetsk St. Techn. Univ. Publ., 2023, pp. 740–744.
14. Budnikova N. V. Opredelenie pestitsidov v natural'nom mede metodom gazovoi khromatografii [Determination of pesticides in natural honey by gas chromatography]. *Vestnik agrarnoi nauki = Bulletin of Agrarian Science*, 2023, no. 3 (102), pp. 87–92. <https://doi.org/10.17238/issn2587-666X.2023.3.87>
15. Musabirov D. E., Daukaev R. A., Allayarova G. R., Zelenkovskaya E. E., Guskov V. Yu. Optimizatsiya protsedury probopodgotovki pri opredelenii  $\gamma$ -geksakhlorotsiklogeksana v vode metodom gazovoi

khromatografii [Optimization of sample preparation procedure for determination of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane in water by gas chromatography]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Zavodskaya laboratoria. Diagnostics of materials*, 2023, vol. 89, no. 3, pp. 25–30. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-25-30>

16. Melikhova E. V., Bogdanova M. P. Izuchenie uslovii khromato-mass-spektrometricheskogo opredeleniya khlororganicheskikh pestitsidov v zhirosoderzhashchikh produktakh pitaniya [Study of conditions of chromatographic-mass spectrometric determination of organochlorine pesticides in fat-containing foods]. *Vzglyad molodezhi na vzaimodeistvie prirody i obshchestva v Lipetskoi oblasti. Sbornik oblastnoi nauchno-prakticheskoi studencheskoi konferentsii* [Youth's view on the interaction of nature and society in the Lipetsk region. Collection of the regional scientific-practical student conference]. Lipetsk, 2013, pp. 9.

17. Fedorova N. E., Dobrova N. I. Novye podkhody k opredeleniyu khlororganicheskikh pestitsidov v pishchevoi produktsii i prodovol'stvennom (pishchevom) syr'e [New approaches to the determination of organochlorine pesticides in food products and food raw materials]. *Toksikologicheskii vestnik = Toxicological Bulletin*, 2023, vol. 31, no. 5, pp. 329–339. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-5-329-339>

18. Gibadullin A. R. Aktualizatsiya kontrolya pestitsidov v zhivotnovodstve, opredelenie ostroi toksichnosti del'tametrina [Updating the control of pesticides in livestock, determination of the acute toxicity of deltametrin]. *Studencheskaya nauka – Agrarnomu proizvodstvu. Materialy 79 studencheskoi (regional'noi) nauchnoi konferentsii* [Student Science - Agricultural production. Materials of the 79th student (regional) scientific conference]. Kazan, Kazan St. Agrarian Univ. Publ., 2021, vol. 3. pp. 36–39.

19. Kulach P. V., Nityaga I. M. Opredelenie ostatocnogo sodержaniya pestitsidov v ekzoticheskikh fruktakh metodom gazovoi khromatografii [Determination of the residual content of pesticides in exotic fruits by gas chromatography]. *Problemy veterinarnoi sanitarii, gigieny i ekologii = of Problems of Veterinary sanitation, hygiene and Ecology*, 2023, no. 4 (48), pp. 437–442. <https://doi.org/10.36871/vet.san.hyg.ecol.202304008>

20. Bolshakov D. S., Amelin V. G. Opredelenie pestitsidov v ob'ektakh okruzhayushchei sredy i produktakh pitaniya metodom kapillyarnogo elektroforeza [Determination of pesticides in environmental objects and food products by capillary electrophoresis]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 71, no. 10, pp. 1011–1060. <https://doi.org/10.7868/S0044450216100029>

---

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Мелихова Елена Владимировна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: mev80@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-6256-2848

**Elena V. Melikhova**, Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: mev80@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-6256-2848

**Соловьева Виктория Юрьевна**, студент, Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: vika-3335@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-3406-4279

**Victoria Yu. Solovyova**, Student, Lipetsk State Technical University, Lipetsk Russian Federation, e-mail: vika-3335@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-3406-4279

---

## 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 (полуужирный), аннотация и ключевые слова, текст с рисунками и таблицами, список литературы. Авторы, название, аннотация и ключевые слова, названия рисунков и таблиц, список литературы приводятся на русском и английском языках.

Перед основным текстом печатается аннотация (200–250 слов), отражающая краткое содержание статьи. Аннотация должна быть рубрицирована (цель, методы, результаты, заключение). Текст статьи должен иметь следующую структуру: введение, материалы и методы, результаты и их обсуждение, выводы (рекомендации). Например:

УДК 004.9:519.8

**Построение модели прогнозирования обеспеченности кадрами  
градообразующего предприятия**

**А. Л. Иванов<sup>1</sup>** ✉

<sup>1</sup> 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/>.