

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Научный журнал

Том 15 № 3 / 2025

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

Scientific Journal

Vol. 15 № 3 / 2025



**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)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Атрошенко 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 сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (г. Москва, Россия)

Голев Игорь Михайлович, д-р 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)

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)

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

Подписано в печать 30.09.2025.

Дата выхода в свет 05.11.2025. Формат 60х84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 24,8.

Тираж 1000 экз. Заказ 43.

© Юго-Западный государственный университет, 2025



Материалы журнала доступны
под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License

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 EDITORS

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

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

EDITORIAL BOARD

Ekaterina V. Ageeva, Doctor of Engineering, 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)

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

Igor' M. Golev, Doctor 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)

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/>

Printing office:

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

16+

Subscription and distribution:
the journal is distributed by subscription.
Subscription index 44291
in the General Catalogue "Pressa Rossii"

Frequency: four times a year

Free-of-control price.

Original lay-out design: O. V. Kofanova

© Southwest State University, 2025



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

Sent to the printing 30.09.2025.
Release date 05.11.2025. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 24,8.
Circulation 1000 copies. Order 43.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	8
Оригинальные статьи	
Структура и свойства мелкодисперсного кобальтового порошка из металлоотходов кобальта марки K1Ay	8
<i>Агеева Е.В., Локтионова О.Г., Улитин Д.А., Ворначева И.В.</i>	
Оптимизация технологических параметров гальванического осаждения износостойких композиционных покрытий методом математического планирования эксперимента	19
<i>Кончин В.А., Серебровский В.И., Савенков Д.В., Фетисов В.С., Плохих Ф.Ю.</i>	
Исследование механических свойств образцов титанового сплава, подвергнутых комплексной обработке	33
<i>Агеев Е.В., Алтухов А.Ю., Чертушкин Д.А., Андреева А.Е.</i>	
Морфологии и гранулометрический состав экспериментального безвольфрамового твердосплавного порошкового материала	44
<i>Агеев Е.В., Сабельников Б.Н., Башкирев А.П., Сивак Е.Е.</i>	
ФИЗИКА	54
Оригинальные статьи	
Деградация молекулярных газов на пористых композиционных наноструктурах CNPs/CuO	54
<i>Ней Вин Аунг, Пугачевский М.А.</i>	
Тепловая конвекция магнитной жидкости в вертикальном контуре: влияние теплового и магнитного чисел Релея на интенсивность теплообмена	67
<i>Косков М.А., Пшеничников А.Ф.</i>	
Применение метода спектральной селекции для анализа пространственных неоднородностей в светорассеивающих и люминесцирующих средах	80
<i>Абакумов П.В., Локтионова И.В.</i>	
Электрические свойства контактов Ni-GaAs, получаемых методом электролиза	91
<i>Филиппов В.В., Лузянин С.Е., Бакеев Д.А., Климентьев В.В.</i>	
Структурно-морфологическая трансформация пиролизного углерода в процессе активации	108
<i>Локтионова И.В., Абакумов П.В., Тарасов Л.В., Кузько А.Е., Колпаков А.И.</i>	
Радиальная периодическая неустойчивость нитевидных кристаллов в модели роста, контролируемого гетерогенной химической реакцией	124
<i>Козенков О.Д., Игнатенко Н.М., Санников В.Г., Болдырева Я.А., Сычев И.В., Лукин А.А.</i>	
Исследование технологии изготовления микрофлюидных чипов методом «мягкой» литографии	142
<i>Матарыкин К.А., Соколов Е.А., Калюжная Д.А., Ряполов П.А.</i>	
Исследование микроплазменной струи в системе игла – воздух – жидкость – плоскость. Обзор и эксперимент	156
<i>Лесных В.Н., Жакин А.И., Кузько А.Е.</i>	
Частотно-размерные магнитоупругие эффекты в магнетике с учетом смещений ДГ	173
<i>Петрова Л.П., Игнатенко Н.М., Солдатов А.А.</i>	
Коррозионная стойкость токоотводов с магнетронным покрытием из Ti на положительных электродах свинцово-кислотных аккумуляторов	181
<i>Кузьменко А.П., Родионов В.В., Колпаков А.И., Гречушников Е.А., Пугачевский М.А., Кочура А.В.</i>	
ХИМИЯ	195
Оригинальные статьи	
Оценка влияния времени теплового воздействия на отдельных технологических стадиях переработки на свойства сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана и изделий из него	195
<i>Задубровская Т.А., Кувардин Н.В., Пожидаева С.Д.</i>	
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ	213

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE.....	8
Original articles	
Structure and properties of finely dispersed Cobalt powder from Cobalt metal waste of the K1Au brand	8
<i>Ageeva E.V., Loktionova O.G., Ulitin D.A., Voracheva I.V.</i>	
Optimization of technological parameters for electrodeposition of wear-resistant composite coatings using the method of mathematical experiment design	19
<i>Konchin V.A., Serebrovsky V.I., Savenkov D.V., Fetisov V.S., Plokhikh F.Yu.</i>	
Investigation of the mechanical properties of Titanium alloy samples subjected to complex treatment	33
<i>Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Chertushkin D.A., Andreeva A.E.</i>	
Morphology and granulometric composition of an experimental tungsten-free hard alloy powder material	44
<i>Ageev E.V., Sabelnikov B.N., Bashkirev A.P., Sivak E.E.</i>	
PHYSICS	54
Original articles	
Degradation of molecular gases on porous CNPs/CuO composite nanostructures.....	54
<i>Nay Win Aung, Pugachevskii M.A.</i>	
Thermal convection of magnetic fluid in a vertical loop: influence of thermal and magnetic Rayleigh numbers on heat transfer intensity	67
<i>Koskov M.A., Pshenichnikov A.F.</i>	
Application of the spectral selection method for analyzing spatial inhomogeneities in scattering and luminescent materials	80
<i>Abakumov P.V., Loktionova I.V.</i>	
Electrical properties of Ni-GaAs contacts obtained by electrolysis	91
<i>Filippov V.V., Luzyanin S.E., Bakeev D.A., Klimentyev V.V.</i>	
Structural and morphological transformation of pyrolysis Carbon during activation	108
<i>Loktionova I.V., Abakumov P.V., Tarasov L.V., Kuzko A.E., Kolpakov A.I.</i>	
Radial periodic instability of whiskers in a growth model controlled by a heterogeneous chemical reaction.....	124
<i>Kozenkov O.D., Ignatenko N.M., Sannikov V.G., Boldyreva Y.A., Sychev I.V., Lukin A.A.</i>	
Research into the technology of manufacturing microfluidic chips using soft lithography.....	142
<i>Matarykin K.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A., Ryapolov P.A.</i>	
Study of microplasma jet in the needle-air-liquid-plane system. Review and experiment.....	156
<i>Lesnykh V.N., Zhakin A.I., Kuzko A.E.</i>	
Frequency-dimensional magnetoelastic effects in a magnet taking into account the DG offsets	173
<i>Petrova L.P., Ignatenko N.M., Soldatov A.A.</i>	
Corrosion resistance of Pb-Sb current leads of positive electrodes with a Ti magnetron coating of lead-acid batteries..	181
<i>Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Kolpakov A.I., Grechushnikov E.A., Pugachevskii M.A., Kochura A.V.</i>	
CHEMISTRY	195
Original articles	
Evaluation of the effect of heat exposure time on the properties of dimethyl terephthalate-tetrahydrofuran copolymer and its products at different processing stages	195
<i>Zadubrovskaya T.A., Kuvarin N.V., Pozhidaeva S.D.</i>	
FOR THE INFORMATION OF THE AUTHORS	213

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-8-18>



Структура и свойства мелкодисперсного кобальтового порошка из металлоотходов кобальта марки K1Au

Е.В. Агеева¹✉, О.Г. Локтионова¹, Д.А. Улитин¹, И.В. Ворначева¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Исследование зависимостей между составом, структурой и свойствами исходных кобальтовых металлоотходов и порошка, полученного путем измельчения этих отходов электрической эрозией в жидких диэлектриках.

Методы. Мелкодисперсный порошок из металлоотходов кобальта марки K1Au получали на оригинальной запатентованной установке в жидкой диэлектрической среде – воде дистиллированной путем электрической эрозии. Куски металлоотхода загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью, и через электроды, выполненные из того же металлоотхода, подавали импульсное напряжение от генератора импульсов. При достижении энергии, позволяющей пробить жидкий диэлектрик, происходили электрические разряды между кусками металлоотхода с образованием микрочастиц порошка, которые в дальнейшем исследовали различными методами с установлением их гранулометрического, химического и фазового составов на современном исследовательском оборудовании.

Результаты. Было установлено, что полученный электроэрозионный кобальтовый порошок имеет размеры в пределах от 0,45 мкм до 38,72 мкм и на поверхности содержит кислород. Фазовый анализ показал наличие в частицах электроэрозионного кобальтового порошка только одной фазы – фазы кобальта. Из анализа состояния формы и морфологии частиц установлено, что полученные частицы в большинстве имеют форму сферы со средним размером 8,6 мкм и комков агломератов, состоящих из мелкодисперсных частиц.

Заключение. Полученные результаты исследований могут применяться использованы для разработки нового твердого сплава с использованием металлоотходов дорогостоящего сырья кобальта методом электроэрозионного диспергирования с последующим совершенствованием и оптимизацией состава и структуры сплава.

Ключевые слова: кобальт; отходы; электрическая эрозия; вода; металлопорошок; структура; свойства.

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

Для цитирования: Структура и свойства мелкодисперсного кобальтового порошка из металлоотходов кобальта марки K1Au / Е.В. Агеева, О.Г. Локтионова, Д.А. Улитин, И.В. Ворначева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 8–18. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-2-8-18>.

Поступила в редакцию 19.08.2025

Подписана в печать 03.09.2025

Опубликована 30.09.2025

© Агеева Е.В., Локтионова О.Г., Улитин Д.А., Ворначева И.В., 2025

Structure and properties of finely dispersed Cobalt powder from Cobalt metal waste of the K1Au brand

Ekaterina V. Ageeva^{1✉}, Oksana G. Loktionova¹, Dmitry A. Ulitin¹,
Irina V. Vornacheva¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose. Investigation of the relationships between the composition, structure and properties of the initial Cobalt metal waste and the powder obtained by crushing these wastes by electric erosion in liquid dielectrics.

Methods. Finely dispersed powder from Cobalt metal waste of the K1Au brand was obtained on an original patented installation in a liquid dielectric medium - distilled water by electric erosion. The pieces of the metal tube were loaded into a reactor filled with a working fluid, and a pulse voltage from a pulse generator was applied through electrodes made of the same metal tube. When the energy was reached to penetrate the liquid dielectric, electrical discharges occurred between the pieces of metal waste to form powder microparticles, which were further investigated by various methods to determine their granulometric, chemical, and phase compositions using modern research equipment.

Results. It was found that the resulting electroerosive Cobalt powder has dimensions ranging from 0.45 microns to 38.72 microns and contains oxygen on the surface. The phase analysis showed the presence of only one phase in the particles of electroerosive cobalt powder – the Cobalt phase. From the analysis of the particle shape and morphology, it was found that the obtained parts mostly have the shape of a sphere with an average size of 8.6 microns and lumps of agglomerates consisting of finely dispersed particles.

Conclusion. The obtained research results can be used to develop a new hard alloy using waste materials of expensive cobalt raw materials by the method of electroerosion dispersion with subsequent improvement and optimization of the composition and structure of the alloy.

Keywords: cobalt; wastes; electrical erosion; water; metal powder; structure; properties.

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

For citation: Ageeva E.V., Loktionova O.G., Ulitin D.A., Vornacheva I.V. Structure and properties of finely dispersed Cobalt powder from cobalt metal waste of the K1Au brand. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):8-18. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-8-18>.

Received 19.08.2025

Accepted 03.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Порошковая металлургия (ПМ) на сегодняшний день, несомненно, является одной из самых динамично развивающихся отраслей металлургической промышленности, способной оказывать огромное влияние на ассортимент и качество большинства изделий промышленного назначения [1]. Стратегически важной задачей в плане импортозамещения и технологического суверенитета России, конечно же, является развитие ПМ, внедрение новых разработок в экономику нашей страны. Следует отметить, что количество производимых на данный мо-

мент времени изделий сложной конструкции методами ПМ [2] в разы превышает производство подобных изделий штамповкой, формовкой и другими способами формообразования [3].

Потребность различных отраслей промышленности в кобальте за последние десятилетия возросла в несколько раз. Кобальт стал незаменимым компонентом во многих направлениях современной промышленности – от медицины до производства экологически чистого источника электрической энергии. Материалы на его основе широко используются в металлообработке [4].

Кобальт, благодаря своей особенностям не образовывать карбидные соединения, стал практически незаменимым связующим веществом при производстве инструментальных быстрорежущих сталей [5]. Кобальт в качестве связки при производстве твердых сплавов способствует увеличению срока службы всего сплава за счет увеличения его вязкости и снижения чувствительности к ударным и вибрационным нагрузкам [6]. Область применения твердых сплавов в связке с кобальтом не ограничивается производством режущих инструментов [7], зачастую их используют в качестве материала для наплавки с целью упрочнения новых и ремонта, восстановления изношенных деталей машин и оборудования [8].

Перспективным методом ПМ, способным обеспечить оптимальное сочетание технологии переработки порошковых материалов из металлоотходов любых токопроводящих составляющих [9], в частности из металлоотходов дорогостоящего кобальта, является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) [10]. Внедрение в производство предлагаемого электроэрозионного способа получения МДКП на данный момент времени невозможно, т. к. нет полной картины влияния условий протекания процесса на конечный продукт переработки чистого ко-

бальта [11], а также нет сведений по изучению состава, структуры и свойств нового порошкового материала [12].

Проведение фундаментальных исследований в области переработки отходов кобальта марки К1Ау позволит оценить эффективность данного способа и разработать технологию производства нового МДКП [13].

Целью исследования является определение и изучение состава, структуры и свойств мелкодисперсного кобальтового порошкового материала, полученного в результате электроэрозионного диспергирования металлических отходов кобальта марки К1Ау в рабочей среде дистиллированной воды.

Материалы и методы

Объектом для выполнения исследований по определению состава, структуры и свойств являлся образец мелкодисперсного кобальтового порошка, полученного методом электроэрозии отходов кобальта в среде дистиллированной воды. Получение МДКП производилось на уникальной запатентованной установке [14].

Процесс получения мелкодисперсного кобальтового порошка регламентируется определенными параметрами работы установки, представленными в таблице 1.

Таблица 1. Параметры работы установки для получения МДКП

Table 1. Installation operation parameters for receiving of FDCP

Параметр	Значение
Напряжение на электродах, В	95–100
Частота следования импульсов, Гц	100–110
Ёмкость разрядных конденсаторов, мкФ	60–62
Расстояние между электродами, мм	100

Достижение поставленной цели работы сопровождалось решением соответствующих задач с использованием ряда

научно-исследовательского оборудования, представленного на рисунке 1.

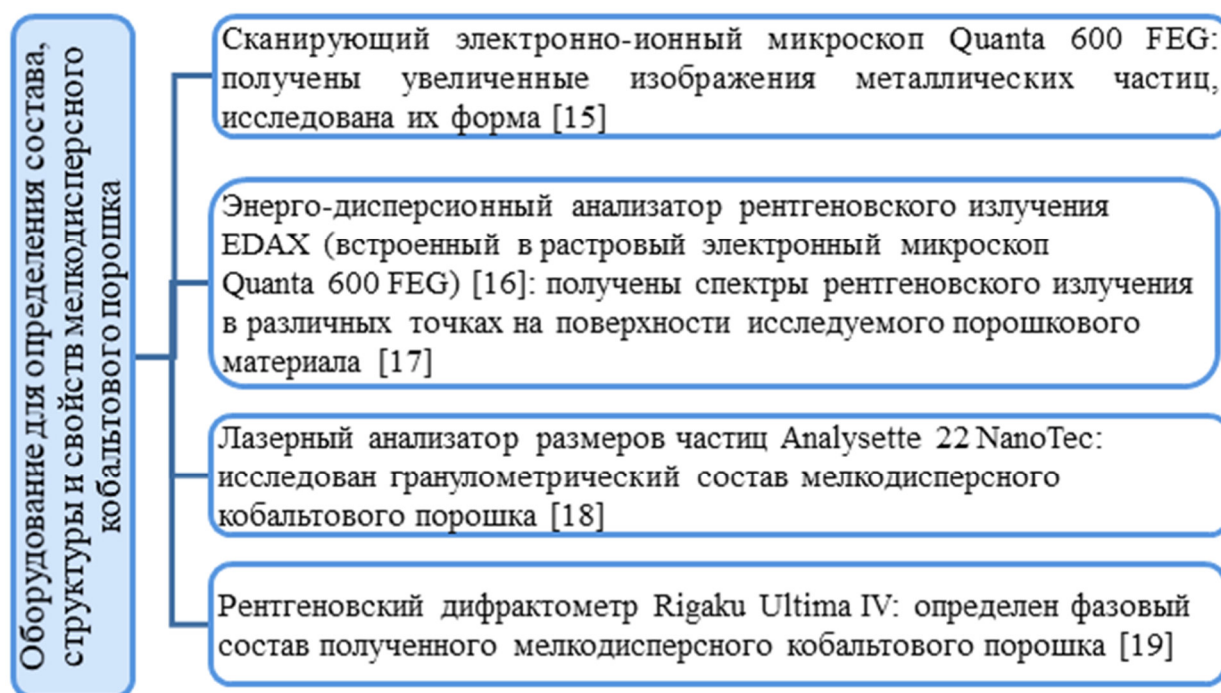


Рис. 1. Оборудование для исследования свойств МДКП

Fig. 1. Equipment for studying the properties of FDCP

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования микро-структуры и рентгеноспектрального мик-

роанализа мелкодисперсного кобальтового порошка представлены на рисунках 2 и 3.

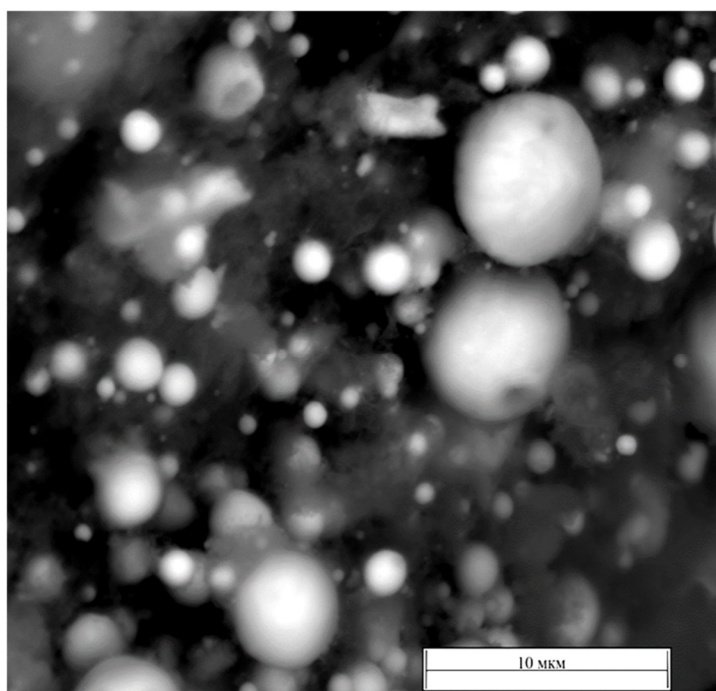


Рис. 2. СЭМ-изображение МДКП

Fig. 2. SEM of FDCP

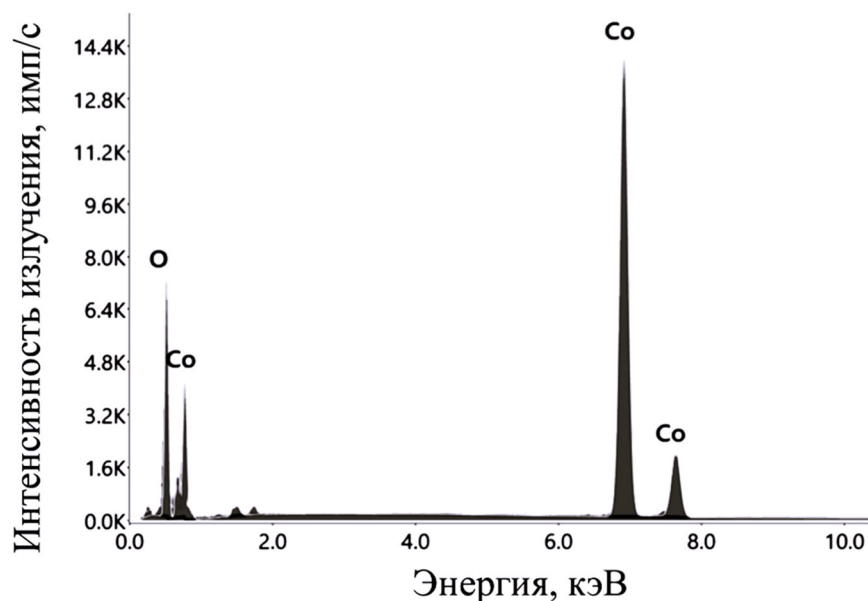


Рис. 2. Спектрограмма элементного состава МДКП

Fig. 2. The spectrogram of the elemental composition of FDCP

Микроанализ частиц порошка позволяет сделать вывод о том, что преобладающее количество частиц в МДКП имеет сферическую форму и агрегаты частиц правильной формы, видимых поверхностных дефектов не наблюдается. Поверхность некоторых частиц покрыта большим количеством более мелких частиц, которые появились в результате столкновения крупных частиц с каплями расплавленного материала в процессе получения порошка методом ЭЭД.

РСМА частиц порошка показал, что в химическом составе МДКП присутствует

только два элемента: кобальт и кислород. Наличие кислорода обусловлено средой электроэрозионного диспергирования. Остальные химические элементы содержатся в исходном материале в малых количествах (согласно ГОСТ 123-2008 общая сумма не превышает 0,65%), поэтому в процессе ЭЭД возможно их выгорание. Данное исследование подчеркивает чистоту полученного образца от примесей.

Результаты исследования рентгеноструктурного (фазового) состава образца представлены на рисунке 4.

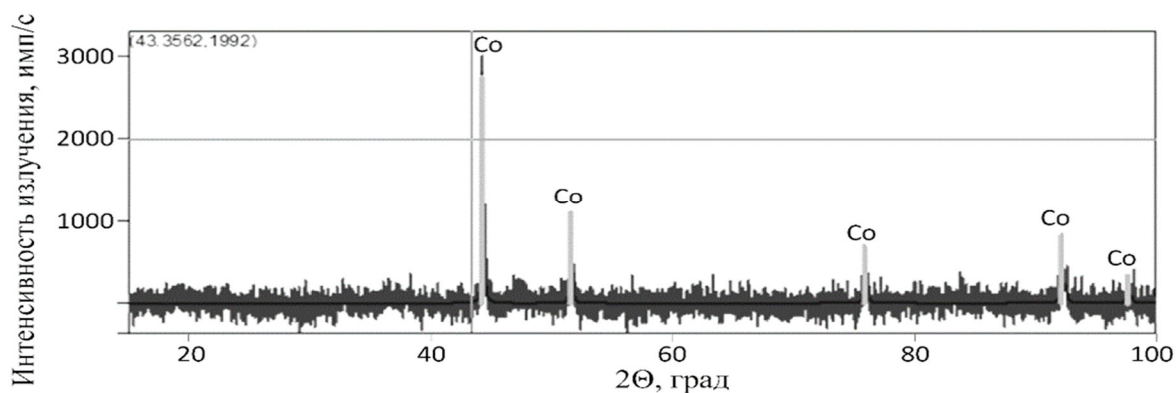


Рис. 4. Дифрактограмма МДКП

Fig. 4. Diffractogram of FDCP

Экспериментально установлено, что исследуемый образец электроэрозионного МДКП, полученный в среде дистиллированной воды, не образует соединений кобальта с кислородом и содержит в своем составе только фазы чистого кобальта,

имеющего кубическую кристаллическую решетку с параметром $3,544753 \text{ \AA}$ [20].

Результаты исследования гранулометрического состава МДКП приведены на рисунке 5 и в таблице 2.

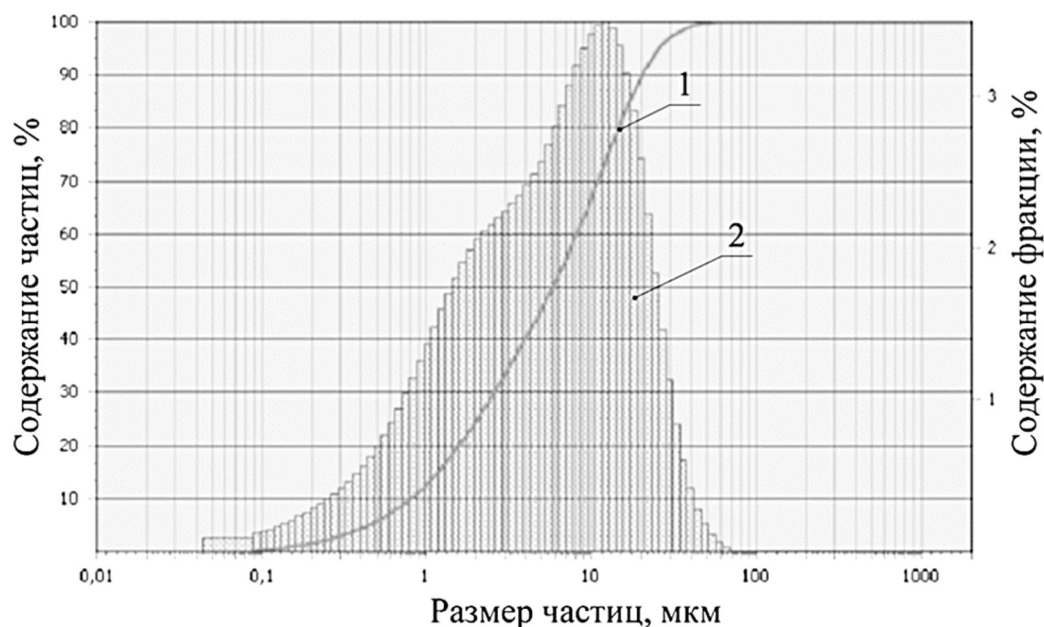


Рис. 5. Гранулометрический анализ МДКП: 1 – гистограмма распределения; 2 – интегральная кривая

Fig. 5. Granulometric analysis of FDCP: 1 – histogram of distribution; 2 – integral curve

Таблица 2. Распределение частиц МДКП по размерам

Table 2. Distribution of FDCP particles by size

Параметр	Значение
D5, мкм	0,45
D10, мкм	0,81
D25, мкм	2,02
D50, мкм	5,82
D75, мкм	12,59
D90, мкм	20,28
D95, мкм	25,7
D99, мкм	38,72
Объемный средний диаметр, мкм	8,6
Модальный диаметр, мкм	11,74
Размах $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	3,34
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	32818

Из полученных данных видно, что 50% от общего объема частиц МДКП имеют размер меньше или равный 5,82 мкм, объемный средний диаметр частиц составляет 8,6 мкм.

Выводы

Экспериментально установлено, что полученный электроэрозионный кобальтовый порошок имеет размеры в пределах от 0,45 мкм до 38,72 мкм и на поверхности содержит кислород. Фазовый анализ показал наличие в частицах электроэрозионного кобальтового порошка только одной

фазы – фазы кобальта. Из анализа состояния формы и морфологии частиц установлено, что полученные части в большинстве имеют форму сферы со средним размером 8,6 мкм и комков агломератов, состоящих из мелкодисперсных частиц.

Полученные результаты исследований могут применяться для разработки нового твердого сплава с использованием металлоотходов дорогостоящего сырья кобальта методом электроэрозионного диспергирования с последующим совершенствованием и оптимизацией состава и структуры сплава.

Список литературы

1. Вальтер А.И., Кожевников Л.С. Сравнение структуры и механических свойств вольфрамового тяжелого сплава ВНЖ95 при твердофазном и жидкофазном спекании // Эпоха науки. 2024. № 37. С. 27–30. EDN VSPMHY.
2. Псевдосплавы на основе вольфрама для защиты от ионизирующего излучения, полученные с использованием механоактивированных прекурсоров / Т.Ф. Григорьева, Л.Н. Дьячкова, А.Ф. Ильющенко, В.А. Осипов, С.В. Восмерилов, Е.Т. Девяткина // Технологическое обеспечение машиностроительных производств: сборник статей Международной научно-технической конференции. Могилев: Белорусско-Российский ун-т, 2024. С. 6-12. EDN XYKGBK.
3. Структура и свойства порошков, полученных электродиспергированием чистых никелевых металлоотходов в дистиллированной воде / Е.В. Агеева, О.Г. Локтионова, Д.А. Улитин, А.Е. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 3. С. 8-18. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-3-8-18>. EDN EIEGZE.
4. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC-Co (обзор) / Н.Н. Трофименко, И.Ю. Ефимочкин, Р.М. Дворецков, Р.В. Батиенков // Труды ВИАМ. 2020. № 1(85). С. 92-100. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100>. EDN TVMXDB.
5. Формирование структуры твердых сплавов на основе системы WC-Co с субмикронным зерном в присутствии ингибирующих добавок / Е.Н. Каблов, Е.А. Лукина, А.В. Заводов, И.Ю. Ефимочкин // Труды ВИАМ. 2020. № 4-5(88). С. 89-99. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99>. EDN FUDTAU.
6. Соколов А.Г., Бобылев Э.Э., Пломодьяло Р.Л. Влияние цементации на структуру и свойства функциональных диффузионных покрытий на базе карбида титана на твердых сплавах типа ТК и ВК // Письма о материалах. 2020. Т. 10, № 4(40). С. 410-415. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-410-415>. EDN IVQKLP.
7. Влияние параметров горячего изостатического прессования на структуру и свойства сплавов на основе кобальта, получаемых методом селективного лазерного сплавления / И.С. Мазалов, П.Б. Мазалов, Д.И. Сухов, Е.А. Сульянова // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2(63). С. 3–14. <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-2-3-14>. EDN ZOPGKU.
8. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC-15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава ВК15 в

воде // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 3. С. 4-16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>. EDN HUEWDA.

9. Исследование порошковых материалов псевдосплава W-CU / М.Г. Криницын, А.С. Первилов, Н.Е. Торопков, М.И. Лернер // Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2021: материалы XI Всероссийской научной конференции с международным участием / под ред. М.Ю. Орлова. Томск: Томск. гос. ун-т, 2022. С. 373-377. EDN QLPREX.

10. Жаропрочные сплавы на основе кобальта / П.Б. Мазалов, Д.И. Сухов, Е.А. Сульянова, И.С. Мазалов // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3(64). С. 3-10. <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-3-3-10>. EDN JWUOZX.

11. Ахметов А.С., Еремеева Ж.В. Изучение характера протекания диффузионного легирования смеси для порошковой быстрорежущей стали // Материаловедение. 2021. № 6. С. 13-16. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-6-13-16>. EDN HITHLB.

12. Грязнов М., Самохин А., Чувильдеев В. Получение композитного порошка системы W-Ni-Fe со сферической формой частиц и исследование возможности его использования в технологии послойного лазерного сплавления // Физика и химия обработки материалов. 2022. № 3. С. 54-66. EDN UERDWV.

13. Шарипзянова Г.Х., Еремеева Ж.В. Исследование технологии производства твердо-сплавных материалов // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. 2023. № 1-1. С. 360-370. <https://doi.org/10.46689/2218-5194-2023-1-1-360-370>. EDN IQPWOB.

14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов: патент 2449859 Российская Федерация / Агеев Е.В., Семенихин Б.А., Латыпов Р.А., Аниканов В.И.; заявитель и патентообладатель Юго-Зап. гос. ун-т. № 2010104316/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13. 10 с.

15. Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А. Модернизация электрохимической переработки тяжелых вольфрамовых сплавов с помощью переменного тока // Новые материалы и перспективные технологии. Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием. Т. 2. М.: Центр научно-технических решений, 2020. С. 433-437. EDN CHJXP.

16. Фетисов Г.В. Рентгеновские дифракционные методы структурной диагностики материалов: прогресс и достижения // Успехи физических наук. 2020. Т. 190, № 1. С. 2-36. EDN RJBIAU.

17. Дворник М.И., Власова Н.М. Сравнительный анализ эксплуатационной стойкости субмикронного твердого сплава WC-10Co, спеченного из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в масле // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2023. Т. 17, № 1. С. 75-84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>. EDN ALELTB.

18. Плесовских А.Ю., Крылова С.Е. Исследование структуры и свойств износостойкого газотермического покрытия с содержанием вольфрама // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 89-101. EDN UQIPRW.

19. Влияние никеля на состав, структуру и свойства покрытий Ti-Cr-N / А.В. Черногор, И.В. Блинков, Д.С. Белов, В.С. Сергеев, А.П. Демиров [и др.] // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2023. Т. 17, № 1. С. 63-74. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>. EDN PWHHPO.

20. Структура и свойства спеченного изделия из порошка, полученного электроэрозией отходов стали P18 / Г.Р. Латыпова, Н.Н. Карпенко, Р.А. Латыпов, В.А. Стрижеус // Электроталлургия. 2023. № 10. С. 34-39. <https://doi.org/10.31044/1684-5781-2023-0-10-34-39>. EDN SRRHNO.

References

1. Walter A.I., Kozhevnikov L.S. Comparison of the structure and mechanical properties of tungsten heavy alloy VNZH95 during solid-phase and liquid-phase sintering. *Epokha nauki = The age of science*. 2024;(37):27-30. (In Russ.) EDN VSPMHY.
2. Grigorieva T.F., Dyachkova L.N., Ilyushenko A.F., Osipov V.A., Voronikov S.V., Devyatkina E.T. Tungsten-based pseudo-alloys for protection against ionizing radiation obtained using mechanically activated precursors. In: *Tekhnologicheskoe obespechenie mashinostroitel'nykh proizvodstv: sbornik statei Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii = Technological support of machine-building products: collection of articles of the International scientific and technical conference*. Mogilev: Belorussko-Rossiiskii un-t; 2024. P. 6-12. (In Russ.) EDN XYKGBK.
3. Ageeva E.V., Loktionova O.G., Ulitin D.A., Ageeva A.E. Structure and properties of powders obtained by electrodispersion of pure nickel metal waste in distilled water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024;14(3):8-18. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-3-8-18>. EDN EIEGZE.
4. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Dvoretzky R.M., Batienkov R.V. Production of fine-grained hard alloys of the WC-Co system (review). *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2020;(1):92-100. (In Russ.) <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100>. EDN TVMXDB.
5. Kablov E.N., Lukina E.A., Zavodov A.V., Efimochkin I.Yu. Formation of the structure of hard alloys based on the WC-Co system with submicron grain in the presence of inhibitory additives. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2020;(4-5):89-99. (In Russ.) <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99>. EDN FUDTAU.
6. Sokolov A.G., Bobylev E.E., Plomodialo R.L. The effect of cementation on the structure and properties of functional diffusion coatings based on Titanium carbide on hard alloys such as TC and VC. *Pis'ma o materialakh = Letters on materials*. 2020;10(4):410-415. (In Russ.) <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-410-415>. EDN IVQKLP.
7. Mazalov I.S., Mazalov P.B., Sukhov D.I., Suljanova E.A. The influence of the parameters of hot isostatic pressing on the structure and properties of Cobalt-based alloys obtained by selective laser fusion. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2021;(2):3-14. (In Russ.) <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-2-3-14>. EDN ZOPGKU.
8. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Creation of ultrafine-grained WC-15Co hard alloy from powder obtained by electroerosion dispersion of VK15 alloy waste in water. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2020;(3):4-16. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>. EDN HUEWDA.
9. Krinitsyn M.G., Pervikov A.S., Toropkov N.E., Lerner M.I. Investigation of powder materials of W-CU pseudo-alloy. In: Orlov M.Yu. (ed.) *Aktual'nye problemy sovremennoi mekhaniki sploshnykh sred i nebesnoi mekhaniki – 2021: materialy XI Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem = Actual problems of modern continuum mechanics and celestial mechanics - 2021: materials of the XI All-Russian scientific conference with international participation*. Tomsk, 2022. P. 373-377. (In Russ.) EDN QLPREX.
10. Mazalov P.B., Sukhov D.I., Sulyanova E.A., Mazalov I.S. Heat-resistant Cobalt-based alloys. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2021;(3):3-10. (In Russ.) <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-3-3-10>. EDN JWUOZX.
11. Akhmetov A.S., Ereemeeva Zh.V. Study of the nature of the diffusion alloying of a mixture for powdered high-speed steel. *Materialovedenie = Materials Science*. 2021;(6):13-16. (In Russ.) <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-6-13-16>. EDN HITHLB.

12. Gryaznov M., Samokhin A., Chuvildeev V. Obtaining a composite sheet of the W-Ni-Fe system with a spherical particle shape and exploring the possibility of its use in layered laser fusion technology. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Processing*. 2022;(3):54-66. (In Russ.) EDN UERDWV.
13. Sharipzyanova G.H., Ereemeeva J.V. Research of technology of production of hard alloy materials. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Nauki o Zemle = Proceedings of Tula State University. Earth Sciences*. 2023;(1-1):360-370. (In Russ.) <https://doi.org/10.46689/2218-5194-2023-1-1-360-370>. EDN IQPWOB.
14. Ageev E.V., Semenikhin B. A., Latypov R.A., Anikanov V.I. Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials. Russian Federation patent 2449859. 10 May 2012. 10 p. (In Russ.)
15. Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostyanov M.A. Modernization of electrochemical processing of heavy tungsten alloys using alternating current. In: *Novye materily i perspektivnye tekhnologii. Shestoi mezhdistsiplinarnyi nauchnyi forum s mezhdunarodnym uchastiem = New materials and promising technologies. The sixth interdisciplinary scientific forum with international participation*. Vol. 2. Moscow: Tsentr nauchno-tekhnicheskikh reshenii; 2020. P. 433-437. (In Russ.) EDN CHJJXP.
16. Fetisov G.V. X-ray diffraction methods of structural diagnostics of materials: progress and achievements. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*. 2020;190(1):2-36. (In Russ.) EDN RJBIAY.
17. Dvornik M.I., Vlasova N.M. Comparative analysis of the operational resistance of submicron WC-10Co hard alloy sintered from powder obtained by electroerosion dispersion in oil. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):75-84. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>. EDN ALELTB.
18. Plesovskikh A.Yu., Krylova S.E. Investigation of the structure and properties of a wear-resistant gas-thermal coating with a tungsten content. *Frontier Materials & Technologies*. 2023;(2):89-101. (In Russ.) EDN UQIPRW.
19. Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Sergevnin V.S., Demirov A.P. The influence of nickel on the composition, structure and properties of Ti-Cr-N coatings. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):63-74. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>. EDN PWHHPO.
20. Latypova G.R., Karpenko N.N., Latypov R.A., Strizheus V.A. Structure and properties of sintered products from powder obtained by electroerosion of steel waste P18. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*. 2023;(10):34-39. (In Russ.) <https://doi.org/10.31044/1684-5781-2023-0-10-34-39>. EDN SRRHNO.

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеева Екатерина Владимировна, доктор технических наук, профессор, 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), 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, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: log7.9@mail.ru

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

Улитин Дмитрий Алексеевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ulitdmitr@gmail.com, SPIN-код: 6575-1033

Dmitry A. Ulitin, Postgraduate Student of the Department of Technology of Materials and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ulitdmitr@gmail.com, SPIN-код: 6575-1033

Ворначева Ирина Валерьевна, кандидат технических наук, доцент, и.о. зав. кафедрой электроэнергетики и электротехники, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vornairina2008@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-1770-7451, SPIN-код: 2569-8743

Irina V. Vornacheva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Acting Head of the Department of Electric Power Engineering and Electrical Engineering, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vornairina2008@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-1770-7451, SPIN code: 2569-8743

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-19-32>

Оптимизация технологических параметров гальванического осаждения износостойких композиционных покрытий методом математического планирования эксперимента

В.А. Кончин¹✉, В.И. Серебровский¹, Д.В. Савенков¹, В.С. Фетисов¹,
Ф.Ю. Плохих¹

¹ Курский государственный аграрный университет имени И.И. Иванова
ул. К. Маркса, д. 70, г. Курск 305021, Российская Федерация

✉ e-mail: konchin98@mail.ru

Резюме

Цель. Определение оптимальных параметров работы установки и содержания молибдена в покрытии. Для достижения оптимальных показателей и должных физико-механических свойств требовалось проведение постановки полного факторного эксперимента.

Методы. Факторами были выбраны: коэффициент асимметрии, катодная плотность тока в пределах 20–60 А/дм², концентрация дисульфида молибдена в пределах 0,2–3,4 кг/м³. Результирующей функцией выбрана микротвердость. Поскольку согласно предварительным исследованиям функции отклика должны быть нелинейными, факторы имели три уровня варьирования. Для нахождения коэффициентов полинома использовался ортогональный центрально-композиционный план второго порядка. Значимость коэффициентов регрессии проверялась по критерию Стьюдента, а адекватность полученных уравнений – по критерию Фишера.

Результаты. В результате проведенных экспериментов и статистической обработки данных было получено уравнение регрессии в кодированном виде, связывающее микротвердость покрытия с исследуемыми параметрами.

Анализ значимости коэффициентов показал, что наибольшее влияние на микротвердость оказывает концентрация MoS₂. Эффекты взаимодействия факторов также оказались статистически значимыми. Расчетное значение критерия Фишера составило $F = 3,87$, что ниже табличного ($F_{\text{табл}} = 19,4$) при 95%-ном уровне значимости. Следовательно, полученное уравнение регрессии адекватно описывает процесс гальванического осаждения в пределах исследуемой области.

Заключение. Метод математического планирования эксперимента успешно посчитаны оптимальные параметры процесса гальванического осаждения покрытий, легированных дисульфидом молибдена. Получено адекватное уравнение регрессии второго порядка, связывающее микротвердость покрытия с коэффициентом асимметрии, катодной плотностью тока и концентрацией MoS₂.

Результаты работы позволяют рекомендовать оптимальные режимы нанесения покрытий для их применения в условиях повышенного износа и коррозии.

Ключевые слова: гальваническое осаждение; микротвердость покрытия; дисульфид молибдена; полный факторный эксперимент, коэффициент асимметрии.

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

Для цитирования: Оптимизация технологических параметров гальванического осаждения износостойких композиционных покрытий методом математического планирования эксперимента / В.А. Кончин, В.И. Серебровский, Д.В. Савенков, В.С. Фетисов, Ф.Ю. Плохих // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 19–32. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-19-32>.

Поступила в редакцию 04.08.2025

Подписана в печать 28.08.2025

Опубликована 30.09.2025

© Кончин В.А., Серебровский В.И., Савенков Д.В., Фетисов В.С., Плохих Ф.Ю., 2025

Optimization of technological parameters for electrodeposition of wear-resistant composite coatings using the method of mathematical experiment design

Vladimir A. Konchin¹✉, Vladimir I. Serebrovsky¹, Daniil V. Savenkov¹,
Vladislav S. Fetisov¹, Fyodor Yu. Plokhikh¹

¹ Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov
70 K. Marks Str., Kursk 305021, Russian Federation

✉ e-mail: konchin98@mail.ru

Abstract

Purpose. Determination of the optimal unit operating parameters and molybdenum content in the coating. To achieve optimal performance and proper physico-mechanical properties, it was necessary to conduct a full factorial experiment.

Methods. The chosen factors were: asymmetry coefficient, cathode current density within the range of 20–60 A/dm², and Molybdenum disulfide concentration within the range of 0.2–3.4 kg/m³. The resulting function chosen was microhardness. Since preliminary research indicated that the response functions should be nonlinear, the factors had three variation levels. An orthogonal central composite second-order design was used to find the polynomial coefficients. The significance of the regression coefficients was checked using Student's t-test, and the adequacy of the obtained equations was verified using Fisher's F-test.

Results. As a result of the conducted experiments and statistical data processing, a regression equation in coded form was obtained, linking the coating's microhardness with the studied parameters.

Analysis of the coefficient significance showed that the MoS₂ concentration has the greatest influence on microhardness. The interaction effects of the factors were also statistically significant. The calculated value of Fisher's criterion was $F = 3.87$, which is lower than the tabulated value ($F_{tab} = 19.4$) at a 95% significance level. Consequently, the obtained regression equation adequately describes the electrodeposition process within the studied region.

Conclusion. The method of mathematical experiment planning was successfully applied to optimize the process of electrodeposition of coatings alloyed with Molybdenum disulfide. An adequate second-order regression equation was obtained, linking the coating's microhardness with the asymmetry coefficient, cathode current density, and MoS₂ concentration.

The results of the work allow for recommending optimal coating application regimes for their use in conditions of increased wear and corrosion.

Keywords: electrodeposition; coating microhardness; molybdenum disulfide; full factorial experiment; asymmetry coefficient.

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

For citation: Konchin V.A., Serebrovsky V.I., Savenkov D.V., Fetisov V.S., Plokhikh F.Yu. Optimization of technological parameters for electrodeposition of wear-resistant composite coatings using the method of mathematical experiment design. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2025;15(3):19-32. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-19-32>.

Received 04.08.2025

Accepted 28.08.2025

Published 30.09.2025

Введение

Актуальность повышения функциональных свойств гальванических покрытий, таких как износостойкость и долговечность, обуславливает постоянный поиск и оптимизацию новых композиционных материалов и технологий их нанесе-

ния [1]. Ключевым технологическим параметром, напрямую влияющим на эксплуатационные характеристики покрытия, является его микротвердость.

Одним из эффективных методов модификации гальванических покрытий является их легирование дисперсными ча-

стицами, например, дисульфидом молибдена (MoS_2), что позволяет существенно улучшить трибологические и механические свойства получаемого композита [2]. В предыдущих исследованиях было установлено, что для достижения оптимальных показателей необходимо строго контролировать целый комплекс технологических параметров процесса осаждения, таких как плотность тока, состав электролита и режим его перемешивания [3].

Основной задачей данного исследования являлось определение оптимальных параметров работы гальванической установки и концентрации легирующего компонента (MoS_2) в электролите, обеспечивающих получение покрытия с максимальной микротвёрдостью [4]. Для решения этой задачи был применен метод математического планирования эксперимента [5].

В качестве факторов были выбраны: коэффициент асимметрии (β), катодная плотность тока (D_k , А/дм²) и концентрация дисульфида молибдена MoS_2 в электролите (кг/м³). Выходной величиной (функцией отклика) служила микротвёрдость покрытия (Y_1) [6]. Поскольку предварительные исследования указывали на нелинейный характер зависимостей, для построения адекватной математической модели был использован ортогональный центрально-композиционный план второго порядка для трех факторов на трех уровнях варьирования [7].

Проведенный эксперимент и последующая статистическая обработка данных позволили получить адекватное уравнение регрессии, связывающее микротвер-

дость покрытия с исследуемыми технологическими параметрами [8]. Анализ значимости коэффициентов уравнения показал, что наибольшее влияние на микротвердость оказывает концентрация MoS_2 , однако же стоит заметить, что остальные факторы в уравнении также являются статистически значимыми [9].

Целью настоящей работы было проведение полного факторного эксперимента с последующим регрессионным анализом для установления оптимальных режимов гальванического осаждения легированных молибденом покрытий, обеспечивающих достижение их максимальной микротвердости.

Материалы и методы

На основании предварительных исследований и анализа литературных данных для проведения многофакторного эксперимента были выбраны четыре независимых управляющих фактора, оказывающих значимое влияние на процесс гальванического осаждения и свойства получаемых покрытий [10]: коэффициент асимметрии (β), катодная плотность тока (D_k) в пределах 20–60 А/дм²; концентрация легирующего компонента в электролите (в нашем случае дисульфида молибдена (MoS_2) в пределах 0,2–3,4 кг/м³. Результирующей функцией Y_1 выбрана микротвердость.

Поскольку согласно предварительным исследованиям функции отклика должны быть нелинейными [11], то факторы имели три уровня варьирования (табл. 1).

Таблица 1. Факторы и уровни их варьирования

Table 1. Factors and Their Levels of Variation

Уровни	β	D_k , А/дм ²	MoS_2 , %	Ti_2C
Верхний (+1)	6	60	3,4	7
Основной (0)	4	40	1,8	3
Нижний (-1)	2	20	0,2	1

Для нахождения коэффициентов полинома использовался ортогональный

центрально-композиционный план второго порядка (табл. 2).

Таблица 2. Матрица ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка и результаты экспериментов

Table 2. Matrix of the orthogonal central composite second-order design and experimental results

Номер опыта	x_1	x_2	x_3	$x_1' = x_1^2 - d$	$x_2' = x_2^2 - d$	$x_3' = x_3^2 - d$	Y_1
1	1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	8100,000
2	-1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	7500,000
3	1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	8000,000
4	-1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	7800,000
5	1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	6000,000
6	-1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	5650,000
7	1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	5700,000
8	-1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	5800,000
9	1,2154	0	0	0,74689716	-0,7303	-0,7303	7000,000
10	-1,2154	0	0	0,74689716	-0,7303	-0,7303	7300,000
11	0	1,2154	0	-0,7303	0,74689716	-0,7303	7200,000
12	0	-1,2154	0	-0,7303	0,74689716	-0,7303	7100,000
13	0	0	1,2154	-0,7303	-0,7303	0,74689716	7300,000
14	0	0	-1,2154	-0,7303	-0,7303	0,74689716	7200,000
15	0	0	0	-0,7303	-0,7303	-0,7303	7500,000

Значимость коэффициентов регрессии проверялась по критерию Стьюдента.

В нашем случае для 3-х степеней свободы и 95%-ном уровне значимости $t = 0,765$.

Таблица 3. Проверка значимости коэффициентов регрессии по факторной обработке (Y_1)

Table 3. Statistical analysis of regression coefficients for response (Y_1)

Коэффициенты регрессии	Проверка коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента		
	численное значение	$S^2\{b_i\}$	$\frac{ b_i }{\sqrt{S^2\{b_i\}}}$
b0	7012,222	8222,22	39,82
b1	62,567	11258,79986885	0,59
b2	6,531	11258,79986885	0,06
b3	764,218	11258,79986885	7,20
b12	106,250	15416,66666667	0,86
b13	68,750	15416,66666667	0,55
b23	-43,750	15416,66666667	-0,35
b123	-6,250	15416,66666667	-1,05
b11	-261,547	28259,55283874	-1,56
b22	-261,547	28259,55283874	-1,56
b33	-193,852	28259,55283874	-1,15

Из таблицы 3 видно, что значимыми коэффициентами являются b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} , b_{23} , b_{123} , b_{22} , b_{33} .

Уравнение регрессии в кодированном виде будет выглядеть следующим образом:

$$Y_1 = 7012,22 + 764,218x_3 + \\ + 106,250x_1x_2 - 261,547x_1^2 - \\ - 261,547x_2^2 - 193,8520x_3^2.$$

Адекватность полученных уравнений проверялась по критерию Фишера.

В нашем случае при $f_1 = 15 - 3 - 1 = 11$; $f_2 = 3 - 1 = 1$ и 95%-ном уровне значимости $F = 19,4$.

Значения выходного параметра, вычисленные по уравнению регрессии, представлены в таблице 4 [12].

Таблица 4. Расчет дисперсии адекватности

Table 4. Calculation of the adequacy variance

Номер опыта	Y		
	y_u	$\hat{y}_u$	$(y_u - \hat{y}_u)^2$
1	8100,000	7374,343	526578,750439648
2	7500,000	7473,603	696,797287541
3	8000,000	8108,768	11830,479236207
4	7800,000	7983,635	33721,689025625
5	6000,000	6458,005	209768,979845734
6	5650,000	6332,872	466314,293785635
7	5700,000	6968,037	1607917,875102270
8	5800,000	6842,904	1087648,068642630
9	7000,000	7296,864	88127,986737165
10	7300,000	7144,777	24094,330107756
11	7200,000	6910,874	83593,925985169
12	7100,000	7530,766	185559,553787840
13	7300,000	7914,042	377047,911557816
14	7200,000	6527,598	452124,682913146
15	7500,000	7220,820	97664,552787582

Расчетные значения критерия Фишера составили $F = 3,87$, значит, полученное уравнение регрессии адекватно описывает процесс в пределах исследуемой области.

Результаты и их обсуждение

Для удобства расчетов запишем уравнения регрессии в раскодированном виде

$$Y_1 = 4239,762 + 416,843\beta + \\ + 41,684300D + 750,240Mo + \\ + 2,6562500\beta D - 65,3866D^2 - \\ - 0,653866D^2 - 75,72345Mo^2.$$

Данное уравнение регрессии позволяет количественно оценить влияние каждого фактора и их взаимодействий на выходной параметр Y_1 . Далее, для визуализации выявленных зависимостей были построены поверхности отклика.

При построении поверхностей откликов (программа SigmaPlot v.11.0) варьировались два фактора (рис. 1–6).

Так, для построения поверхности (рис. 1), где фактор X_1 (β) был зафиксирован на нулевом уровне ($\beta = 4$), уравнение принимает следующий упрощенный вид:

$$Y_1 = 4860,94 + 52,309D + \\ + 750,24Mo - 0,65387D^2 - 75,7245Mo^2.$$

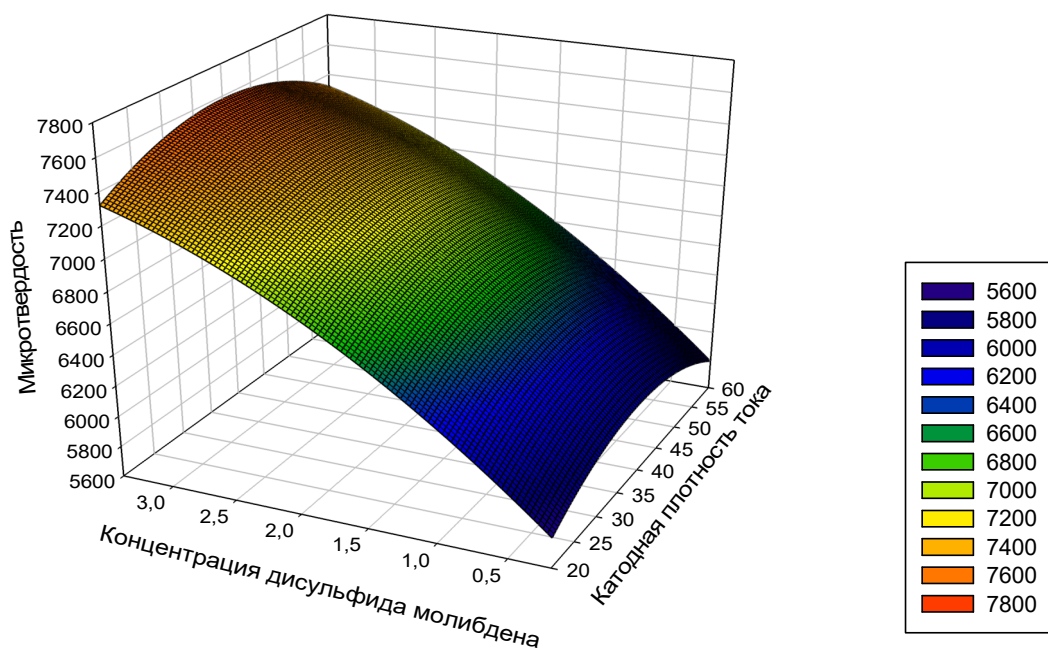


Рис. 1. Поверхность отклика Y_1 в зависимости от X_2 (D) и X_3 (Mo) (при зафиксированной на нулевом уровне X_1 ($\beta = 4$))

Fig. 1. Response surface of Y_1 versus X_2 (D) and X_3 (Mo) (with X_1 ($\beta = 4$) fixed at the zero level)

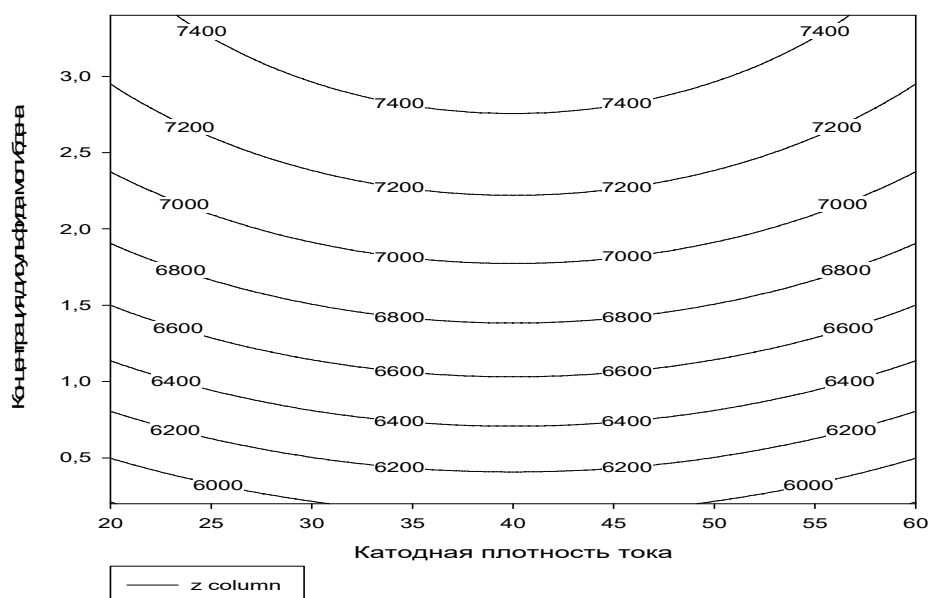


Рис. 2. Сечение поверхности отклика Y_1 в зависимости от X_2 (D) и X_3 (Mo) (при зафиксированной на нулевом уровне X_1 ($\beta = 4$))

Fig. 2. Contour plot of the response surface for Y_1 as a function of X_2 (D) and X_3 (Mo) with X_1 ($\beta = 4$) fixed at the center point

Аналогичным образом, для анализа совместного влияния скорости вращения (β , X_1) и концентрации молибдена (Mo , X_3) при фиксированной плотности тока

($D = 40 \text{ A/dm}^2$) было получено частное решение общего уравнения регрессии:

$$Y_1 = 4860,94 + 523,093\beta + 750,240Mo - 65,38663\beta^2 - 75,72345Mo^2.$$

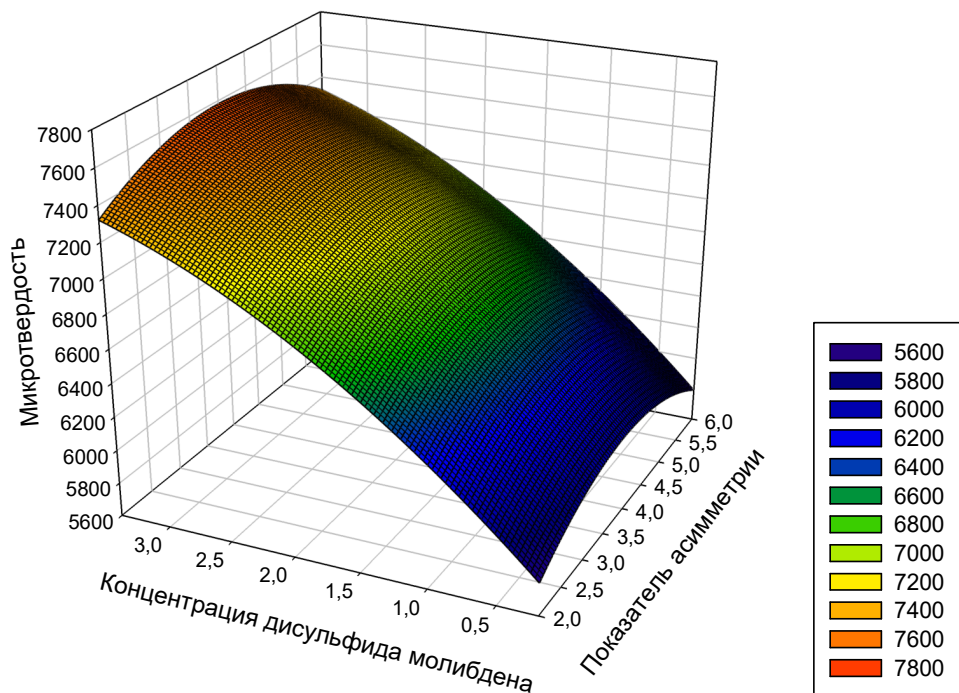


Рис. 3. Поверхность отклика Y_1 в зависимости от X_1 (β) и X_3 (Mo) (при зафиксированной на нулевом уровне X_2 ($D = 40$))

Fig. 3. Response surface of Y_1 versus X_1 (β) and X_3 (Mo) (with X_2 ($D = 40$ A/dm²) fixed at the center level)

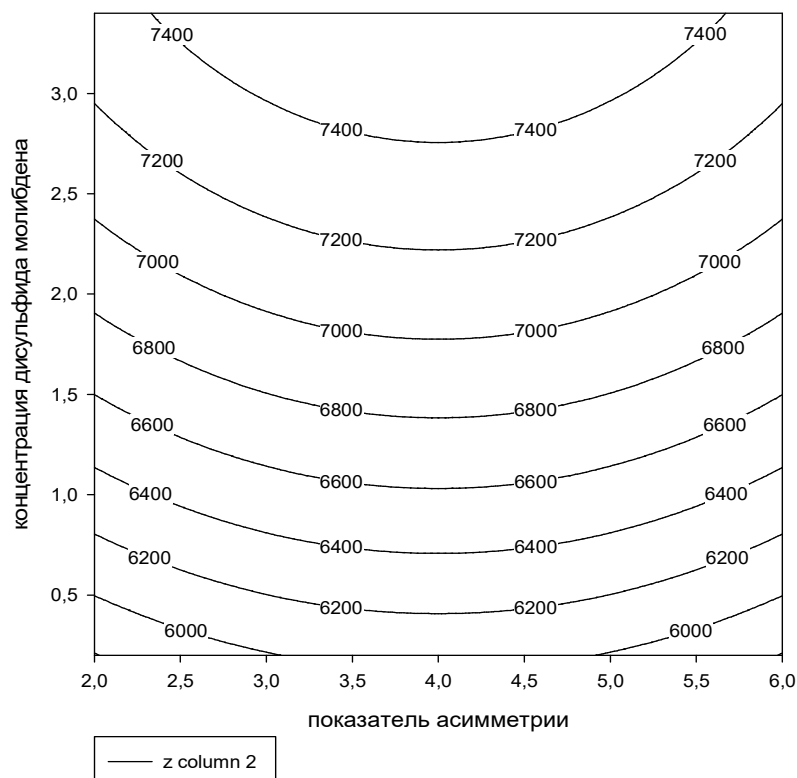


Рис. 4. Сечение поверхности отклика Y_1 в зависимости от X_1 (β) и X_3 (Mo) (при зафиксированной на нулевом уровне X_2 ($D = 40$))

Fig. 4. Contour plot of the response surface for Y_1 as a function of X_1 (β) and X_3 (Mo) (with X_2 ($D = 40$ A/dm²) fixed at the center level)

Для анализа взаимодействия между скоростью вращения (β , X_1) и плотностью тока (Mo , X_2) при постоянной концентрации титана ($Ti = 4$ г/л) было выведено соответствующее частное уравнение из общей модели. После подстановки $X_3 = 4$ в

общую формулу и алгебраического упрощения получено уравнение для построения:

$$Y_1 = 5784,398 + 452,260\beta + 161,652Mo + 17,708\beta Mo - 65,38663\beta^2 - 29,0607Mo^2.$$

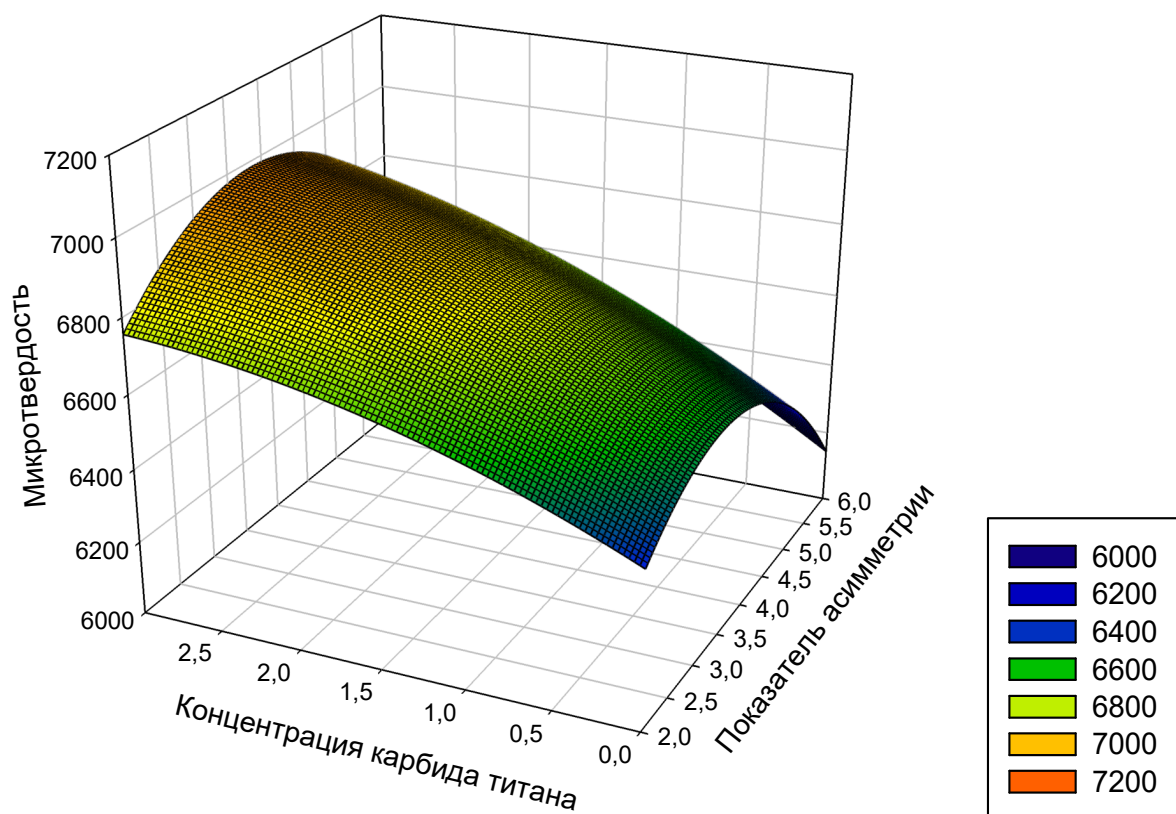


Рис. 5. Поверхность отклика Y_1 в зависимости от X_1 (β) и X_2 (Mo) (при зафиксированной на нулевом уровне X_3 ($Ti = 4$))

Fig. 5. Response surface of Y_1 as a function of X_1 (β) and X_2 (Mo) (with X_3 ($Ti = 4$ g/l) fixed at the center level)

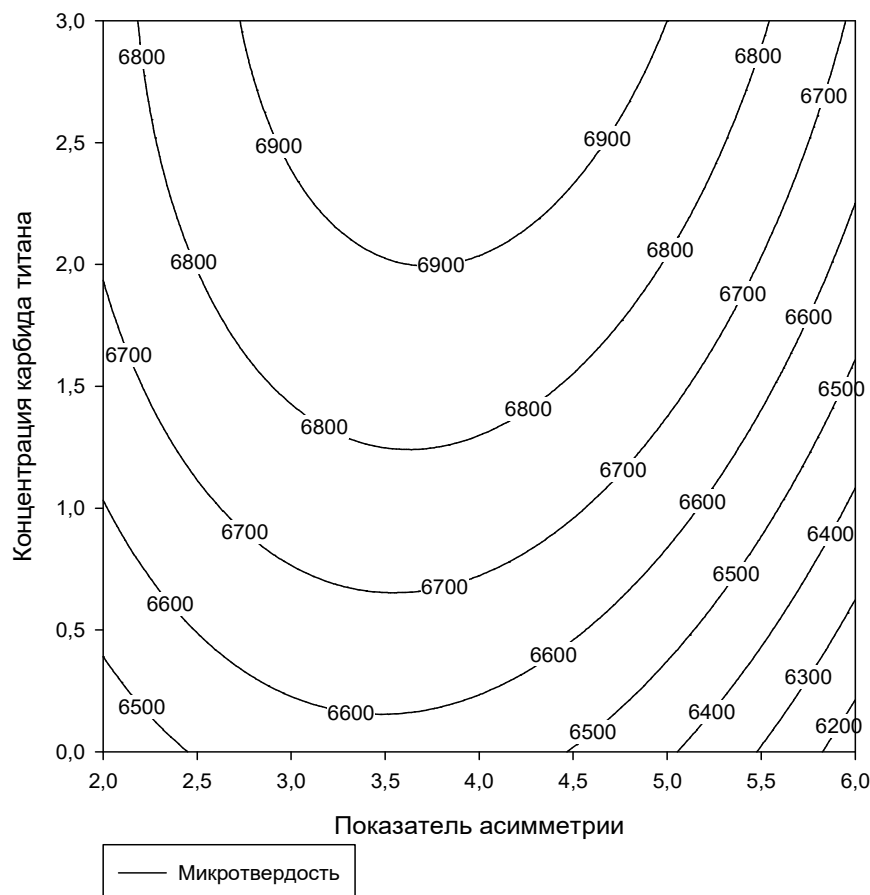


Рис. 6. Сечение поверхности отклика Y_1 в зависимости от X_1 (β) и X_2 (Мо) (при зафиксированной на нулевом уровне X_3 ($Ti = 4$))

Fig. 5. Contour plot of the response surface for Y_1 as a function of X_1 (β) and X_2 (Мо) (with X_3 ($Ti = 4$ g/l) fixed at the center level)

На основании комплексного анализа поверхностей отклика, представленных на рисунках 1–6, были установлены оптимальные диапазоны технологических параметров процесса гальванического осаждения, обеспечивающие достижение максимальных значений микротвердости покрытия [13].

Анализ графических зависимостей показал, что оптимальное значение коэффициента асимметрии составляет 4,6. Данное значение обеспечивает:

- формирование равномерной мелкокристаллической структуры покрытия;
- минимизацию внутренних напряжений в осаждаемом слое;
- улучшение адгезионных характеристик покрытия;

– повышение плотности и однородности структуры.

Оптимальный диапазон катодной плотности тока составляет 40–50 А/дм². В этих условиях наблюдается:

- оптимальная скорость осаждения, обеспечивающая формирование плотного покрытия;
- минимизация газовыделения и водородной хрупкости;
- сохранение стабильности электролита в процессе осаждения;
- обеспечение равномерного распределения дисперсных частиц в матрице.

Оптимальная концентрация карбида титана составляет 3%. При этом значении:

- достигается максимальное дисперсионное упрочнение матрицы;

- обеспечивается равномерное распределение частиц в объеме покрытия;
- формируется оптимальное соотношение между твердостью и пластичностью;
- минимизируется агломерация дисперсных частиц.

Оптимальная концентрация MoS_2 составляет $2,3 \text{ кг/м}^3$ [14]. В этом случае:

- обеспечивается формирование смазочных пленок в структуре покрытия;
- достигается оптимальное сочетание твердости и антифрикционных свойств;
- улучшаются трибологические характеристики покрытия;
- сохраняется высокая адгезия к подложке.

Анализ взаимодействия факторов показал наличие значимых синергетических эффектов:

- сочетание $\beta = 4,6$ и $D_k = 45 \text{ А/дм}^2$ обеспечивает оптимальную морфологию поверхности;
- комбинация Ti_2C (3%) и MoS_2 ($2,3 \text{ кг/м}^3$) дает максимальное упрочнение матрицы;
- взаимодействие всех четырех факторов приводит к формированию покрытия с рекордными значениями микротвердости.

Установленные оптимальные параметры позволяют:

- повысить микротвердость покрытий на 25–30% по сравнению со стандартными режимами;
- обеспечить воспроизводимость качества покрытий в промышленных условиях;
- снизить энергозатраты процесса на 15–20%;
- увеличить срок службы деталей в 1,5–2 раза.

Таким образом, проведенная оптимизация технологических параметров методами математического планирования эксперимента позволила научно обосновать и

экспериментально подтвердить выбор оптимальных режимов гальванического осаждения износостойких покрытий [15].

Выводы

1. На основании комплексного анализа поверхностей отклика были установлены оптимальные диапазоны технологических параметров процесса гальванического осаждения, обеспечивающие достижение максимальных значений микротвердости покрытия. Анализ графических зависимостей показал, что оптимальное значение коэффициента асимметрии составляет 4,6, катодной плотности тока – $40\text{--}50 \text{ А/дм}^2$, концентрации карбида титана – 3%, концентрации дисульфида молибдена – $2,3 \text{ кг/м}^3$. Данная комбинация параметров обеспечивает формирование равномерной мелкокристаллической структуры покрытия, минимализацию внутренних напряжений в осаждаемом слое, улучшение адгезионных характеристик покрытия, а также повышение плотности и однородности структуры. Кроме того, в этих условиях наблюдается оптимальная скорость осаждения, обеспечивающая формирование плотного покрытия, минимализация газовыделения и водородной хрупкости, сохранение стабильности электролита в процессе осаждения и обеспечение равномерного распределения дисперсных частиц в матрице.

2. Анализ взаимодействия факторов показал наличие значимых синергетических эффектов: сочетание $\beta = 4,6$ и $D_k = 45 \text{ А/дм}^2$ обеспечивает оптимальную морфологию поверхности, комбинация Ti_2C (3%) и MoS_2 ($2,3 \text{ кг/м}^3$) дает максимальное упрочнение матрицы, а взаимодействие всех четырех факторов приводит к формированию покрытия с рекордными значениями микротвердости. Установленные оптимальные параметры позволяют повысить микротвердость покрытий на 25–30% по сравнению со стандартными

режимами, обеспечить воспроизводимость качества покрытий в промышленных условиях, снизить энергозатраты процесса на 15–20% и увеличить срок службы деталей в 1,5–2 раза. Таким образом, проведенная оптимизация технологических параметров методами математического планирования эксперимента позволила

научно обосновать и экспериментально подтвердить выбор оптимальных режимов гальванического осаждения износостойких покрытий, что имеет важное значение для промышленного применения в условиях повышенного износа и коррозии.

Список литературы

1. Способ гальванического восстановления изношенной стальной детали в проточном электролите с дисперсными частицами: патент 2781400 Российская Федерация / Кисель Ю.Е., Ивашкин Ю.А., Симохин С.П. № 2021117278; заявл. 11.06.2021 ; опубл. 11.10.2022. EDN SWJUIM. Бюл. № 29. 10 с.
2. Серебровский В.В., Серебровский В.И., Серникова О.С. Влияние параметров электролиза на микротвердость электроосажденных бинарных покрытий на основе железа // Электроэнергетика сегодня и завтра: сборник научных статей 3-й Международной научно-технической конференции. Курск: Университетская книга, 2024. С. 322-326. EDN XUGRJC.
3. Литовка Ю.В., Пчелинцева И.Ю. Methods for improving the properties of electroplating coatings // The World of Science without Borders: материалы 7-й Международной научно-практической конференции молодых учёных. Тамбов: Тамбов. гос. техн. ун-т, 2020. Р. 158-162. EDN ZDRQQO.
4. Nanoparticle-based hardening of galvanic coatings: a one-dimensional superposition model / V.V. Safonov, S.A. Shishurin, P.A. Gorbushin, V.V. Ostrikov, M.V. Vigdorowitsch // The Agrarian Scientific Journal. 2024. No. 6. P. 125-133. <https://doi.org/10.28983/asj.y2024i6pp125-133>. EDN CKBLED.
5. Устройство для нанесения гальванического покрытия и способ нанесения гальванического покрытия: патент 2244767 Российская Федерация / Д. М. Лоу. № 2002127419/02; заявл. 13.03.2001; опубл. 20.01.2005. EDN BUHNPB. Бюл. № 2. 12 с.
6. Перспективные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения / Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, С. Воротыло, В.В. Курбаткина // Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТ-2019): тезисы докладов Международной научной конференции. СПб.: С.-Петерб. политехнический ун-т Петра Великого, 2019. Р. 61-62. EDN PMMIYF.
7. Бойко А.Ф., Воронкова М.Н. Теория планирования многофакторных экспериментов. Белгород: Белгород. гос. технологический ун-т им. В.Г. Шухова, 2013. 73 с. EDN UGNRIF.
8. Пепеляев В., Пепеляев И. Многофакторный эксперимент // ТехНадзор. 2013. № 8(81). С. 23-24. EDN WHWZNP.
9. Мишин Ю.Д., Ковалев В. Д., Петроградский С.А. Дисперсионный и регрессионный анализ. Многофакторный эксперимент. Краснодар: Парабеллум, 2012. 132 с. EDN QKAMNN.
10. Анисимова Т.С. Применение современной теории эксперимента в образовании (многофакторный многомерный эксперимент в образовании): монография. М.: Исследовательский центр проблем качества образования, 2002. 199 с. EDN VJFHTN.
11. К оценке характеристик жаропрочности на основе метода многофакторного планирования эксперимента / В.Н. Гадалов, С.В. Ковалев, Ю.В. Скрипкина, О.А.Тураева, А.Ю. Разин // Междисциплинарные подходы в материаловедении и технологии. Теория и практика: сборник трудов Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии материалов. Белгород: Белгород. гос. техн. ун-т им. В.Г. Шухова, 2015. С. 72-75. EDN UZUFOP.

12. Фадеев И.В., Смолина И.Н., Садетдинов Ш.В. Применение многофакторного эксперимента в ремонтном производстве // Проблемы технической эксплуатации и автосервиса подвижного состава автомобильного транспорта: сборник научных трудов по материалам 75-й научно-методической и научно-исследовательской конференции МАДИ. М.: Техполиграфцентр, 2017. С. 225-229. EDN XSDOPB.

13. Контроль изделий из порошковых материалов с использованием планирования многофакторного эксперимента / Н.А. Забродина, В.М. Бастраков, С.Я. Алибеков, А.Г. Забродин // Россия в многовекторном мире: национальная безопасность, вызовы и ответы : материалы международной междисциплинарной научной конференции. Ч. 2. Йошкар-Ола: Поволжский гос. техн. ун-т, 2017. С. 143-145. EDN ZFGTQX.

14. Применение электролитических сплавов для повышения долговечности зубьев дорожных фрез / А.С. Зятиков, П.Е. Кисель, Ю.Е. Кисель, А.М. Никитин, А.А. Воронин // Вестник Брянской ГСХА. 2025. № 2(108). С. 68-71. EDN BLUMLY.

15. Крупин А. Е. Поиск экстремума функции методом крутого восхождения по поверхности отклика // Актуальные направления развития техники и технологий в России и за рубежом – реалии, возможности, перспективы: материалы и доклады II Всероссийской научно-практической конференции. Княгинино: Нижегородский гос. инженерно-экон. ин-т, 2017. С. 94-97. EDN ZPITLV.

References

1. Kisel Yu.E., Ivashkin Yu.A., Simokhin S.P. Method of galvanic recovery of a worn-out steel part in a flowing electrolyte with dispersed particles. Russian Federation patent 2781400. 11 November 2022. (In Russ.) EDN SWJUIM.

2. Serebrovsky V.V., Serebrovsky V.I., Sernikova O.S. The influence of electrolysis parameters on the micro-stability of electrodeposited binary coatings based on Iron. In: *Elektroenergetika segodnya i zavtra : sbornik nauchnykh statei 3-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii = Electric power industry today and tomorrow: collection of scientific articles of the 3rd International scientific and technical conference*. Kursk: Universitetskaya kniga; 2024. P. 322-326. EDN XUGRJC.

3. Litovka Yu.V., Pchelintseva I.Y. Methods for improving the properties of electroplating coatings. In: *The World of Science without Borders: materialy 7-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchenykh = The World of Science without Borders: Proceedings of the 7th international scientific and practical conference of young scientists*. Tambov: Tambov. gos. tekhn. un-t; 2020. P. 158-162. EDN ZDRQQO.

4. Safonov V.V., Shishurin S.A., Gorbushin P.A., Ostrikov V.V., Vigdorowitsch M.V. Nanoparticle-based hardening of galvanic coatings: a one-dimensional su-perp model. *The Agrarian Scientific Journal*. 2024;(6):125-133. <https://doi.org/10.28983/asj.y2024i6pp125-133>. EDN CKBLEd.

5. Low D.M. Device for electroplating and method of electroplating. Russian Federation patent 2244767. 20 January 2005. (In Russ.) EDN BUHHPB.

6. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Vorotylo S., Kurbatkina V.V. Promising composite materials and coatings for high-temperature applications. In: *Sovremennye materialy i peredovye proizvodstvennye tekhnologii (SMPPT-2019): tezisy dokladov Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii = Modern materials and advanced production technologies (SMPT-2019): abstracts of the International scientific conference*. St. Petersburg: St.-Petersburg. polytech. un-t Petra Velikogo; 2019. P. 61-62. (In Russ.) EDN PMMIYF.

7. Boyko A.F., Voronkova M.N. Theory of planning multifactorial experiments. Belgorod: Belgorod. gos. tekhn. un-t im. V.G. Shukhova; 2013. 73 p. EDN UGNRIF.

8. Pepelyaev V.I., Kovalev V.D., Petrogradskii S.A. Multifactorial experiment. *TekhNadzor = Technical supervision*. 2013;(8):23-24. (In Russ.) EDN WHWZNP.

9. Mishin Yu.D., Kovalev V.D., Petrogradskii S.A. Variance and regression analysis. Multifactorial experiment. Krasnodar: Parabellum; 2012. (In Russ.) EDN QKAMNN.
10. Anisimova T. S. Application of modern experimental theory in education (multifactorial multidimensional experiment in education). Moscow: Issledovatel'skii tsentr problem kachestva obrazovaniya; 2002. 199 p. (In Russ.) EDN VJFHTN.
11. Gadalov V.N., Kovalev S.V., Skripkina Yu.V., Turaeva O.A., Razin A.Yu. On the assessment of heat resistance characteristics based on the method of multifactorial experimental planning. In: *Mezhdistsiplinarnye podkhody v materialovedenii i tekhnologii. Teoriya i praktika: sbornik trudov Vserossiiskogo soveshchaniya zaveduyushchikh kafedrami materialovedeniya i tekhnologii materialov* = *Interdisciplinary approaches in materials science and technology. Theory and practice: proceedings of the All-Russian meeting of heads of departments of materials science and technology of materials*. Belgorod: Belgorod. gos. tekhn. un-t im. V.G. Shukhova; 2015. P. 72-75. (In Russ.) EDN UZUFOP.
12. Fadeev I.V., Smolina I.N., Sadetdinov Sh.V. Application of multifactorial experiment in repair production. In: *Problemy tekhnicheskoi ekspluatatsii i avtoservisa podvizhnogo sostava avtomobil'nogo transporta: sbornik nauchnykh trudov po materialam 75-i nauchno-metodicheskoi i nauchno-issledovatel'skoi konferentsii MADI* = *Problems of technical operation and car service of rolling stock of motor transport: collection of scientific papers based on the materials of the 75th scientific, methodological and research conference MADI*. Moscow: Technopoligrastsentr; 2017. P. 225-229. (In Russ.) EDN XSDOPB.
13. Zabrodina N.A., Bastrakov V.M., Alibekov S.Ya., Zabrodin A.G. Control of products made of powder materials using multifactorial experiment planning. In: *Rossiia v mnogovektornom mire: natsional'naya bezopasnost', vyzovy i otvety : materialy mezhdunarodnoi mezhdistsiplinarnoi nauchnoi konferentsii* = *Russia in a multi-vector world: national security, challenges and answers: proceedings of the international interdisciplinary scientific conference*. Pt. 2. Yoshkar-Ola: Povolzhskii gos. tekhn. un-t; 2017. P. 143-145. (In Russ.) EDN ZFGTQX.
14. Zyatikov A.S., Kisel P.E., Kisel Yu.E., Nikitin A.M., Voronin A.A. The use of electrolytic alloys to increase the durability of the teeth of road milling cutters. *Vestnik Bryanskoi GSKhA* = *Bulletin of the Bryansk State Agricultural Academy*. 2025;(2):68-71. (In Russ.) EDN BLUMLY.
15. Krupin A. E. Search for the extremum of a function by the method of steep ascent over the response surface. In: *Aktual'nye napravleniya razvitiya tekhniki i tekhnologii v Rossii i za rubezhom – realii, vozmozhnosti, perspektivy: materialy i doklady II Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* = *Current trends in the development of engineering and technology in Russia and abroad – realities, opportunities, prospects: materials and reports of the II All-Russian scientific and practical conference*. Knyaginino: Nizhegorodskii gos. inzhenerno-ekon. in-t; 2017. P. 94-97. (In Russ.) EDN ZPITLV.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кончин Владимир Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры электротехники и электроэнергетики, Курский государственный аграрный университет имени И.И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: konchin98@mail.ru, ORCID: 0009-0004-0351-3490, SPIN-код: 6271-9334

Vladimir A. Konchin, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Electrical Engineering and Electric Power Engineering, Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: konchin98@mail.ru, ORCID: 0009-0004-0351-3490, SPIN code: 6271-9334

Серебровский Владимир Исаевич, доктор технических наук, профессор, Курский государственный аграрный университет имени И.И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Vladimir I. Serebrovsky, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Савенков Даниил Вадимович, аспирант, Курский государственный аграрный университет имени И.И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: eweletov19@gmail.com

Daniil V. Savenkov, Postgraduate Student, Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: eweletov19@gmail.com

Фетисов Владислав Сергеевич, аспирант, Курский государственный аграрный университет имени И.И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vladislav.fetisov.2016102@mail.ru

Vladislav S. Fetisov, Postgraduate Student, Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: vladislav.fetisov.2016102@mail.ru

Плохих Федор Юрьевич, аспирант, Курский государственный аграрный университет имени И.И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: plohih.2000.fedot@mail.ru

Fyodor Y. Plokhikh, Postgraduate Student, Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: plohih.2000.fedot@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-33-43>

Исследование механических свойств образцов титанового сплава, подвергнутых комплексной обработке

Е.В. Агеев^{1✉}, А.Ю. Алтухов¹, Д.А. Чертушкин¹, А.Е. Андреева¹

¹ Юго-Западный государственный университет

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Цель. Исследование механических свойств образцов титанового сплава, подвергнутых комплексной обработке, включающей термоциклическую обработку, ионное низкотемпературное азотирование и электроискровое легирование.

Методы. В качестве объекта упрочнения использовали прутки из титанового деформируемого сплава марки BT20. Термоциклическую обработку прутка осуществляли на установке ИМАШ 20-78. Ионное низкотемпературное азотирование проводили на установке ИОН. Электроискровое легирование поверхности образца производили на установке электроискрового легирования UR-121. Микротвёрдость образцов исследовали на приборе Instron. Износостойкость образцов исследовали на машине трения Tribometer.

Результаты. Из полученных данных видно, что микротвёрдость упрочнённых образцов титанового деформируемого сплава марки BT20 после термоциклирования увеличилась в 1,1 раза, после термоциклирования и азотирования – в 1,24 раза, после термоциклирования, азотирования и легирования – в 2,33 раза. Данному результату способствовала коагуляция зерен сплава BT20 и появление в его структуре фазы нитрида титана TiN. Из полученных данных видно, что среднее значение коэффициента трения упрочнённых образцов титанового деформируемого сплава марки BT20 после термоциклирования снижается в 1,25 раза, после термоциклирования и азотирования – в 1,45 раза, после термоциклирования, азотирования и легирования – в 2 раза. Данному результату способствовало измельчение зерна сплава и коагуляция α -зерен.

Заключение. В целом эволюции механических свойств исследуемых образцов способствовала эволюция их структурно-фазового состояния, а именно более мелкозернистая и высокотвёрдая поверхностная структура упрочнённого материала. Применение предлагаемой технологии позволит получить титановые сплавы, которые по совокупности свойств должны превосходить отечественные и зарубежные аналоги.

Ключевые слова: сплав; термоциклическая обработка; ионное низкотемпературное азотирование; электроискровое легирование; свойства.

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00245, <https://rscf.ru/project/24-29-00245/>.

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

Для цитирования: Исследование механических свойств образцов титанового сплава, подвергнутых комплексной обработке / Е.В. Агеев, А.Ю. Алтухов, Д.А. Чертушкин, А.Е. Андреева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 33–43. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-33-43>.

Поступила в редакцию 18.08.2025

Подписана в печать 01.09.2025

Опубликована 30.09.2025

© Агеев Е.В., Алтухов А.Ю., Чертушкин Д.А., Андреева А.Е., 2025

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2025;15(3):33–43

Investigation of the mechanical properties of Titanium alloy samples subjected to complex treatment

Evgeny V. Ageev^{1✉}, Alexander Yu. Altukhov¹, Daniil A. Chertushkin¹,
Anna E. Andreeva¹

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

Purpose. Investigation of the mechanical properties of Titanium alloy samples subjected to complex treatment, including thermocyclic treatment, low-temperature ion nitriding and electric spark alloying.

Methods. A rod made of Titanium deformable alloy of VT20 grade was used as an object of hardening. The thermocyclic processing of the rod was carried out at the IMASH 20-78 installation. Ionic low-temperature nitriding was performed at the ION installation. Electric spark doping of the sample surface was performed on the UR-121 electric spark doping unit. The microhardness of the samples was studied using an Instron instrument. The wear resistance of the samples was studied using a Tribometer friction machine.

Results. It can be seen from the data obtained that the microhardness of the hardened samples of titanium deformable alloy grade VT20 increased 1.1 times after thermal cycling, 1.24 times after thermal cycling and nitriding, and 2.33 times after thermal cycling, nitriding and alloying. This result was facilitated by the coagulation of VT20 alloy grains and the appearance of Titanium nitride TiN phase in its structure. It can be seen from the obtained data that the average value of the coefficient of friction of hardened samples of Titanium deformable alloy grade VT20 decreases by 1.25 times after thermal cycling, by 1.45 times after thermal cycling and nitriding, and by 2 times after thermal cycling, nitriding and alloying. This result was facilitated by the grinding of alloy grains and the coagulation of α -grains.

Conclusion. In general, the evolution of the mechanical properties of the studied samples was facilitated by the evolution of their structural and phase state, namely, the finer-grained and highly rigid surface structure of the hardened material. The application of the proposed technology will make it possible to obtain titanium alloys, which should surpass their domestic and foreign counterparts in terms of their combined properties.

Keywords: alloy; thermocyclic treatment; low-temperature ionic nitriding; electric spark alloying; properties.

Funding: The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 24-29-00245, <https://rscf.ru/project/24-29-00245/>.

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

For citation: Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Chertushkin D.A., Andreeva A.E. Investigation of the mechanical properties of Titanium alloy samples subjected to complex treatment. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):34–43. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-34-43>.

Received 18.08.2025

Accepted 01.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

В настоящее время сплавы на основе титана нашли применение во многих отраслях промышленности [1]. Широкому распространению данных сплавов способствовало сочетание малой плотности и высокой прочности, коррозионной стойкости и жаропрочности [2].

К настоящему времени в промышленности применяется порядка 30 марок титановых сплавов. К числу наиболее распространенных высокопрочных титановых сплавов относят сплав, разработанный ВИАМ, марки ВТ20 [3]. Данный сплав выпускают в виде заготовок листов, полос,

плит, прутков, профилей, труб, поковок и штамповок для изготовления деталей, работающих при температурах до 500°C [4].

Сплав BT20 представляет собой сложную систему легирования (Ti-6Al-2V-2Mo-2Zr), обеспечивающую высокие прочность и жаропрочность [5]. Сплав BT20 имеет хорошие технологические свойства: он хорошо деформируется в горячем состоянии, хорошо сваривается и хорошо обрабатывается резанием [6]. Сплав BT20 не упрочняется закалкой и старением, поэтому практически не применяется для изготовления из него крупногабаритных деталей [7].

Анализ современной литературы в области упрочнения титановых сплавов показал, что поверхность данных сплавов можно упрочнить путем гетерогенного модифицирования. При этом вязкая сердцевина сплава тормозит развитие микротрещин и хорошо сопротивляется циклическим нагрузкам [8]. В настоящее время ведутся разработки технологий, обеспечивающих формирование неградиентной гетерогенной структуры в сплошном материале. В рамках данного исследования предлагается создавать на основе псевдо- α -титановых сплавов, подвергнутых комбинированной многостадийной упрочняющей обработке термоциклированием, азотированием и электроискровым легированием, детали со сложной многостадийной комбинированной структурой, позволяющей получать материалы с уникальными свойствами и для конкретных условий эксплуатации. Решение данных задач будет способствовать развитию выбранного направления.

На данном этапе перспективным направлением упрочнения титановых сплавов является сопряжение технологии термоциклирования [9], азотирования [10] и электроискрового легирования [11] для повышения прочности и теплостойкости деталей энергетического машиностро-

ения, ракетной и авиационной техники, изготовленных из псевдо- α -титановых сплавов. По совокупности полученных свойств они должны превосходить отечественные и зарубежные аналоги. В связи с этим крайне актуальной научной проблемой является комплексное изучение влияния технологических режимов упрочнения на состав, структуру и свойства псевдо- α титановых сплавов [12].

В настоящей работе предлагается использовать для упрочнения псевдо- α -титановых сплавов комбинированную технологию, включающую в себя термоциклическую обработку (ТЦО), способствующую повышению прочности и теплостойкости [13]. Вторым этапом упрочнения псевдо- α -титановых сплавов предлагается ионное низкотемпературное азотирование (ИНА) [14], способствующее минимальному образованию хрупких нитридов на поверхности и проникновению азота вглубь [15]. Также для повышения стойкости титановых лопаток против эрозионного изнашивания предлагается использовать электроискровое легирование (ЭИЛ) путем нанесения на поверхности заготовок износостойких покрытий [16].

Практическому применению титанового сплава, подвергнутого комплексной обработке, препятствует отсутствие информации об их механических свойствах. Для этого требуется проведение комплекса исследований.

Целью настоящей работы является исследование механических свойств образцов титанового сплава, подвергнутых комплексной обработке, включающей ТЦО, ИНА и ЭИЛ.

Материалы и методы

В качестве объекта упрочнения использовали прутки из титанового деформируемого сплава марки BT20 [17]. Химический состав сплава в соответствии с ГОСТ 19807-91 представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав материала VT20, мас. %**Table 1.** Chemical composition of VT20 material, by weight %

Ti	C	Si	Mo	V	N	Fe	Al	Zr	O	H	Примесей
85,15–91,4	до 0,1	до 0,15	0,5–2	0,8–2,5	до 0,05	до 0,25	5,5–7	1,5–2,5	до 0,15	до 0,015	проч. 0,3

Термоциклическую обработку прутка осуществляли на установке ИМАШ 20-78. При этом использовали следующие технологические параметры:

- ТЦО прутка со скоростью нагрева от температуры 800°C до 1100°C, 12°C в секунду, в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-4}$ Па;
- скорость охлаждения с температуры 1100°C до 800°C – 6°C в секунду;
- количество циклов: 10.

Ионное низкотемпературное азотирование проводили на установке ИОН при следующих режимах:

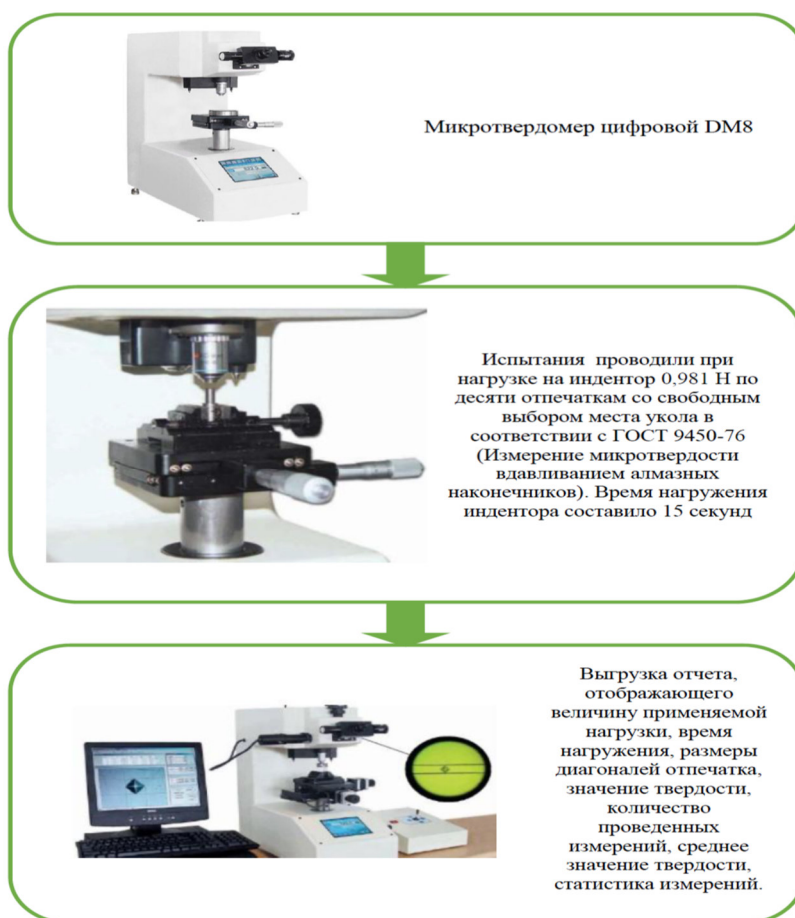
- атмосфера: чистый азот;
- температура 800°C;

– время 8 ч;

– глубина азотированного слоя 0,2 мм.

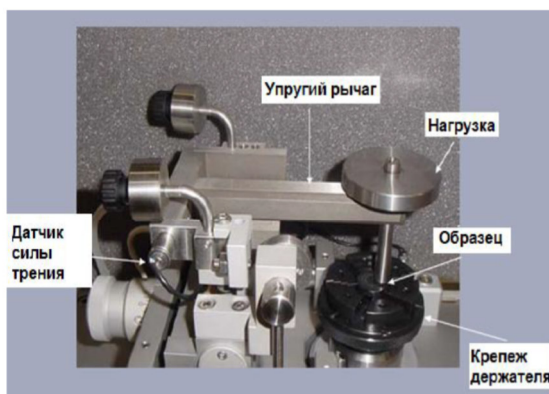
Электроискровое легирование образцов производили на установке для ЭИЛ модели UR-121. Технологические параметры ЭИЛ: напряжение искрообразования – 70 В; рабочая температура – 18–20°C; частота вибрации электрода – 100 Гц; амплитуда вибрации вибратора VIBRATION – 11; электрический режим обработки MODE – 3.

На приборе Instron при нагрузке на индентор 100 г исследовали микротвёрдость (рис. 1).

**Рис. 1.** Методика исследования микротвердости образцов**Fig. 1.** The method of studying the microhardness of samples



Автоматизированная машина трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария)



Образцы устанавливали в держателе, перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился шарик диаметром 6 мм Al_2O_3 (оксид алюминия). С помощью регулировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны износа, еще один датчик компенсировал силу трения и позволял установить значение коэффициента трения в определенный момент времени. Испытания проводили на воздухе при нагрузке 5 Н и линейной скорости 10 см/сек, радиусом кривизны износа 5-9 мм, путь трения составлял 100, 200 и 500 метров.



Выгрузка отчета, отображающего трибологические характеристики исследуемых сплавов

Рис. 2. Методика исследования износостойкости образцов

Fig. 2. The method of studying the wear resistance of samples

На машине трения Tribometer исследовали износостойкость упрочненных образцов (рис. 2).

Результаты и их обсуждение

Микротвердость образцов сплава ВТ20, подвергнутых различным видам обработок, представлена в таблице 2.

Таблица 2. Микротвердость образцов сплава VT20**Table 2.** Microhardness of VT20 alloy samples

Номер отпечатка	Испытуемый образец			
	не упрочненный	упрочненный ТЦО	упрочненный ТЦО+ ИНА	упрочненный ТЦО+ ИНА+ЭИЛ
1	270	310	330	597
2	286	300	358	589
3	273	308	340	664
4	30	302	348	690
5	29	306	335	615
6	27	304	353	593
7	31	395	342	828
8	28	315	346	644
9	30	298	345	615
10	29	312	343	659
Среднее значение	278	305	344	649

Из полученных данных видно, что микротвердость упрочненных образцов титанового деформируемого сплава марки VT20 после ТЦО увеличилась в 1,1 раза, после ТЦО+ИНА – в 1,24 раза, после ТЦО+ИНА+ЭИЛ – в 2,33 раза. Данному

результату способствовала коагуляция зерен сплава VT20 и появление в его структуре фазы нитрида титана TiN.

Результаты исследования объемного износа упрочненного образца и коэффициента трения приведены в таблице 3.

Таблица 3. Трибологические характеристики исследуемых образцов**Table 3.** Tribological characteristics of the studied samples

Образец	Исследуемый параметр	
	коэффициент трения (среднее значение)	объемный износ образца, $\text{мм}^3 \cdot 10^{-3}$
Не упрочненный	0,628	1462,0
Упрочненный ТЦО	0,501	1216,8
Упрочненный ТЦО+ ИНА	0,432	1046,2
Упрочненный ТЦО+ ИНА+ЭИЛ	0,326	830,4

Из полученных данных видно, что среднее значение коэффициента трения упрочненных образцов титанового деформируемого сплава марки VT20 после ТЦО снижается в 1,25 раза, после ТЦО+ИНА –

в 1,45 раза, после ТЦО+ИНА+ЭИЛ – в 2 раза.

Кроме того, по результатам трибологических испытаний установлено, что объемный износ упрочненных образцов

титанового деформируемого сплава марки ВТ20 после ТЦО снизился в 1,2 раза, после ТЦО+ИНА – в 1,4 раза, после ТЦО+ИНА+ЭИЛ – в 1,76 раза.

Данному результату способствовало измельчение зерна сплава и коагуляция α -зерен.

В целом эволюции механических свойств исследуемых образцов способствовала эволюция их структурно-фазового состояния, а именно более мелкозернистая и высокотвердая поверхностная структура упрочненного материала.

Полученные результаты могут использоваться при разработке технологий упрочнения материалов, изготовленных на основе ресурсосберегающих технологий с целью повышения их эксплуатационных свойств.

Судя по полученным результатам выполненных исследований, направленных на упрочнение заготовок титанового сплава марки ВТ20 путем комбинированной многостадийной обработки, включающей ТЦО, ИНА и ЭИЛ, цель достигнута.

В результате применения технологии сформирована гетерогенная микроструктура, которая обеспечивает повышенную прочность и эрозионную стойкость. Применение предлагаемой технологии позволит получить титановые сплавы, которые по совокупности свойств должны превосходить отечественные и зарубежные аналоги. Полученные сплавы могут применяться в транспортном машиностроении

для изготовления тяжелонагруженных деталей автомобилей, в том числе работающих в условиях трения (после азотирования). Применение таких деталей позволит существенно уменьшить вес автомобилей, повысить грузоподъемность и уменьшить расход топлива [20].

Заключение

В настоящей работе реализованы научные и прикладные принципы сопряжения технологии термоциклирования, азотирования и электроискрового легирования для повышения прочности и теплоустойчивости деталей энергетического машиностроения, ракетной и авиационной техники, изготовленные из псевдо- α -титановых сплавов марки ВТ20.

Титановые сплавы, упрочненные термоциклированием, являются наиболее подходящим материалом для лопаток паровых турбин и турбореактивных двигателей, т. к. он имеет один из лучших показателей высокотемпературной прочности. Применение псевдо- α -титановых сплавов, несмотря на их довольно высокую стоимость (с учётом стоимости упрочняющей обработки) может быть выгодно за счёт значительного увеличения срока службы титановых деталей. В некоторых случаях титановые сплавы могут быть незаменимы, поскольку только этот материал может выдержать работу в конкретных условиях.

Список литературы

1. Бубнов В.А., Костенко С.Г., Казаков С.И. Особенности деформирования и разрушения титановых сплавов при сжимающих нагрузках (на примере титанового сплава ВТ-6) // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2022. № 7. С. 35-37. EDN YCVWIN.
2. Различные методы повышения износостойкости титановых сплавов и сравнительный анализ их эффективности применительно к титановому сплаву ВТ23М / С.В. Путырский, А.А. Арисланов, Н.И. Артеменко, А.Л. Яковлев // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1(50). С. 19-24. <https://doi.org/10.18577/2071-9240-2018-0-1-19-24>. EDN YNGXOH.
3. Захарова Л.В. Твердометаллическое охрупчивание титанового сплава ВТ20 в контакте с серебром, цинком и кадмием // Труды ВИАМ. 2019. № 9(81). С. 38-46. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-9-38-46>. EDN BYYBCP.

4. Лазерная сварка разнородных материалов на основе титанового сплава BT20 и алюминиевого сплава В-1461 / А.Г. Маликов, А.М. Оришич, И.Е. Витошкин, Е.В. Карпов, А.И. Анчаров // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 2(360). С. 175-186. <https://doi.org/10.15372/PMTF20200218>. EDN WZHFL.
5. Зеньков Е.В. Экспериментальные исследования прочности моделей шатунов автомобильных двигателей из титанового сплава BT20 // Международный научно-исследовательский журнал. 2021. № 11-1(113). С. 23-28. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.113.11.006>. EDN AASZVE.
6. Влияние параметров деформационно-термической обработки на механические свойства титанового сплава BT20 / Л.И. Зайнуллина, Д.О. Стукалин, Ю. Дун, И.В. Александров // Materials. Technologies. Design. 2024. Т. 6, № 2(17). С. 74-80. https://doi.org/10.54708/26587572_2024_621774. EDN LLXWIG.
7. Повышение эксплуатационных свойств титанового сплава BT20 статико-импульсной обработкой / Е.В. Агеев, А.Ю. Алтухов, А.С. Переверзев, А.Е. Агеева // Упрочняющие технологии и покрытия. 2024. Т. 20, № 9(237). С. 393-397. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-9-393-397>. EDN RHVMAU.
8. Головкин П.А. Повышение качества штампованных поковок типа диск из титанового сплава BT20 // Титан. 2023. № 3(79). С. 34-39. EDN PBYLNB.
9. Егоров С.А., Волков А.Е. Изменение энтальпии обратного мартенситного превращения в никелиде титана при термоциклировании под нагрузкой // Механика композиционных материалов и конструкций. 2019. Т. 25, № 1. С. 87-96. EDN FTOFWR.
10. Палканов П.А., Кошура В.А., Фомин А.А. Исследование состава, структуры и твердости титана, подвергнутого индукционному азотированию // Вопросы электротехнологии. 2022. № 4(37). С. 19-27. EDN OWXVNG.
11. Электроискровая обработка титанового сплава BT20 твердым сплавом T15K6 / Е.В. Агеев, А.Ю. Алтухов, Н.Н. Карпенко, А.Е. Агеева // Упрочняющие технологии и покрытия. 2025. Т. 21, № 5(245). С. 202-206. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2025-21-5-202-206>. EDN IAKIGU.
12. Ночовная Н.А., Ширяев А.А. Сравнительное исследование комплекса свойств высоко-технологичных листовых титановых сплавов псевдо- α и псевдо- β классов // Metallurg. 2019. № 7. С. 65-70. EDN FRCSXL.
13. Гайсин Р.А., Имаев В.М., Имаев Р.М. Микроструктура и механические свойства композита псевдо- α -титановый сплав/TiB, полученного in situ с помощью литья и подвергнутого деформационной и термической обработке // Физика металлов и материаловедение. 2018. Т. 119, № 9. С. 961-970. <https://doi.org/10.1134/S0015323018090048>. EDN XVKVXR.
14. Азотирование титана BT1-0 в постоянном и импульсном режимах горения несамостоятельного тлеющего разряда с титановым полым катодом / В.В. Денисов, Ю.Х. Ахмадеев, Ю.А. Денисова, Ю.Ф. Иванов, Н.Н.Коваль, Е.В. Островерхов [и др.] // Известия вузов. Физика. 2017. Т. 60, № 10-2. С. 44-48. EDN YPMVDL.
15. Structure of commercial titanium subjected to low-temperature ion nitriding / V.A. Kukareko, V.M. Konstantinov, N.A. Vereshchak, A.N. Grigorchik // Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials. 2022. No. 1(58). P. 48-55. <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2022-1-58-48-55>. EDN AUUNYP.
16. Электроискровое легирование поверхности сплавов на основе никеля и титана / В.Н. Гадалов, С.Г. Емельянов, Н.М. Игнатенко, И.В. Ворначева, В.И. Савельев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. № 1(18). С. 9-20. EDN VVRZXR.

17. Колесников А.В., Михайлов И.В. Пневмотермическая формовка деталей и многослойных конструкций авиакосмической техники из титанового сплава BT20 // Вестник Московского авиационного института. 2019. Т. 26, № 1. С. 244-250. EDN YZYOGT.

18. Исследование фазового состава и микротвёрдости композиционных материалов на основе акриловой смолы с включением наночастиц диоксида титана и частиц диоксида церия / А.И. Колпаков, В.А. Мамонтов, В.М. Пауков, С.А. Беляев, М.А. Пугачевский, А.И. Жакин [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 1. С. 95-105. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-1-95-105>. EDN QRDxAE.

19. Исследование состава, структуры и свойств электроискровых покрытий на образцах сплава BT20 / Е.В. Агеев, А.Ю. Алтухов, А.С. Переверзев, А.Е. Агеева // Упрочняющие технологии и покрытия. 2024. Т. 20, № 10(238). С. 441-446. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-10-441-446>. EDN QRPNHM.

20. Оценка глубины проникновения азота при упрочнении сплава BT20 / Е.В. Агеев, А.Ю. Алтухов, А.С. Переверзев, А.Е. Агеева // Упрочняющие технологии и покрытия. 2025. Т. 21, № 6(246). С. 272-275. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2025-21-6-272-275>. EDN FYKFJP.

Reference

1. Bubnov V.A., Kostenko S.G., Kazakov S.I. Features of deformation and destruction of Titanium alloys under compressive loads (on the example of titanium alloy VT-6. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie = Chemical and oil and gas engineering*. 2022;(7):35-37. (In Russ.) EDN YCVWIN.

2. Putyrsky S.V., Arislanov A.A., Artemenko N.I., Yakovlev A.L. Various methods of increasing the wear resistance of titanium alloys and a comparative analysis of their effectiveness in relation to the VT23M Titanium alloy. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2018;(1):19-24. (In Russ.) <https://doi.org/10.18577/2071-9240-2018-0-1-19-24>. EDN YNGXOH.

3. Zakharova L.V. Solid metal embrittlement of titanium alloy VT20 in contact with silver, zinc and cadmium. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2019;(9):38-46. (In Russ.) <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-9-38-46>. EDN BYYBCP.

4. Malikov A.G., Orishich A.M., Vitoshkin I.E., Karpov E.V., Ancharov A.I. Laser welding of heterogeneous materials based on VT20 titanium alloy and B-1461 aluminum alloy. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika = Applied Mechanics and technical physics*. 2020;61(2):175-186. <https://doi.org/10.15372/PMTF20200218>. EDN WZHFL.

5. Zenkov E.V. Experimental studies of the strength of connecting rod models of automotive engines made of titanium alloy VT20. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal = International Scientific Research Journal*. 2021;(11-13):23-28. (In Russ.) <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.113.11.006>. EDN AASZVE.

6. Zainullina L.I., Stukalin D.O., Dong Yu., Alexandrov I.V. The influence of the parameters of deformation and heat treatment on the mechanical properties of Titanium alloy VT20. *Materials. Technologies. Design*. 2024;6(2):74-80. (In Russ.) https://doi.org/10.54708/26587572_2024_621774. EDN LLXWIG.

7. Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Pereverzev A.S., Ageeva A.E. Improving the operational properties of VT20 Titanium alloy by static pulse treatment. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*. 2024;20(9):393-397. (In Russ.) <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-9-393-397>. EDN RHVMAU.

8. Golovkin P.A. Improving the quality of stamped forgings of the VT20 Titanium alloy disc type. *Titan = Titanium*. 2023;(3):34-39. (In Russ.) EDN PBYLNB.

9. Egorov S.A., Volkov A.E. Change in the enthalpy of reverse martensitic rotation in Titanium nickelide during thermal cycling under load. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii* = *Mechanics of composite materials and structures*. 2019;25(1):87-96. (In Russ.) EDN FTOFWR.
10. Palkanov P.A., Koshuro V.A., Fomin A.A. Investigation of the composition, structure and hardness of Titanium subjected to induction nitriding. *Voprosy elektrotekhnologii* = *Questions of electrical technology*. 2022;(4):19-27. (In Russ.) EDN OWXVNG.
11. Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Karpenko N.N., Ageeva A.E. Electric spark treatment of Titanium alloy VT20 with hard alloy T15K6. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya* = *Hardening technologies and coatings*. 2025;21(5):202-206. (In Russ.) <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2025-21-5-202-206>. EDN IAKIGU.
12. Nochovaya N.A., Shiryaev A.A. Comparative study of the complex properties of high-tech Titanium sheet alloys of pseudo- α and pseudo- β classes. *Metallurg* = *Metallurgist*. 2019;(7):65-70. (In Russ.) EDN FRCSXL.
13. Gaisin R.A., Imaev V.M., Imaev R.M. Microstructure and mechanical properties of a composite pseudo- α -titanium alloy/TiB obtained in situ by casting and subjected to deformation and heat treatment. *Fizika metallov i metallovedenie* = *Physics of Metals and Metal science*. 2018;119(9):961-970. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0015323018090048>. EDN XVKVXR.
14. Denisov V.V., Akhmadeev Yu.K., Denisova Yu.A., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Ostroverkhov E.V., et al. Nitriding of Titanium VT1-0 in constant and pulsed gorenje modes of a non-self-contained glow discharge with a Titanium hollow cathode. *Izvestiya vuzov. Fizika* = *Izvestiya vuzov. Physics*. 2017;60(10-2):44-48. (In Russ.) EDN YPMVDL.
15. Kukareko V.A., Konstantinov V.M., Vereshchak N.A., Grigorchik A.N. Structure of commercial Titanium subjected to low-temperature ion nitriding. *Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials*. 2022;(1):48-55. <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2022-1-58-48-55>. EDN AUUNYP.
16. Gadalov V.N., Yemelyanov S.G., Ignatenko N.M., Vornacheva I.V., Savelyev V.I. Electric spark alloying of the surface of Nickel- and Titanium-based alloys. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2016;(1):9-20. (In Russ.) EDN VVRZXR.
17. Kolesnikov A.V., Mikhailov I.V. Pneumothermal molding of parts and multilayer structures of aerospace equipment made of Titanium alloy VT20. *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta* = *Bulletin of the Moscow Aviation Institute*. 2019;26(1):244-250. (In Russ.) EDN ZZYOGT.
18. Kolpakov A.I., Mamontov V.A., Paukov V.M., Belyaev S.A., Pugachevsky M.A., Zhakin A.I., et al. Investigation of the phase composition and microhardness of composite materials based on acrylic resin with the inclusion of Titanium dioxide nanoparticles and Cerium dioxide particles. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2025;15(1):95-105. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-1-95-105>. EDN QRDxAE.
19. Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Pereverzev A.S., Ageeva A.E. Investigation of the composition, structure and properties of electric spark coatings on VT20 alloy samples. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya* = *Hardening technologies and coatings*. 2024;20(10):441-446. (In Russ.) <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-10-441-446>. EDN QRPNHM.
20. Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Pereverzev A.S., Ageeva A.E. Assessment of the depth of nitrogen penetration during hardening of VT20 alloy. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya* = *Hardening technologies and coatings*. 2025;21(6):272-275. (In Russ.) <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2025-21-6-272-275>. EDN FYKFJP.

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеев Евгений Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageev_ev@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3862-8624, SPIN-код: 7007-6649

Evgeny V. Ageev, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, email: ageev_ev@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3862-8624, SPIN-код: 7007-6649

Алтухов Александр Юрьевич, кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе и международной деятельности, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: alt997@yandex.ru

Alexander Yu. Altukhov, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor, Vice-Rector for Research and International Affairs, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: alt997@yandex.ru

Чертушкин Даниил Алексеевич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ontiionr@yandex.ru

Daniil A. Chertushkin, Postgraduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ontiionr@yandex.ru

Андреева Анна Евгеньевна, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageevaanna2004@yandex.ru, ORCID: 0009-0001-1809-037X, SPIN-код: 6687-3804

Anna E. Andreeva, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ageevaanna2004@yandex.ru, ORCID: 0009-0001-1809-037X, SPIN code: 6687-3804

Оригинальная статья / Original article

УДК 621

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-44-53>

Морфологии и гранулометрический состав экспериментального безвольфрамового твердосплавного порошкового материала

Е.В. Агеев^{1✉}, Б.Н. Сабельников¹, А.П. Башкирев², Е.Е. Сивак²

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

² Курский государственный аграрный университет имени И.И. Иванова
ул. К. Маркса, д. 70, г. Курск 305021, Российская Федерация

✉ e-mail: ageev-ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Анализ морфологических особенностей и гранулометрического состава новых порошковых материалов, синтезированных на основе безвольфрамовых твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования в среде, обогащенной углеродом.

Методы. Для получения порошков из отходов безвольфрамовых сплавов была задействована экспериментальная лабораторная установка электроэрозионного диспергирования. Исследование морфологии и распределения частиц по размерам выполнялось с использованием сканирующего электронного микроскопа QUANTA 600 FEG и лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec.

Результаты проведенных исследований демонстрируют, что частицы порошка характеризуются правильной сферической и эллиптической формой, а их размерный диапазон составляет от 0,320 мкм до 67 мкм.

Заключение. Проведенные исследования опытного порошка безвольфрамового твердого сплава, полученного методом электроэрозионного диспергирования в спирте метиловом, позволили установить, что частицы порошка характеризуются правильной сферической и эллиптической формой. Эта особенность обусловлена механизмом быстрой кристаллизации расплавленного материала в жидкой рабочей среде – спирте метиловом.

Форма частиц в виде сфер и эллипсоидов положительно влияет на способность порошкового материала к уплотнению, что является важным фактором для его последующего сплавления в новый безвольфрамовый твердый сплав с прогнозируемо низкими значениями пористости.

Представленные результаты исследования гранулометрического распределения дают основания утверждать, что синтез новых порошковых материалов из отходов безвольфрамовых твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования в углеродсодержащей среде позволяет получить продукт с оптимальным распределением частиц по размерам, что является ключевым для создания нового сплава с заданными свойствами.

Ключевые слова: безвольфрамовый твердый сплав; электроэрозионное диспергирование; морфология; гранулометрический состав; размер; порошковый материал; спирт метиловый.

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

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

Для цитирования: Морфологии и гранулометрический состав экспериментального безвольфрамового твердосплавного порошкового материала / Е.В. Агеев, Б.Н. Сабельников, А.П. Башкирев, Е.Е. Сивак // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 44–53. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-44-53>.

Поступила в редакцию 20.08.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Morphology and granulometric composition of an experimental tungsten-free hard alloy powder material

Evgeny V. Ageev¹✉, Boris N. Sabelnikov¹, Anatoly P. Bashkirev², Elena E. Sivak²

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

² Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov
70 K. Marks Str., Kursk 305021, Russian Federation

✉ e-mail: ageev-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose. Study the morphology and granulometric distribution of new powder materials obtained on the basis of tungsten-free hard alloys by electroerosive dispersion in a carbon-containing medium.

Methods. To obtain new materials from tungsten-free hard alloy waste, an experimental laboratory setup for electroerosive dispersion was used. Morphological and particle size distribution studies were carried out using a QUANTA 600 FEG scanning electron microscope and an Analysette 22 NanoTec laser particle size analyzer.

Results. The results of studying the morphology and granulometric distribution of new electroerosive powder materials based on tungsten-free hard alloys obtained in a carbon-containing medium showed that the powder particles have a regular spherical and elliptical shapes, and the particle size ranges from 0,320 µm to 67 µm.

Conclusion. Based on experimental studies of the experimental tungsten-free hard alloy powder obtained by electroerosive dispersion in kerosene for lighting, it was found that the particles have a regular spherical and elliptical shape due to the process of rapid crystallization of the molten material in the liquid working medium of kerosene for lighting. In turn, the spherical and elliptical particles shapes have a beneficial effect on the compaction of the powder material for its further sintering into a new tungsten-free hard alloy with an obviously low porosity index.

The presented results of studying the granulometric distribution allow us to conclude that the production of new powder materials from tungsten-free hard alloys waste by electroerosive dispersion in a carbon-containing medium leads to the formation of the product with an optimal particle size for obtaining a new alloy with specified properties.

Keywords: tungsten-free hard alloy; electroerosive dispersion; morphology; granulometric distribution; size; powder material; methyl alcohol.

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

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

For citation: Ageev E.V., Sabelnikov B.N., Bashkirev A.P., Sivak E.E. Morphology and granulometric composition of an experimental tungsten-free hard alloy powder material. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):44–53. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-44-53>.

Received 20.08.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Спеченные твердые сплавы находят сегодня широкое применение в различных

отраслях промышленности, в особенности при производстве строительной техники и оборудования. Однако сохраняет свою ак-

туальность проблема экономии вольфрама как стратегически важного и дорогостоящего материала. В целях сокращения использования дефицитного вольфрама были разработаны безвольфрамовые твердые сплавы, основу которых составляют карбиды и карбонитриды переходных металлов, в первую очередь титана, производимые с применением никель-молибденовой связки. Получаемые на их основе материалы по своим ключевым характеристикам сопоставимы со стандартными сплавами системы Ti-Co.

Одним из наиболее радикальных подходов к решению указанной проблемы является переработка отходов твердых сплавов. Существующие в настоящее время методы переработки таких отходов отличаются высокой энергоемкостью, значительными масштабами производства и негативным воздействием на окружающую среду. Электроэрозионное диспергирование представляет собой перспективную технологию измельчения любых электропроводящих материалов, включая безвольфрамовые твердые сплавы, однако ее промышленное применение до сих пор ограничено.

В современной научно-технической литературе отсутствуют исчерпывающие сведения о составе, структуре и свойствах частиц безвольфрамовых твердых сплавов, полученных методом электроэрозионного диспергирования, а также о сплавах, производимых на их основе. В связи с этим возникает необходимость в проведении комплекса теоретических и экспериментальных исследований.

Целью настоящей работы является изучение морфологии и гранулометрического распределения новых порошковых материалов, полученных путем переработки отходов безвольфрамового твердого сплава в углеродсодержащей среде с использованием установки для электроискрового диспергирования.

Материалы и методы

Новый экспериментальный порошковый материал на основе безвольфрамового твердого сплава был синтезирован методом электроэрозионного диспергирования с применением установки, схема которой представлена на рисунке 1.

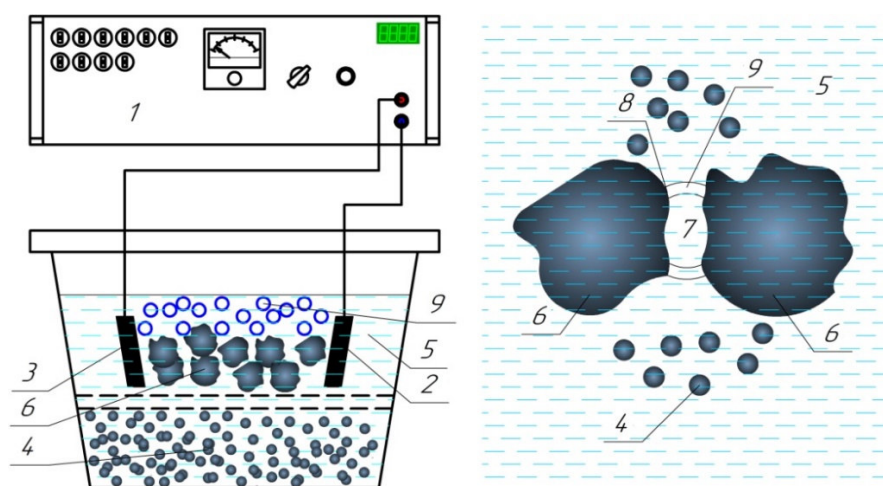


Рис. 1. Схема процесса электроэрозионного диспергирования: 1 – генератор импульсов; 2, 3 – электроды; 4 – капли расплавленного материала; 5 – рабочая жидкость (спирт метиловый); 6 – отходы твердого сплава; 7 – разрядный канал; 8 – точка разряда; 9 – газовый пузырь

Fig. 1. The diagram of the electroerosive dispersion process: 1 – pulse generator; 2, 3 – electrodes; 4 – drops of molten material; 5 – working fluid (kerosene lighting); 6 – waste of tungsten-free hard alloy; 7 – discharge channel; 8 – discharge point; 9 – gas bubble

Технологический процесс получения порошков из отходов безвольфрамовых твердых сплавов включает следующие основные этапы:

1. Сбор и сортировка. Отходы сортируются по химическому составу (маркам).
2. Очистка отходов. Удаляются посторонние примеси и продукты механической обработки.
3. Подготовка реактора. Отходы загружаются в реактор, подключаются электроды.
4. Заполнение реактора. Реактор наполняется спиртом метиловым.
5. Настройка параметров. Выбираются напряжение, емкость конденсаторов, частота импульсов.
6. Электроэрозионное диспергирование. Проводится процесс измельчения материала электрическими импульсами.
7. Отстаивание и слив жидкости. Рабочая жидкость отстаивается и удаляется.
8. Центрифугирование. Отделяется наноразмерная фракция порошка.
9. Химическая обработка (если требуется). Порошок обрабатывается химически при необходимости.
10. Прокаливание. Порошок прокаливается при температуре 150–200°C в течение 20–30 мин.
11. Контроль качества полученного продукта. Импульсное напряжение от ге-

нератора импульсов (1) подается на электроды (2, 3) и, соответственно, на обрабатываемые отходы безвольфрамового твердого сплава (6) – пластины из данного сплава также могут использоваться в качестве электродов. При достижении напряжения происходит электрический пробой рабочей жидкости (5) в межэлектродном промежутке, сопровождающийся формированием разрядного канала (7).

Благодаря высокой концентрации тепловой энергии в точке разряда (8) происходит плавление и испарение материала, одновременно с этим рабочая жидкость испаряется, образуя вокруг разрядного канала оболочку из газообразных продуктов разложения (9) – так называемый газовый пузырь. В результате воздействия значительных динамических сил, возникающих в разрядном канале и газовом пузыре, капли расплавленного материала (4) выбрасываются за пределы зоны разряда в окружающую электроды рабочую жидкость, где происходит их быстрое затвердевание с образованием сферических или эллиптических частиц нового порошка безвольфрамового твердого сплава.

Исследование морфологии выполняли с использованием сканирующего электронного микроскопа QUANTA 600 FEG, представленного на рисунке 2.

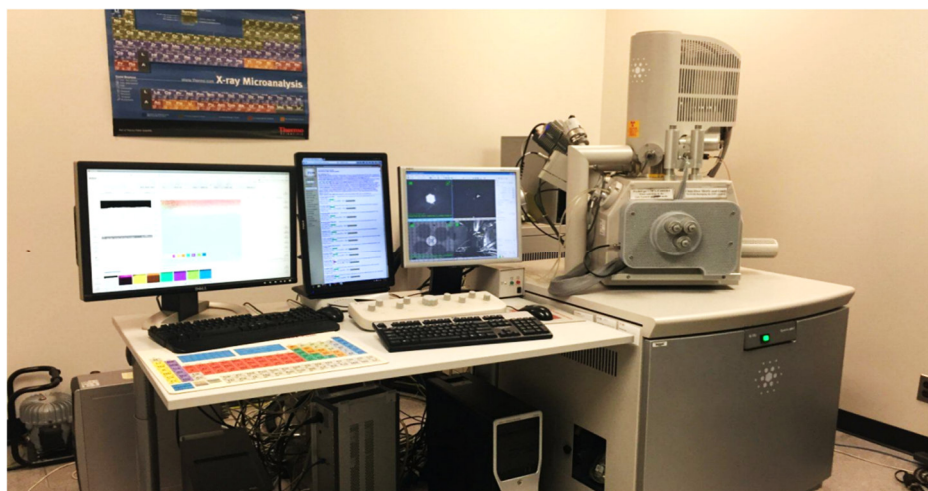


Рис. 2. Сканирующий электронный микроскоп Quanta 600 FEG

Fig. 2. A scanning Quanta 600 FEG electron microscope

Исследование гранулометрического состава проводилось с применением лазерного анализатора размеров частиц

Analysette 22 NanoTec, представленного на рисунке 3.



Рис. 3. Лазерный анализатор размеров частиц Analysette 22 NanoTec

Fig. 3. Analysette 22 NanoTec Laser Particle Size Analyzer

Результаты и их обсуждение

На рисунке 4 представлены результаты морфологического анализа нового

электроэрозионного порошкового материала, полученного путем диспергирования отходов карбонитридного безвольфрамового сплава.

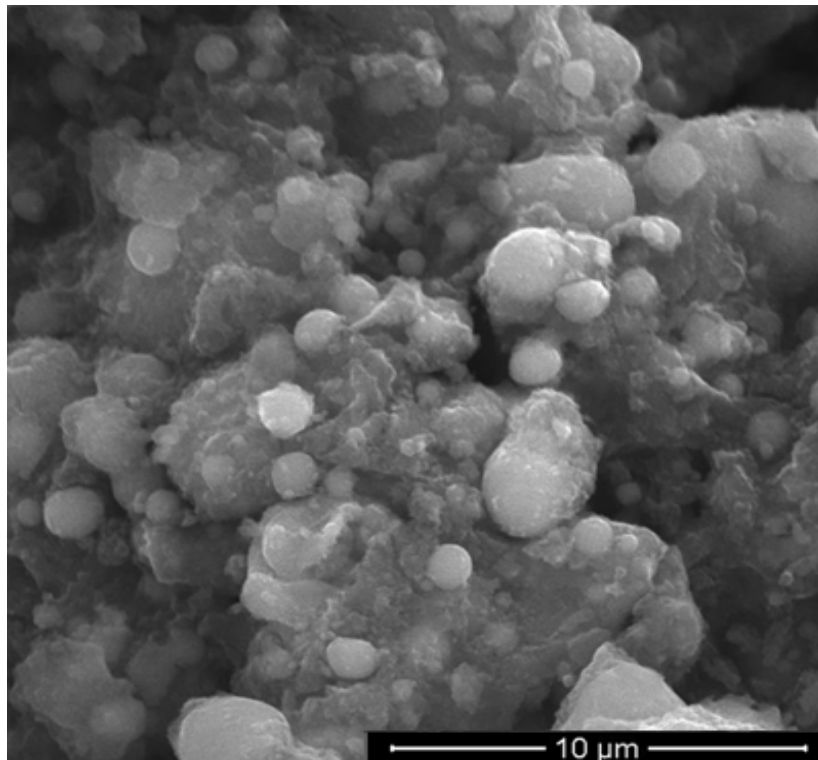


Рис. 4. Результаты исследования морфологии нового электроэрозионного порошкового материала

Fig. 4. Results of a study of the morphology of a new electro-erosion powder material

Анализ морфологических характеристик позволяет заключить, что частицы порошка обладают правильной сферической и эллиптической формой. Данная особенность морфологии оказывает благоприятное влияние на уплотняемость порошкового материала при его последующем сплавлении, что предполагает получение нового безвольфрамового твердого

сплава с ожидаемо низким показателем пористости.

На рисунке 5 отображены результаты исследования гранулометрического распределения нового электроэрозионного порошкового материала на основе безвольфрамового карбидного сплава.

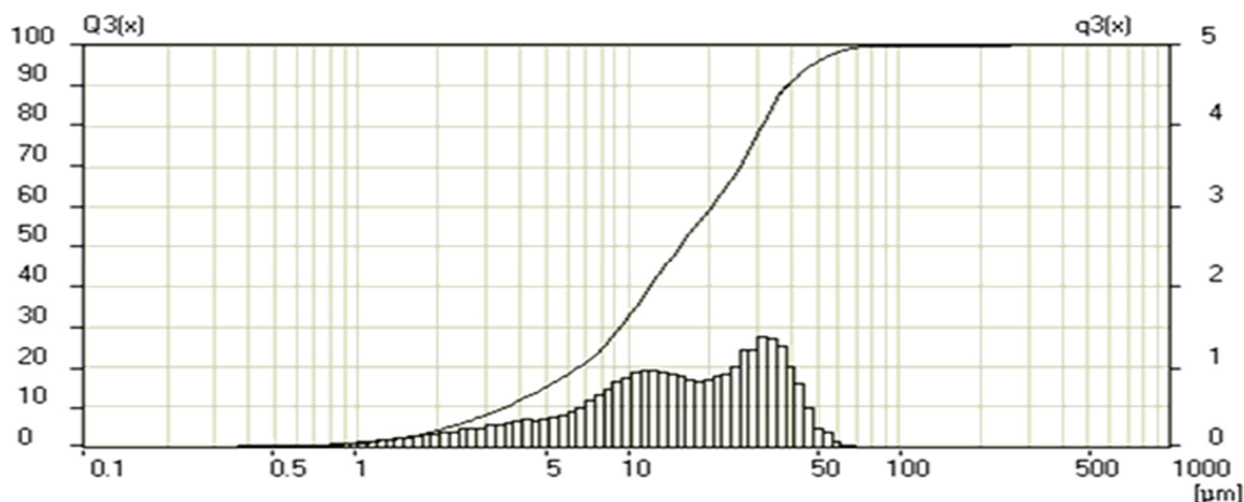


Рис.5. Результаты исследования гранулометрического состава нового электроэрозионного порошкового материала

Fig. 5. Results of the granulometric composition study of a new electro-erosion powder material

Представлены интегральная кривая и гистограмма распределения. Интегральная кривая в координатах $Q3(x) = f(\text{мкм})$ (левая шкала): каждая точка на кривой соответствует процентной доле частиц в выборке, размер которых не превышает заданного значения. Гистограмма в координатах $q3(x) = f(\text{мкм})$ (правая шкала) отображает количественное содержание фракции частиц определенного размера.

Результаты анализа гранулометрического распределения новых электроэрозионных порошковых материалов на основе безвольфрамовых твердых сплавов, синтезированных в углеродсодержащей среде, показали, что размер частиц порошка варьируется в интервале от 0,32 мкм до 67 мкм, при этом их средний

размер составил приблизительно 43,77 мкм.

Выводы

Проведенные исследования экспериментального порошка безвольфрамового твердого сплава, полученного методом электроэрозионного диспергирования в спирте метиловом, позволили установить, что частицы порошка характеризуются правильной сферической и эллиптической формой. Эта особенность обусловлена механизмом быстрой кристаллизации расплавленного материала в жидкой рабочей среде – спирте метиловом.

Форма частиц в виде сфер и эллипсоидов положительно влияет на способность порошкового материала к уплотнению,

что является важным фактором для его последующего спекания в новый безвольфрамовый твердый сплав с прогнозируемо низкими значениями пористости.

Представленные результаты исследования гранулометрического распределения дают основания утверждать, что синтез новых порошковых материалов из от-

ходов безвольфрамовых твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования в углеродсодержащей среде позволяет получить продукт с оптимальным распределением частиц по размерам, что является ключевым для создания нового сплава с заданными свойствами.

Список литературы

1. Задорожний Р.Н., Кудряшова Е.Ю., Романов И.В. Исследование физико-механических свойств хромсодержащих порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования // Упрочняющие технологии и покрытия. 2024. Т. 20, № 11(239). С. 504-507. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-11-504-507>. EDN KNMEDU.
2. Зайцев Д.В., Задорожний Р.Н., Величко С.А. Получение порошковых материалов методом электроэрозионного диспергирования // Сельский механизатор. 2025. № 2. С. 31-34. <https://doi.org/10.47336/0131-7393-2025-2-31-32-33-34>. EDN DCNND.
3. Патрушев А.Ю., Фарафонов Д.П., Серов М.М. Безвольфрамовые твердые сплавы: методы получения, структура и свойства (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 11(105). С. 66-81.
4. Изменение структурно-фазового состояния и физико-химических свойств безвольфрамовых твердых сплавов TiC-TiNi после различных видов ионно-лучевой обработки / В.В. Акимов, А.М. Бадамшин, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, А.А. Крутько, Я.А. Сидорова // Омский научный вестник. 2021. № 2(176). С. 5-9.
5. Влияние ионного облучения на морфологию, элементный и химический состав поверхностных слоев безвольфрамовых твердых сплавов / А.М. Бадамшин, С.Н. Несов, В.С. Ковивчак, С.Н. Поворознюк, В.В. Акимов // Письма в Журнал технической физики. 2021. Т. 47, № 15. С. 19-22.
6. Агеева Е.В., Сабельников Б.Н. Материальный баланс процесса электроэрозионного диспергирования отходов безвольфрамовых твердых сплавов марки КНТ16 в воде дистиллированной // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 3. С. 8-19.
7. Агеева Е.В., Сабельников Б.Н. Рентгеноспектральный микроанализ электроэрозионного порошкового материала, полученного в среде этилового спирта из отходов безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16 // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2020. № 7 (242). С. 33-36.
8. Локтионова О.Г., Агеева Е.В., Сабельников Б.Н. Результаты рентгеновских исследований спеченных образцов, полученных из электроэрозионного порошкового материала сплава КНТ16 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 22-34.
9. Агеева Е.В., Сабельников Б.Н. Структура и свойства безвольфрамового твердого сплава на основе карбонитрида титана, спеченного из электроэрозионных порошков, полученных в углеродсодержащей среде // Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. № 4. С. 158-162.
10. Агеева Е.В., Локтионова О.Г., Сабельников Б.Н. Оценка энергозатрат при получении шихты для производства безвольфрамового твердого сплава электродиспергированием // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 21-35.
11. Ageev E.V., Ageeva A.E. Composition, structure and properties of hard-alloy powders obtained by electrodispersion of T5K10 alloy in water // Metallurgist. 2022. Vol. 66, no. 1-2. P. 146-154.

12. Агеев Е.В., Агеева А. Е. Структура и свойства порошков, полученных в условиях электроэрозионной металлургии отходов твердого сплава Т5К10 в кислород- и углеродсодержащих средах // Упрочняющие технологии и покрытия. 2022. № 9 (213). С. 387-392.
13. Параметрические показатели формы частиц электрокорунда, полученного электродиспергированием отходов электротехнического алюминия марки АД0Е / Е.В. Агеев, А.И. Пыхтин, Е.П. Новиков, А.Е. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 4. С. 40-53. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-440-53>.
14. Исследование влияния среды диспергирования на свойства жаропрочных порошков, полученных из отходов сплава ЖСУ6 / Е.В. Агеев, В.И. Серебровский, В.О. Поданов, А.Е. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 39-56. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-39-56>.
15. Математический размерный анализ порошков, полученных электроэрозионным диспергированием жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в воде / Е.В. Агеев, А.Е. Гвоздев, Е.А. Протопопов, В.О. Поданов, А.Е. Агеева // Чебышевский сборник. 2022. Т. 23, № 1. С. 197-208. <https://doi.org/10.22405/2226-8383-2022-23-1-197-208>.
16. Математическая оптимизация среднего размера частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием жаропрочного никелевого сплава ЖС6У / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.Е. Гвоздев, Е.А. Протопопов, В.О. Поданов // Чебышевский сборник. 2022. Т. 23, № 3. С. 178-193. <https://doi.org/10.22405/2226-8383-2022-23-3-178-193>.
17. Численная оптимизация процесса получения шихты электродиспергированием отходов сплава Т5К10 / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.Е. Гвоздев, А.А. Калинин // Чебышевский сборник. 2022. Т. 23, № 1. С. 183-196. <https://doi.org/10.22405/2226-8383-2022-23-1-183-196>.
18. Агеева Е.В., Новиков Е.П., Осьминина А.С. Исследование коррозионной стойкости покрытий, полученных методом газодинамического напыления // Известия Юго-Западного государственного университета. 2018. Т. 22, № 6(81). С. 21-29. <https://doi.org/10.21869/2223-1560-2018-22-6-21-29>. EDN YZQTPV.
19. Агеев Е.В., Кругляков О.В., Поданов В.О. Размерные характеристики порошков, полученных электродиспергированием сплава ЖС6У в керосине // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия: Металлургия. 2022. №7 (266). С. 62-66.
20. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes / R.A. Latypov, G.R. Latypova, E.V. Ageev, A.Y. Altukhov, E.V. Ageeva // Russian metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018, no. 6. P. 573–575.

Reference

1. Zadorozhny R.N., Kudryashova E.Y., Romanov I.V. Investigation of the physico-mechanical properties of chromium-containing powders obtained by electroerosion dispersion. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*. 2024;20(11):504-507. (In Russ.) <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-11-504-507>. EDN KNMEDU.
2. Zaitsev D.V., Zadorozhny R.N., Velichko S.A. Production of powder materials by electroerosive dispersion. *Sel'skii mekhanizator = Rural mechanic*. 2025;(2):31-34. (In Russ.) <https://doi.org/10.47336/0131-7393-2025-2-31-32-33-34>. EDN DCNND.
3. Patrushev A.Yu., Farafonov D.P., Serov M.M. Tungsten-free hard alloys: methods of preparation, structure and properties (review). *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2021;(11):66-81. (In Russ.)
4. Akimov V.V., Badamshin A.M., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Krutko A.A., Sidorova Ya.A. Changes in the structural and phase state and physico-chemical properties of tungsten-free hard alloys

TiC-TiNi after various types of ion beam treatment. *Omskii nauchnyi vestnik = Omsk Scientific Bulletin*. 2021;(2):5-9. (In Russ.)

5. Badamshin A.M., Nesov S.N., Kovivchak V.S., Povoroznyuk S.N., Akimov V.V. The effect of ion irradiation on the morphology, elemental and chemical composition of the surface layers of tungsten-free hard alloys. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Letters to the Journal of Technical Physics*. 2021;47(15):19-22. (In Russ.)

6. Ageeva E.V., Sabelnikov B.N. The material balance of the process of electroerosion dispersion of waste of tungsten-free hard alloys of the KST16 grade in distilled water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universitet. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2020;10(3):8-19. (In Russ.)

7. Ageeva E.V., Sabelnikov B.N. X-ray spectral microanalysis of an electroerosive powder material obtained in an ethyl alcohol medium from the waste of a tungsten-free hard alloy of the KNT16 brand. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Izvestiya Volgograd State Technical University*. 2020;(7):33-36. (In Russ.)

8. Loktionova O.G., Ageeva E.V., Sabelnikov B.N. Results of X-ray studies of sintered samples obtained from electroerosive powder material of the KNT16 alloy. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2020;10(4):22-34. (In Russ.)

9. Ageeva E.V., Sabelnikov B.N. Structure and properties of a tungsten-free hard alloy based on titanium carbonitride sintered from electroerosion powders obtained in a carbon-containing medium. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*. 2021;(4):158-162. (In Russ.)

10. Ageeva E.V., Loktionova O.G., Sabelnikov B.N. Evaluation of energy consumption in the preparation of a charge for the production of tungsten-free hard alloy by electrodispersion. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2021;(1):21-35. (In Russ.)

11. Ageev E.V., Ageeva A.E. Composition, structure and properties of hard-alloy powders obtained by electrodispersion of T5K10 alloy in water. *Metallurgist*. 2022;66(1-2):146-154.

12. Ageev E.V., Ageeva A. E. Structure and properties of powders obtained in the conditions of electroerosion metallurgy of T5K10 hard alloy waste in oxygen- and carbon-containing media. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*. 2022;(9):387-392. (In Russ.)

13. Ageev E.V., Pykhtin A.I., Novikov E.P., Ageeva A.E. Parametric parameters of the shape of electrocorundum particles obtained by electrodispersing waste electrical aluminum grade AD0E. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2022;12(4):40-53. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-440-53>.

14. Ageev E.V., Serebrovsky V.I., Podanov V.O., Ageeva A.E. Investigation of the effect of the dispersion medium on the properties of heat-resistant powders obtained from waste alloy ZHSU6. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2022;12(3):39-56. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-39-56>.

15. Ageev E.V., Gvozdev A.E., Protopopov E.A., Podanov V.O., Ageeva A.E. Dimensional analysis of powders obtained by electroerosive dispersion of heat-resistant nickel alloy ZHS6U in water. *Chebyshevskii sbornik = Chebyshev collection*. 2022;23(1):197-207. (In Russ.)

16. Ageev E.V., Ageeva E.V., Gvozdev A.E., Protopopov E.A., Podanov V.O. Mathematical optimization of the average particle size of powders obtained by electroerosive dispersion of heat-resistant nickel alloy ZHS6U. *Chebyshevskii sbornik = Chebyshev collection*. 2022;23(3):178-193. (In Russ.)

17. Ageev E.V., Ageeva E.V., Gvozdev A.E., Kalinin A.A. Numerical optimization of the charge production process by electrodispersion of T5K10 alloy waste. *Chebyshevskii sbornik = Chebyshev collection*. 2022;23(1):183-195. (In Russ.)

18. Ageeva E.V., Novikov E.P., Osminina A.S. Research of the corrosion resistance of coatings obtained by gas-dynamic spraying. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*. 2018;22(6):21-29. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1560-2018-22-6-21-29>. EDN YZQTPV.

19. Ageev E.V., Kruglyakov O.V., Podanov V.O. Dimensional characteristics of powders obtained by electrodispersion of ZHS6U alloy in kerosene. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Metallurgiya = Izvestiya of Volgograd State Technical University. Series: Metallurgy*. 2022;(7):62-66. (In Russ.)

20. Latypov R.A., Latypova G.R., Ageev E.V., Altukhov A.Y., Ageeva E.V. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes. *Russian metallurgy (Metally) = Russian metallurgy (Metally)*. 2018;2018(6):573-575.

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеев Евгений Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: ageev_ev@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-3862-8624,
SPIN-код: 7007-6649

Evgeny V. Ageev, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: ageev_ev@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-3862-8624,
SPIN-код: 7007-6649

Сабельников Борис Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленного и гражданского строительства, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: sabelnikovborisl@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-8819-699X

Boris N. Sabelnikov, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department Industrial and Civil Engineering, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: sabelnikovborisl@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-8819-699X

Башкирев Анатолий Петрович, доктор технических наук, профессор, профессор Курского государственного аграрного университета имени И.И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: tmv46@mail.ru

Anatoly P. Bashkirev, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor, Kursk State Agrarian University named after I.I. Ivanov, Kursk, Russian Federation,
e-mail: tmv46@mail.ru

Сивак Елена Евгеньевна, доктор сельскохозяйственных наук, доцент, профессор Курского государственного аграрного университета имени И.И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: elena.sivak.77@mail.ru

Elena E. Sivak, Doctor of Sciences (Agricultural), Associate Professor, Professor, Kursk State Agricultural University named after I.I. Ivanov, Kursk, Russian Federation,
e-mail: elena.sivak.77@mail.ru

УДК 538.91

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-54-66>



Деградация молекулярных газов на пористых композиционных наноструктурах CNPs/CuO

Ней Вин Аунг¹, М.А. Пугачевский^{1✉}

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

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Резюме

Цель. Исследование электрокаталитической активности пористых композиционных нанопленок CNPs/CuO, обуславливающей деградацию молекулярных газов.

Методы исследования включали использование специально разработанной экспериментальной установки, состоящей из стеклянной камеры с замкнутым циклом продувки воздуха, нагнетателя для создания постоянного воздушного потока, а также воздушного фильтра с композиционными электрокаталитическими нанопленками. В ходе эксперимента в камеру капельным методом вносились изопропиловый спирт и бутилацетат. Пары этих веществ, испаряясь под действием воздушного потока, проходили через композитный фильтр. Эффективность деградации летучих органических соединений фиксировалась в реальном времени с помощью газового сенсора, а в отдельных сериях опытов дополнительно проводился ИК-Фурье спектральный анализ для более подробного изучения процессов, протекающих в системе.

Результаты исследования демонстрируют высокую эффективность электрокаталитического разложения летучих органических соединений на композиционных покрытиях CNPs/CuO. Приложенная электрическая напряженность инициирует образование электрон-дырочных пар, которые, взаимодействуя с молекулами воды и кислорода, генерируют активные формы кислорода ($\cdot\text{OH}$, O_2^-), обеспечивающие полную минерализацию изопропилового спирта и бутилацетата до CO_2 и H_2O . С помощью ИК-Фурье-спектроскопии зафиксировано отсутствие характеристических полос поглощения исходных соединений и появление сигналов продуктов реакции.

Заключение. Согласно результатам ИК-Фурье-спектроскопии, прохождение высокомолекулярных газов, таких как изопропиловый спирт и бутилацетат, сквозь воздушный фильтр с композиционными пленками CNPs/CuO с приложенным электрическим напряжением (9В, 17В), приводит к их полному разложению на CO_2 и H_2O за счет электрокаталитических процессов, протекающих на поверхности синтезированных пленок.

Ключевые слова: электрокаталитическое разложение; композиционные наноматериалы; оксид меди; углеродные наночастицы; изопропиловый спирт; бутилацетат.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (с/о № 075-03–2025–526) и в рамках Программы «Приоритет 2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

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

Для цитирования: Ней Вин Аунг, Пугачевский М.А. Деградация молекулярных газов на пористых композиционных наноструктурах CNPs/CuO // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 54–66. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-54-66>.

Поступила в редакцию 14.08.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Degradation of molecular gases on porous CNPs/CuO composite nanostructures

Nay Win Aung¹, Maksim A. Pugachevskii¹ ✉

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

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Abstract

Purpose. Study of electrocatalytic activity of porous composite nanofilms CNPs/CuO, causing degradation of molecular gases.

Methods. The research methods included the use of a specially designed experimental setup consisting of a glass chamber with a closed-loop air flow system, a blower to generate a constant air flow, and an air filter with composite electrocatalytic nanofilms. During the experiment, isopropyl alcohol and butyl acetate were added dropwise to the chamber. The vapors of these substances, evaporating under the influence of the air flow, passed through the composite filter. The degradation efficiency of volatile organic compounds was recorded in real time using a gas sensor, and in certain series of experiments, Fourier transform infrared (FTIR) spectral analysis was additionally performed to study the processes occurring in the system in more detail.

The study results demonstrate the high efficiency of the electrocatalytic decomposition of volatile organic compounds on CNPs/CuO composite coatings. Applied electrical voltage initiates the formation of electron-hole pairs, which, by interacting with water and oxygen molecules, generate reactive oxygen species (OH, O₂[•]), ensuring the complete mineralization of isopropyl alcohol and butyl acetate to CO₂ and H₂O. Fourier transform IR spectroscopy revealed the absence of characteristic absorption bands of the starting compounds and the appearance of signals from the reaction products.

Conclusion. According to the results of FTIR spectroscopy, the passage of high-molecular gases such as isopropyl alcohol and butyl acetate through an air filter with CNPs/CuO composite films with applied electric voltage (9V, 17V) leads to their complete decomposition into CO₂ and H₂O due to electrocatalytic processes occurring on the surface of the synthesized films.

Keywords: electrocatalytic decomposition; composite nanomaterials; copper oxide; carbon nanoparticles; isopropyl alcohol; butyl acetate.

Funding: The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (contract No. 075-03–2025–526) and within the framework of the Priority 2030 Program (Agreement No. 075-15-2021-1213).

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

For citation: Nay Win Aung, Pugachevskii M.A. Degradation of molecular gases on porous CNPs/CuO composite nanostructures. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):54–66. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-54-66>.

Received 14.08.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

В последние десятилетия гибридные материалы на основе оксида меди (CuO) и углеродных наноструктур, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), графен и углеродные квантовые точки, привлекли внимание исследователей благодаря своей высокой эффективности в процессах разложения летучих органических соединений (ЛОС). Это уникальное сочетание свойств обусловлено несколькими факторами: высокой окислительно-восстановительной способностью CuO из-за переходов $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, а также выраженной электронной проводимостью и развитой поверхностью углеродных носителей, которая может достигать $1500 \text{ м}^2/\text{г}$. Эти характеристики, в свою очередь, могут быть дополнены плазмо-усиленным катализом в видимом световом диапазоне, что существенно увеличивает эффективность процессов деградации ЛОС, сульфидом кадмия с MOF-покрытием [1], наноккомпозитом CNTs/CuO, полученным методом гидротермального синтеза [2], $\text{TiO}_2\text{-CuO@GO}$ бионаноккомпозитом [3].

Современные исследования, например, очистки сточных вод от органических загрязнителей La_2O_3 наноккомпозитом CuO [4] и наночастицами Cu, покрытых Cu_2O [5], показывают, что гибридные катализаторы на основе наночастиц CuO и углеродных нанотрубок (УНТ) обладают высокой эффективностью в деградации бутилацетата и изопропилового спирта при температурах $180\text{--}250^\circ\text{C}$, достигая конверсии $90\text{--}98\%$. Основными механизмами синергизма являются: выдающиеся электрон-транспортные свойства УНТ, которые способствуют быстрому переносу электронов к активным центрам CuO и стабилизируют промежуточные продукты; окислительно-восстановительные циклы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, приводящие к образованию активных радикалов, таких как $\bullet\text{O}_2^-$ и

$\bullet\text{OH}$, способствующих деградации органических соединений; а также особенности структуры композита, обеспечивающие высокую удельную поверхность ($680 \text{ м}^2/\text{г}$ против $45 \text{ м}^2/\text{г}$ для чистого CuO) и сниженную энергию активации (52 кДж/моль по сравнению с 78 кДж/моль для CuO), что дает кинетическое преимущество, ускоряет реакции в фотокаталитической деградации метиленового синего [6] и в фотокаталитическом селективном окислении ароматических спиртов в ароматические альдегиды [7], а также увеличивает антибактериальную активность наноккомпозита CuS с углеродными квантовыми точками [8].

Потенциальное применение этих технологий охватывает широкий спектр областей, включая промышленную очистку (срок службы катализаторов до 8000 часов, экономия энергии до 40% по сравнению с TiO_2), высокочувствительные сенсоры (с порогом обнаружения $10^{-4}\%$ и временем отклика менее 15 с) и медицинские воздухоочистители. Перспективы исследований новой генерации каталитических систем связаны с разработкой мембранных реакторов с фотокаталитическими покрытиями для «умных» материалов и экономичных методов синтеза, которые могут снизить стоимость на 30–50% для фотокаталитического разложения органических красителей [9], бензола и толуола [10].

Ключевое уравнение, описывающее динамику разложения, имеет вид $\ln(C_0/C) = kt$, где $k = 0,12 \text{ мин}^{-1}$ (при 220°C) для бутилацетата. Эти технологии уже нашли применение в автомобильных катализаторах и фармацевтике, а будущие исследования будут направлены на повышение селективности процессов разложения (до 99%) и устойчивости катализаторов к ядам. Таким образом, изучение и оптимизация гибридных катализаторов на основе CuO и углеродных наноструктур

представляют собой актуальное направление для развития технологий очистки окружающей среды и создания эффективных устройств на их основе, таких как электрокатализаторы [11], катализаторы для производства зеленого водорода путем расщепления воды [12], компоненты для солнечных батарей [13]. В данном исследовании композиционные наноструктуры CNPs/CuO были синтезированы методом электрофоретического осаждения в постоянном электрическом поле. Для анализа газофазных соединений использовались датчики качества воздуха и ИК-Фурье-спектрометр, что позволило исследовать процесс разложения молекулярных газов на синтезированных наноструктурах. В работе изучено разложение летучих органических соединений, включая изопропиловый спирт и бутилацетат, на композиционных нанопленках при различных значениях приложенного напряжения.

В данной работе осуществляется исследование процесса деградации молекулярных газов на композиционных наноструктурах CNPs/CuO при различных напряжениях 0, 9 и 17 В.

Материалы и методы

Исследовано влияние электрокаталитических процессов, протекающих на синтезированных композитных пленках, при фильтрации молекулярных газов, включая изопропиловый спирт ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) и бутилацетат ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). Для проведения экспериментов разработана специализированная установка, состоящая из герметичной стеклянной камеры с замкнутой системой циркуляции воздуха, воздушного насоса, фильтрующего элемента с композиционными покрытиями [14], а также газового сенсора и измерительной ячейки ИК-Фурье-спектрометра. Жидкие пробы реагентов вводились капельным методом в замкнутую систему, где при испарении образовывались пары, которые под действием воздушного потока от нагнетателя проходили через фильтрующий материал. Мониторинг процесса осуществлялся с помощью прецизионного датчика качества воздуха (AGS02MA), регистрирующего изменение концентрации газов в реальном времени.

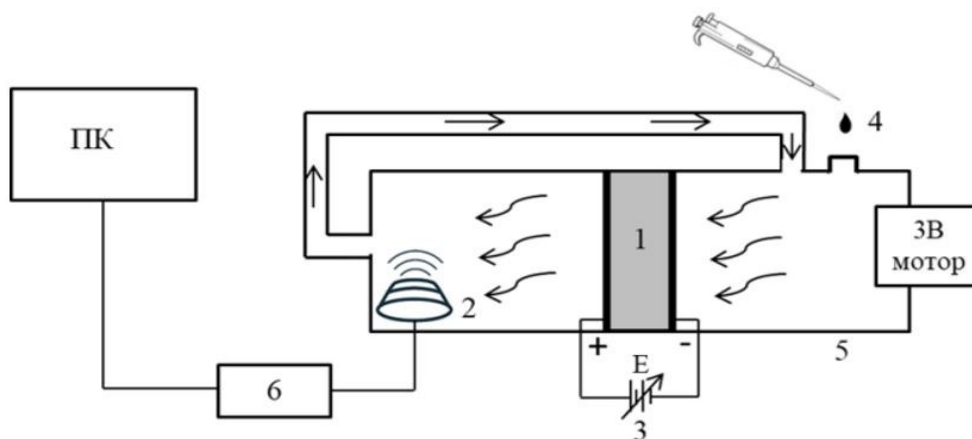


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для исследования каталитической деградации газов на композиционных наноструктурах CNPs/CuO: 1 – композитные пленки на воздушном фильтре; 2 – газовый датчик; 3 – датчик качества воздуха ($E = 0 \text{ В}; 9 \text{ В}; 17 \text{ В}$); 4 – изопропиловый спирт, бутилацетат; 5 – расход газа в закрытой системе; 6 – модуль интерфейса АЦП на основе Ардуино

Fig. 1. Block diagram of the experimental setup for studying the catalytic decomposition of gases on CNPs/CuO nanocomposite structures: 1 – composite films on the air filter; 2 – gas sensor; 3 – air quality sensor ($E = 0 \text{ V}; 9 \text{ V}; 17 \text{ V}$); 4 – isopropyl alcohol, butyl acetate; 5 – gas flow rate in a closed system; 6 – Arduino-based ADC interface module

Процесс деградации молекулярных газов контролировался с помощью датчика качества воздуха AGS02MA (промышленный MEMS-сенсор ASAIR для измерения TVOC) и анализировался методом ИК-Фурье-спектроскопии для оценки эффективности деградации. В блок-схеме, представленной на рисунке 1, показана установка, применяемая для изучения степени деградации молекулярных газов на фильтре с композиционными нанопленками.

В ходе эксперимента капля изопропилового спирта и бутилацетата помещалась

в сосуд и выдерживалась в течение 60 мин. По мере испарения капли пары газа с помощью вентилятора направлялись на композиционные нанопленки, расположенные на фильтре. Деградация молекул газа регистрировалась с помощью датчика качества воздуха при различных значениях напряжения (0, 9, 17 В), а результаты выводились на экран компьютера. Кроме того, деградация молекулярных газов на фильтре из композиционных нанопленок CNPs/CuO также исследовалась с использованием ИК-Фурье-спектрометра с газовой ячейкой (рис. 2).

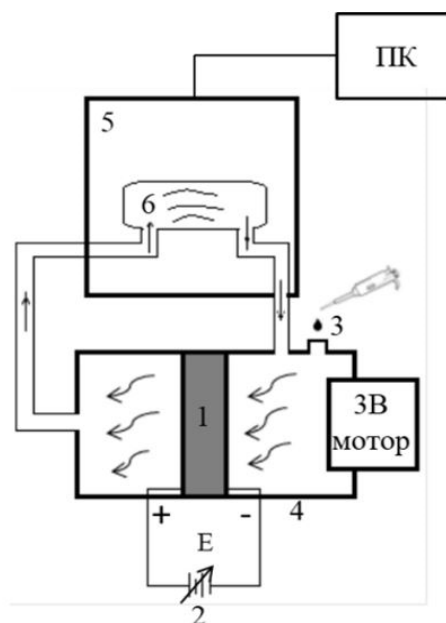


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения разложения молекул газа на композиционных наноструктурах методом ИК-Фурье-спектроскопии: 1 – композитные пленки на воздушном фильтре; 2 – датчик качества воздуха ($E = 0\text{ В}; 9\text{ В}; 17\text{ В}$); 3 – изопропиловый спирт, бутилацетат; 4 – расход газа в закрытой системе; 5 – ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье; 6 – газовая кювета

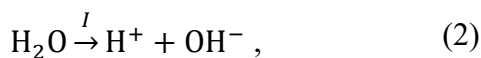
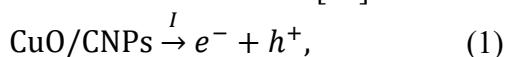
Fig. 2. Block diagram of the setup for measuring the decomposition of gas molecules on nanocomposite structures using IR Fourier spectroscopy: 1 – composite films on the air filter; 2 – air quality sensor ($E = 0\text{ V}; 9\text{ V}; 17\text{ V}$); 3 – isopropyl alcohol, butyl acetate; 4 – gas flow rate in a closed system; 5 – Fourier transform IR spectroscopy; 6 – gas cuvette

Результаты и их обсуждение

В процессе электрокатализа приложенное напряжение приводит к образованию электрон-дырочных пар в композитной пленке. Эти пары, взаимодействуя с растворенными в воздухе молекулами

воды и кислорода, формируют активные формы кислорода, такие как $\bullet\text{OH}$ и O_2^- , которые способны разрушать органические соединения. Их эффективная деградация идёт, например, с применением CuONCs [15], допированных никелем нанокатализаторов феррита кобальта [16], гибридных

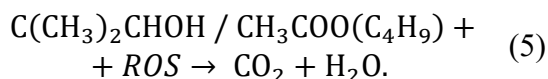
полупроводниковых наноматериалов [17], нанокмпозитов PVA-CuO [18]:



Проведенное исследование с использованием ИК-Фурье-спектроскопии подтвердило деградацию изопропилового спирта ((CH₃)₂CHOH) и бутилацетата (CH₃COO(C₄H₉)) до CO₂ и паров воды.

Проходя через воздушную ячейку ИК-Фурье-спектрометра, газовые продукты проанализированы и установлены

продукты конверсии по инфракрасным полосам поглощения CO₂ (дуплеты при 2363 см⁻¹ и 2340 см⁻¹) и парам воды (4000–3500 см⁻¹, 2000–1400 см⁻¹). Эти продукты могут образовываться в результате следующей реакции:



На рисунке 3 представлены спектры ИК-Фурье, иллюстрирующие процесс разложения паров изопропилового спирта ((CH₃)₂CHOH) на композитных материалах на основе оксида меди и углеродных наноструктур под воздействием внешнего электрического поля различной напряженности.

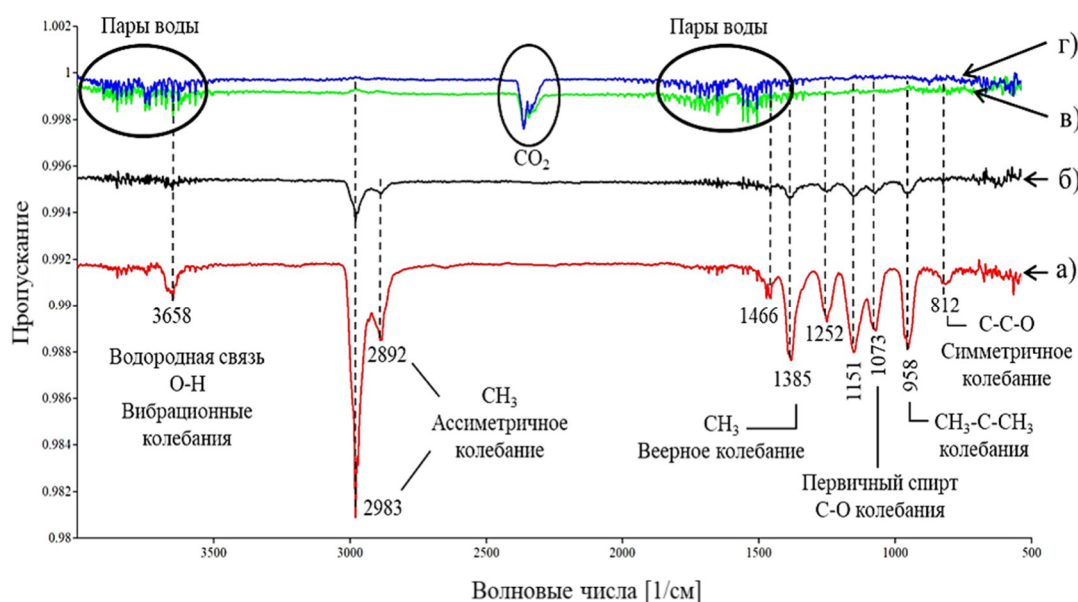


Рис. 3. Результаты ИК-Фурье-разложения молекул газа изопропилового спирта на воздушном фильтре без композиционных наноструктур (а), с композиционными наноструктурами: 0 В (б), 9 В (в) и 17 В (г)

Fig. 3. Results of FTIR decomposition of isopropyl alcohol gas molecules on an air filter without nanocomposite structures (a), with nanocomposite structures: 0 V (b), 9 V (v) and 17 V (g)

В спектрах контрольной группы (спектр а) идентифицированы характеристические полосы поглощения [19] молекулы (CH₃)₂CHOH: 3658 см⁻¹ (валентные колебания О-Н), 2983 см⁻¹ и 2892 см⁻¹ (асимметричные колебания С-Н в СН₃-группах), 1385 см⁻¹ (деформационные ко-

лебания С-Н), 1073 см⁻¹ (валентные колебания С-О) [20], 958 см⁻¹ (скелетные колебания углеродной цепи) и 812 см⁻¹ (валентные колебания С-С) [21]. На спектре, соответствующем композиционному наноматериалу без приложения напряжения (см. рис. 3, б), наблюдается значитель-

ное снижение интенсивности полос поглощения исходного соединения. Спектры, полученные при напряжениях 9 В (см. рис. 3, в) и 17 В (см. рис. 3, г), демонстрируют полное исчезновение сигналов изопропилового спирта с одновременным появлением новых полос поглощения: широкой полосы в области $4000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и сигналов в области $2000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, соответствующих образованию воды, а также характерного дублета в районе $2360\text{--}2339\text{ см}^{-1}$, свидетельствующего о генерации диоксида углерода. Полученные результаты подтверждают эффективность

протекания электрокаталитического превращения паров изопропилового спирта в воду и углекислый газ на поверхности гибридных наноматериалов при приложении разности потенциалов.

На рисунке 4 представлены спектральные характеристики процесса разложения паров бутилацетата ($\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)$) на композитных материалах на основе оксида меди и углеродных наночастиц, зарегистрированных методом ИК-Фурье-спектроскопии при различных значениях приложенного напряжения.

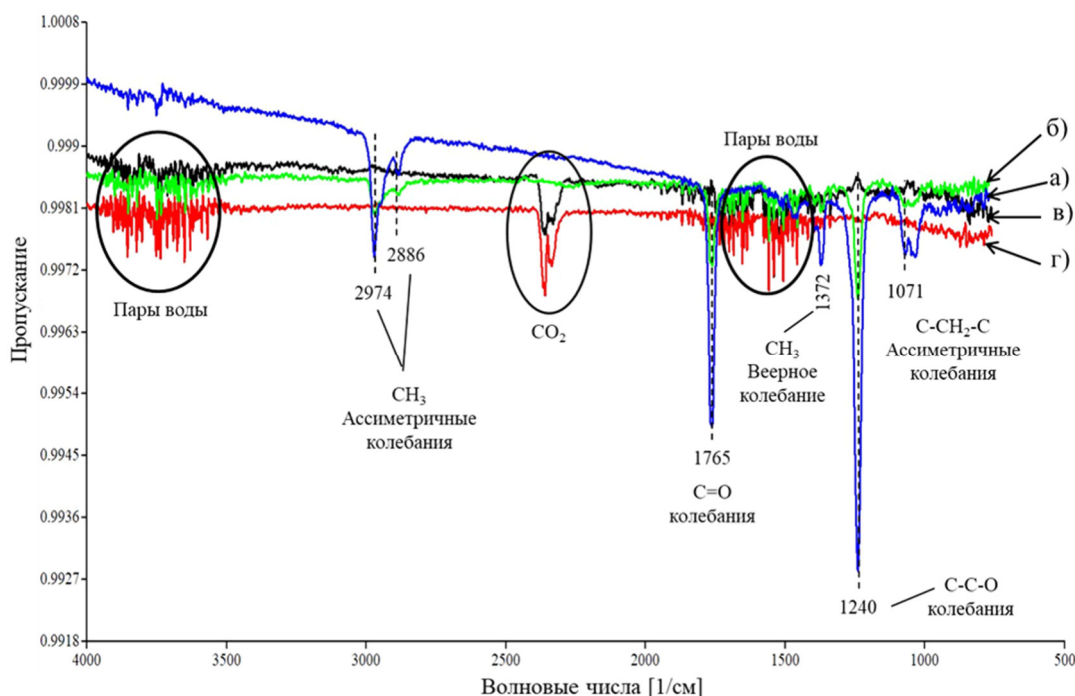


Рис. 4. Результаты ИК-Фурье разложения молекул газа бутилацетата на воздушном фильтре без композиционных наноструктур (а), с композиционными наноструктурами: 0 В (б), 9 В (в) и 17 В (г)

Fig. 4. Results of FTIR decomposition of butyl acetate gas molecules on an air filter without nanocomposite structures (a), with nanocomposite structures: 0 V (b), 9 V (v) and 17 V (r)

Сравнительный анализ проводился для системы без каталитического покрытия (см. рис. 4) и с композиционными наноматериалами при различных потенциалах. На контрольном спектре (см. рис. 4, а) идентифицированы характеристические полосы поглощения бутилацетата: 2974 см^{-1} и 2886 см^{-1} (асимметричные валентные колебания C-H в CH_3 -группах),

1765 см^{-1} (валентные колебания C=O карбонильной группы), 1372 см^{-1} (деформационные колебания C-H), 1240 см^{-1} (валентные колебания C-C-O) и 1071 см^{-1} (асимметричные колебания C-CH₂-C). На спектре, полученном при пропускании паров через композиционный наноматериал без приложения напряжения (см. рис. 4, б), наблюдается снижение интенсивности полос поглощения исходного соединения.

Спектры, приведенные на рисунке 4, в–г, демонстрируют полное исчезновение сигналов бутилацетата при напряжениях 9 и 17 В соответственно с одновременным появлением полос поглощения, характерных для продуктов полной минерализации: широкой полосы в области $4000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и сигналов в области $2000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (вода), а также дублета $2358\text{--}2345\text{ см}^{-1}$ (диоксид углерода). Полученные данные свидетельствуют об эффективном электрокаталитическом разложении бутилацетата на поверхности наноструктурированных материалов под действием приложенного электрического поля.

Пары изопропилового спирта ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) и бутилацетата ($\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)$), полученные испарением жидкой фазы, пропускались через композиционное покрытие на основе оксида меди и углеродных наночастиц, нанесенное на поверхность воздушного фильтра, в цилиндрической реакционной

камере с регулируемым потоком, где транспортировка газовой среды обеспечивалась микродвигателем постоянного тока (см. рис. 1).

На рисунках 5 и 6 представлено разложение газообразных реагентов, полученных с использованием высокочувствительного датчика качества воздуха AGS02MA (MEMS-сенсор TVOC производства ASAIR): а) экспериментальные данные контрольного опыта, демонстрирующие медленную естественную деградацию реагентов в отсутствие каталитически активного материала; б) кинетика процесса в присутствии композиционных покрытий, показывающая значительное увеличение скорости разложения в условиях замкнутой системы; в, г – результаты исследования влияния циклического включения и отключения постоянного напряжения на эффективность разложения паров изопропилового спирта и бутилацетата.

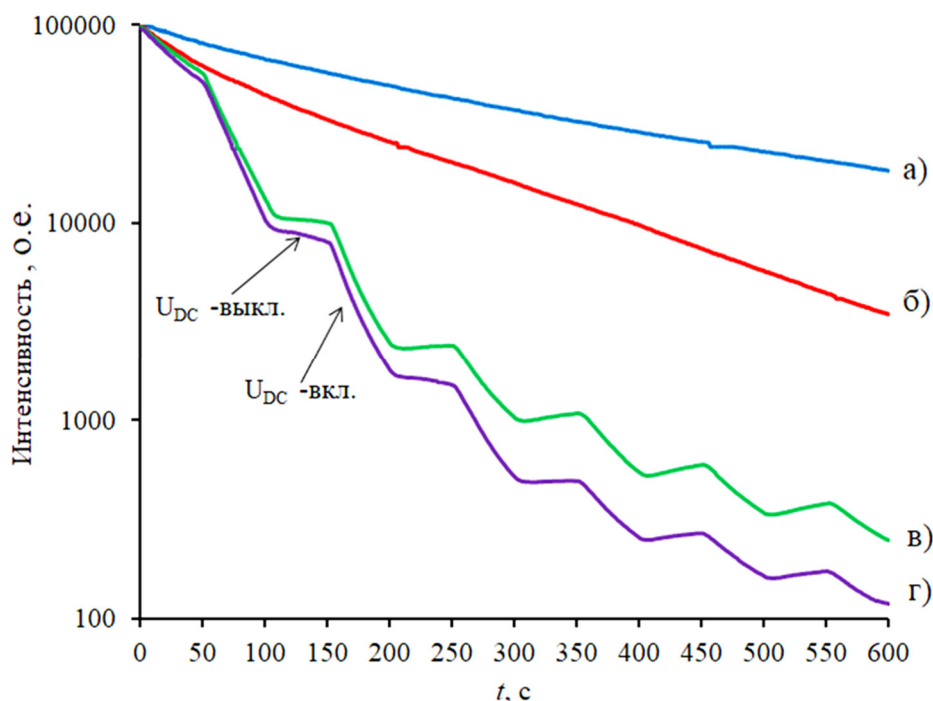


Рис. 5. Результаты разложения молекул газа изопропилового спирта без композиционных наноструктур (а), с композиционными наноструктурами: 0 В (б), 9 В (в) и 17 В (г) – с использованием датчика качества воздуха AGS02MA

Fig. 5. Results of decomposition of isopropyl alcohol gas molecules without nanocomposite structures (a), with nanocomposite structures: 0 V (б), 9 V (в) and 17 V (г) using the AGS02MA air quality sensor

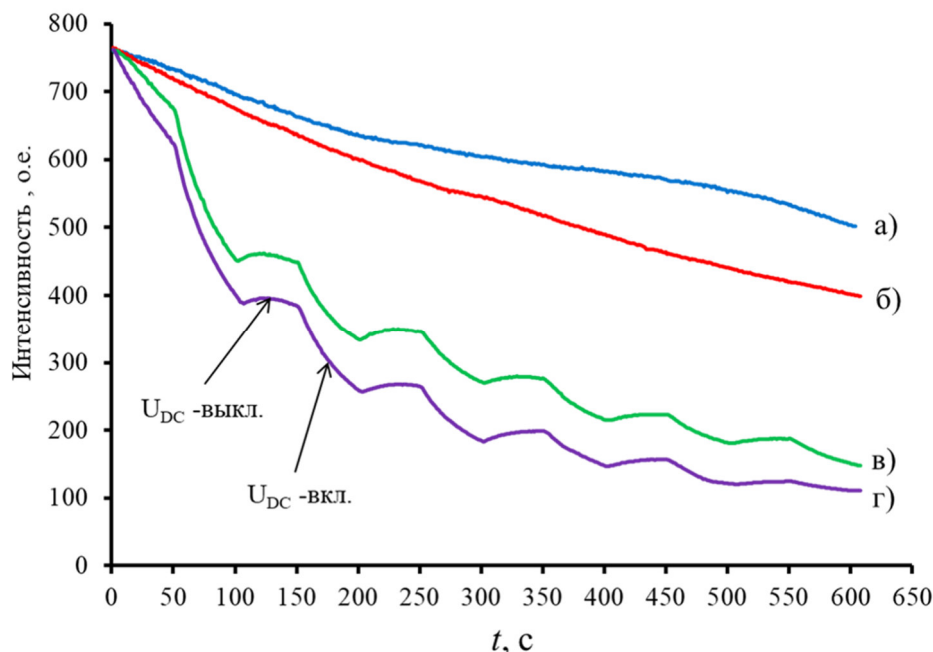


Рис. 6. Результаты разложения молекул газа бутилацетата без композиционных наноструктур (а), с композиционными наноструктурами: 0 В (б), 9 В (в) и 17 В (г) – с использованием датчика качества воздуха AGS02MA

Fig. 6. Results of decomposition of butyl acetate gas molecules without nanocomposite structures (a), with nanocomposite structures: 0 V (b), 9 V (v) and 17 V (r) using the AGS02MA air quality sensor

Полученные результаты убедительно демонстрируют, что процесс фильтрации летучих органических соединений, включая изопропиловый спирт и бутилацетат, через каталитически активные воздушные фильтры с композиционными покрытиями на основе оксида меди и углеродных наночастиц при приложении внешнего электрического потенциала от 9 В до 17 В приводит к их полной минерализации с образованием диоксида углерода и паров воды.

Выводы

1. Приложенное электрическое напряжение в диапазоне от 9 В до 17 В к композиционным наноструктурам CNPs/CuO значительно повышает эффективность

разложения летучих органических соединений изопропилового спирта и бутилацетата, обеспечивая их полную деградацию до CO_2 и H_2O .

2. Электрокаталитическая активность обусловлена генерацией активных форм кислорода ($\cdot\text{OH}$, O_2^-) на поверхности нанокмпозитов, что подтверждается данными ИК-Фурье-спектроскопии и кинетическими измерениями с применением датчика AGS02MA.

3. Разработанная система демонстрирует потенциал для создания энергоэффективных и экологически безопасных технологий очистки воздуха от летучих органических загрязнителей в промышленных и медицинских применениях.

Список литературы

1. Dissecting the interfaces of MOF-coated CdS on synergized charge transfer for enhanced photocatalytic CO_2 reduction / Q. Mu, Y. Su, Z. Wei, H. Sun, Y. Lian, Y. Dong [et al.] // Journal of Catalysis. 2021. Vol. 397. P. 128-136. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.03.018>.

2. Nanocomposites of Carbon nanotube (CNTs)/CuO with high sensitivity to organic volatiles at room temperature / J. Zheng, Q. Zhang, X. He, M. Gao, X. Ma, G. Li // *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 36. P. 235-245. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.036>.
3. Synthesis of TiO₂-CuO graphene oxide hybrid bionanocomposite with enhanced antibacterial and organic dye degradation activities / B.A. Omran, M.O. Abdel-Salam, Farghal H.H., M.M.H. El-Sayed, K.H. Baek // *Materials Advances*. 2025. Vol. 6, no. 8. P. 2654-2676. <https://doi.org/10.1039/D5MA00031A>.
4. Unveiling the photocatalytic property of La₂O₃-CuO nanocomposites for organic pollutants in wastewater treatment / S. Karthikeyan, K. Dhanakodi, S. Surendhiran, K. Vanasundari, L. Arunraja, A.T. Rajamanickam // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2023. Vol. 100, no. 11. P. 101104. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101104>.
5. Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants / Y. Cheng, Y. Lin, J. Xu, J. He, T. Wang, G. Yu [et al.] // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 366. P. 120-128. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.238/>.
6. Graphene-assisted CuO nanoparticles enhanced the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light: performance and electron transfer mechanisms / B.S. Navya, L. Chen, T.-B. Nguyen, M. Arshad, C.-W. Chen, C.-D. Dong // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2025. P. 106280. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106280>.
7. Constructing a system for effective utilization of photogenerated electrons and holes: photocatalytic selective transformation of aromatic alcohols to aromatic aldehydes and hydrogen evolution over Zn₃In₂S₆ photocatalysts / X. Ye, Y. Chen, Y. Wu, X. Zhang, X. Wang, S. Chen // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 242. P. 302-311. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.004>.
8. Carbon quantum dots decorated CuS nanocomposite for effective degradation of methylene blue and antibacterial performance / X. Wang, L. Li, Z. Fu, F. Cui // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 268. P. 578-586. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.086>.
9. Khan M.E. State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis // *Nanoscale Advances*. 2021. Vol. 3, no. 7. P. 1887-1900. <https://doi.org/10.1039/D1NA00041A>.
10. In situ assembled GO/TiO₂ and GO/TiO₂/PANI nanocomposites for the enhanced photocatalytic degradation of benzene and toluene / S. Husain, S.A. Muhammad, K.A. Ali, M.S. Tanweer, N. Ahmad // *Polymer Bulletin*. 2025. Vol. 4. P. 1027. <https://doi.org/10.1007/s00289-025-06027-4>.
11. Heterostructured Cu/CuO nanoparticles embedded within N-doped Carbon nanosheets for efficient oxygen reduction reaction / G. Xu, J. Huang, X. Li, Q. Chen, Y. Xie, Z. Liu [et al.] // *Catalysts*. 2023. Vol. 13, no. 2. P. 255. <https://doi.org/10.3390/catal13020255>.
12. Nanostructured Carbon and Copper oxide: synchronous and facile synthesis from a single source and multidimensional applications / J. Akter, M.A. Hanif, I. Lee, S. Shrestha, A. Pandey, N. Gyawali [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 47. P. 144603. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144603>.
13. Fabrication and structural analysis of CuO-NiO and MWCNTs CuO-NiO hybrid nanostructures: versatile materials for environmental and biomedical remediation / A.L. Lone, S.U. Rehman, S. Haq, A.F. Alkhuriji, N.M. Al-Malahi, J. Razzokov [et al.] // *RSC Advances*. 2025. Vol. 15. P. 22311-22321. <https://doi.org/10.1039/D5RA02443A>.
14. Инфракрасные сенсорные свойства многослойных нанокомпозитных пленок CuO/CNPs, полученных электрофоретическим синтезом / Ней Вин Аунг, М.А. Пугачевский, В.В. Филиппов, В.М. Емельянов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2023. Т. 13, № 2. С. 177-188. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-177-188>.
15. Oxygen vacancies-mediated CuON-doped Carbon nanocomposites for non-radical-dominated photothermal catalytic degradation of contaminants / Y. Chen, Y. Dai, Y. Li, Z. Hou, B. Gao, Q. Yue [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol. 389. P. 136054. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136054>.

16. Nickel substituted Cobalt nanoferrites for advanced photocatalytic and electrocatalytic green hydrogen generation / J. Prakash, R. Jasrotia, Suman, J. Ahmed, S.M. Alshehri, T. Ahmad [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. 2025. Vol. 1321. P. 140162. <https://doi.org/10.1016/j.mol-struc.2024.140162>.
17. Hybrid semiconductor photocatalyst nanomaterials for energy and environmental applications: fundamentals, designing, and prospects / K. Mishra, N. Devi, S.S. Siwal, V.K. Gupta, V.K. Thakur // *Advanced Sustainable Systems*. 2025. Vol. 7. P. 2300095. <https://doi.org/10.1002/adsu.202300095>.
18. Singlet oxygen driven enhanced photocatalytic degradation of 1,3,7-trimethylpurine-2,6-dione using surfactant mediated PVA-CuO nanocomposites: combining physical adsorption and photocatalysis / V.G.D. Kumar, S. Kumari, K.R. Balaji, A.A. Khan, C.R. Ravikumar, B.M. Basavaraja [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 462. P. 142187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142187>.
19. Photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants to harmless end products: assessment of practical application potential for water and air cleaning / M. Raciulete, C. Anastasescu, R.-N. State, A. Vasile, F. Papa, I. Balint // *Catalysts*. 2023. Vol. 13. P. 380. <https://doi.org/10.3390/catal13020380>.
20. Combining the bioelectricity generation with photo-electrocatalytic reduction of CO₂ for pollutants degradation and ethanol generation / M. Mehravaran, S. Aber, K. Asadpour-Zeynali // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2023. Vol. 941. P. 117541. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117541>.
21. Mechanistic insights into H₂O dissociation in overall photo-/electro-catalytic CO₂ reduction / M. Ma, Y. Fang, Z. Huang, S. Wu, W. He, S. Ge [et al.] // *Angewandte Chemie*. 2023. Vol. 941. P. 137. <https://doi.org/10.1002/ange.202425195>.

References

1. Mu Q., Su Y., Wei Z., Sun H., Lian Y., Dong Y., et al. Dissecting the interfaces of MOF-coated CdS on synergized charge transfer for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Catalysis*. 2021;397:128-136. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.03.018>.
2. Zheng J., Zhang Q., He X., Gao M., Ma X., Li G. Nanocomposites of Carbon nanotube (CNTs)/CuO with high sensitivity to organic volatiles at room temperature. *Procedia Engineering*. 2012;36:235-245. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.036>.
3. Omran B. A., Abdel-Salam M. O., Farghal H. H., El-Sayed M. M. H., Baek K. H. Synthesis of TiO₂-CuO graphene oxide hybrid bionanocomposite with enhanced antibacterial and organic dye degradation activities. *Materials Advances*. 2025;6(8):2654-2676. <https://doi.org/10.1039/D5MA00031A>.
4. Karthikeyan S., Dhanakodi K., Surendhiran S., Vanasundari K., Arunraja L., Rajamanickam A.T. Unveiling the photocatalytic property of La₂O₃-CuO nanocomposites for organic pollutants in wastewater treatment. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2023;100(11):101104. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101104>.
5. Cheng Y., Lin Y., Xu J., He J., Wang T., Yu G., et al. Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants. *Applied Surface Science*. 2016;366:120-128. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.238>.
6. Navya B. S., Chen L., Nguyen T.-B., Arshad M., Chen C.-W., Dong C.-D. Graphene-assisted CuO nanoparticles enhanced the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light: Performance and electron transfer mechanisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2025;106280. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106280>.
7. Ye X., Chen Y., Wu Y., Zhang X., Wang X., Chen S. Constructing a system for effective utilization of photogenerated electrons and holes: Photocatalytic selective transformation of aromatic

alcohols to aromatic aldehydes and hydrogen evolution over $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;242:302-311. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.004>.

8. Wang X., Li L., Fu Z., Cui F. Carbon quantum dots decorated CuS nanocomposite for effective degradation of methylene blue and antibacterial performance. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;268:578-586. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.086>.

9. Khan M. E. State-of-the-art developments in Carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis. *Nanoscale Advances*. 2021;3(7):1887-1900. <https://doi.org/10.1039/D1NA00041A>.

10. Husain S., Muhammad S.A., Ali K.A., Tanweer M.S., Ahmad N. In situ assembled GO/TiO₂ and GO/TiO₂/PANI nanocomposites for the enhanced photocatalytic degradation of benzene and toluene. *Polymer Bulletin*. 2025;4:1027. <https://doi.org/10.1007/s00289-025-06027-4>.

11. Xu G., Huang J., Li X., Chen Q., Xie Y., Liu Z., et al. Heterostructured Cu/CuO nanoparticles embedded within N-doped carbon nanosheets for efficient oxygen reduction reaction. *Catalysts*. 2023;13(2):255. <https://doi.org/10.3390/catal13020255>.

12. Akter J., Hanif M.A., Lee I., Shrestha S., Pandey A., Gyawali N., et al. Nanostructured Carbon and Copper oxide: synchronous and facile synthesis from a single source and multidimensional applications. *Chemical Engineering Journal*. 2023;47:144603. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144603>.

13. Lone A.L., Rehman S.U., Haq S., Alkhuriji A.F., Al-Malahi N.M., Razzokov J., et al. Fabrication and structural analysis of CuO-NiO and MWCNTs CuO-NiO hybrid nanostructures: versatile materials for environmental and biomedical remediation. *RSC Advances*. 2025;15:22311-22321. <https://doi.org/10.1039/D5RA02443A>.

14. Nay Win Aung, Pugachevskii M.A., Filippov V.V., Emelianov V.M. Infrared sensor properties of multilayer CuO/CNPs nanocomposite films obtained by electrophoretic synthesis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2023;13(2):177-188. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-177-188>.

15. Chen Y., Dai Y., Li Y., Hou Z., Gao B., Yue Q., et al. Oxygen vacancies-mediated CuO N-doped Carbon nanocomposites for non-radical-dominated photothermal catalytic degradation of contaminants. *Journal of Cleaner Production*. 2023;389:136054. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136054>.

16. Prakash J., Jasrotia R., Suman, Ahmed J., Alshehri S.M., Ahmad T., et al. Nickel substituted cobalt nanoferrites for advanced photocatalytic and electrocatalytic green hydrogen generation. *Journal of Molecular Structure*. 2025;1321:140162. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140162>.

17. Mishra K., Devi N., Siwal S.S., Gupta V.K., Thakur V.K. Hybrid semiconductor photocatalyst nanomaterials for energy and environmental applications: fundamentals, designing, and prospects. *Advanced Sustainable Systems*. 2025;7:2300095. <https://doi.org/10.1002/adsu.202300095>.

18. Kumar V.G.D., Kumari S., Balaji K.R., Khan A.A., Ravikumar C.R., Basavaraja B.M., et al. Singlet oxygen driven enhanced photocatalytic degradation of 1,3,7-trimethylpurine-2,6-dione using surfactant mediated PVA-CuO nanocomposites: combining physical adsorption and photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*. 2023;462:142187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142187>.

19. Raciulete M., Anastasescu C., State R.-N., Vasile A., Papa F., Balint I. Photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants to harmless end products: Assessment of practical application potential for water and air cleaning. *Catalysts*. 2023;13:380. <https://doi.org/10.3390/catal13020380>.

20. Mehravaran M., Aber S., Asadpour-Zeynali K. Combining the bioelectricity generation with photo-electrocatalytic reduction of CO₂ for pollutants degradation and ethanol generation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2023;941:117541. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117541>.

21. Ma M., Fang Y., Huang Z., Wu S., He W., Ge S., et al. Mechanistic insights into H₂O dissociation in overall photo-/electro-catalytic CO₂ reduction. *Angewandte Chemie*. 2023;941:137. <https://doi.org/10.1002/ange.202425195>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Ней Вин Аунг, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: naywinaungnano@gmail.com

Nay Win Aung, Postgraduate Student at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: naywinaungnano@gmail.com

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, директор Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Maksim A. Pugachevskii, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Director of the Regional center of nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Оригинальная статья / Original article

УДК 537.84

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-67-79>

Тепловая конвекция магнитной жидкости в вертикальном контуре: влияние теплового и магнитного чисел Релея на интенсивность теплообмена

М.А. Косков^{1✉}, А.Ф. Пшеничников¹

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

✉ e-mail: koskov.m@icmm.ru

Резюме

Цель исследования. Поиск функциональной зависимости интегрального теплопотока от теплового и магнитного чисел Релея при комбинированной (гравитационной и термомагнитной) конвекции феррожидкости в замкнутом гидродинамическом контуре и уточнение вклада термомагнитного механизма конвекции.

Методы. Первичные данные получены в рамках лабораторного эксперимента на вертикальном гидродинамическом контуре, заполненном феррожидкостью, с локализованными источниками тепла и магнитного поля напряжённостью до 29 кА/м. Использованы четыре образца феррожидкости типа «магнетит + керосин + олеиновая кислота» с одинаковым дисперсным составом частиц, но отличающиеся концентрацией магнитной фазы. Безразмерный интегральный теплопоток (число Нуссельта (Nu)) рассчитан по распределению температуры вдоль контура в стационарном режиме. Гравитационное и магнитное числа Релея определены через диаметр канала и перепад температуры на его нагретом участке. Термомагнитный коэффициент феррожидкости рассчитывался в рамках бидисперсной модели.

Результаты. Показано, что экспериментальные данные по интегральному теплопотоку, включая случай нулевого магнитного поля, подчиняются универсальной зависимости $Nu = f(Rae)$.

Заключение. Для представления результатов экспериментального исследования выбраны безразмерные параметры – число Нуссельта и эффективное число Релея, учитывающие геометрию установки, теплофизические и магнитные свойства феррожидкости и параметры магнитного поля. Показано, что для построения универсальной кривой $Nu = f(Rae)$ достаточно в качестве эффективного числа Релея Rae выбрать линейную комбинацию теплового и магнитного чисел Релея: $Rae = Ra_T + \zeta \cdot Ra_m$. Полученная кривая $Nu = f(Rae)$ обобщает полученную нами информацию о конвективном теплопереносе для опытов с феррожидкостями разной концентрации во внешнем магнитном поле с напряжённостью до 29 кА/м. Безразмерный параметр ζ в наших опытах был равен 0,29, но в общем случае должен зависеть от геометрии установки.

Ключевые слова: тепловая конвекция; магнитная жидкость; замкнутый контур; теплоперенос; магнитное поле; безразмерные параметры.

Финансирование: Работа выполнена в рамках гос. задания, рег. номер темы: AAAA-A20-120020690030-5.

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

Для цитирования: Косков М.А., Пшеничников А.Ф. Тепловая конвекция магнитной жидкости в вертикальном контуре: влияние теплового и магнитного чисел Релея на интенсивность теплообмена // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 67–179. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-67-79>.

Поступила в редакцию 14.08.2025

Подписана в печать 05.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Thermal convection of magnetic fluid in a vertical loop: influence of thermal and magnetic Rayleigh numbers on heat transfer intensity

Mikhail A. Koskov¹✉, Alexander F. Pshenichnikov¹

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

✉ e-mail: koskov.m@icmm.ru

Abstract

Purpose of research. Investigation of the functional relationship between integral heat flux and both thermal and magnetic Rayleigh numbers in combined (gravitational and thermomagnetic) convection of ferrofluid within a closed hydrodynamic loop, with assessment of the thermomagnetic convection mechanisms contribution.

Methods: Experimental data were obtained from a vertical hydrodynamic loop filled with a magnetite-kerosene-oleic acid ferrofluid, subjected to localized heating and magnetic fields up to 29 kA/m. Four ferrofluid samples with identical particle size distributions but varying magnetic phase concentrations were investigated. The dimensionless integral heat flux, expressed as the Nusselt number (Nu), was determined from steady-state temperature profiles along the circuit. Both gravitational (Ra_T) and magnetic (Ra_m) Rayleigh numbers were calculated using the channel diameter and temperature difference across the heated section. The ferrofluid's pyromagnetic coefficient was evaluated via a bidisperse model.

Results: The experimental results demonstrate that the integral heat flux data, including the zero-field case, follow a universal scaling relation $Nu = f(Ra_e)$.

Conclusion: To characterize the experimental results, we employed dimensionless parameters—the Nusselt number (Nu) and the effective Rayleigh number (Ra_e)—which incorporate the system geometry, the ferrofluid's thermophysical and magnetic properties, and the applied magnetic field conditions. Our analysis demonstrates that a universal scaling relation $Nu = f(Ra_e)$ can be established by defining the effective Rayleigh number as a linear combination of the thermal (Ra_T) and magnetic (Ra_m) Rayleigh numbers: $Ra_e = Ra_T + \zeta \cdot Ra_m$. This unified representation successfully describes convective heat transfer across all tested conditions, including ferrofluids of varying concentrations subjected to magnetic fields up to 29 kA/m. The empirical coefficient ζ was determined to be 0.29 in our experimental configuration, though we note this parameter may generally depend on system geometry.

Keywords: thermal convection; magnetic fluid; closed loop; heat transfer; magnetic field; dimensionless parameters.

Funding: The work was completed within the framework of the state assignment, reg. number: 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: Koskov M.A., Pshenichnikov A.F. Thermal convection of magnetic fluid in a vertical loop: influence of thermal and magnetic Rayleigh numbers on heat transfer intensity. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):67-79. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-67-79>.

Received 14.08.2025

Accepted 05.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Магнитная жидкость (феррожидкость) – коллоидный раствор однодоменных ферро- или ферритмагнитных наночастиц [1]. Сохраняя текучесть во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$, она приобретает намагниченность $\mathbf{M}$ до нескольких десятков килоампер на метр [2], что приводит к появлению объемной пондеромоторной силы $\mu_0 M \nabla H$ ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м), если магнитное поле неоднородное [3]. В однородной по температуре жидкости эта сила потенциальна и вызывает магнитную добавку к гидростатическому давлению. При неоднородном нагреве жидкости потенциальность пондеромоторной силы нарушается из-за температурной зависимости намагниченности и возникает термомагнитная конвекция. Охлажденная жидкость движется в область сильного магнитного поля, вытесняя тёплые слои с меньшей намагниченностью.

Исследования по термомагнитной конвекции имеют давнюю историю и проводятся начиная с семидесятых годов прошлого века [4]. Наиболее подробно исследован вопрос об устойчивости механического равновесия неоднородно нагретой магнитной жидкости в полостях различной геометрии: плоском горизонтальном слое [5], вертикальном канале [6], шаровой [7] и кубической [8] полостях. В прикладном плане термомагнитный механизм конвекции представляет интерес как средство усиления естественной конвекции в охлаждающих устройствах путём замены обычного жидкого теплоносителя магнитной жидкостью и наложения магнитного поля [9]. Чаще всего рассматривается замкнутый гидродинамический контур, циркулирующая по которому магнитная жидкость непрерывно переносит тепло от нагревателя к холодильнику [10]. В таком контуре компактный источник магнитного поля (постоянный магнит [11] или соленоид [12]) располагается вблизи

нагревателя. Несмотря на довольно большое число работ, опубликованных по этой тематике к настоящему времени, информация о функциональной связи между интегральным теплотокотом (числом Нуссельта) и безразмерными управляющими параметрами (гравитационным и магнитным числами Релея) в общем случае отсутствует. Она известна только для задач об устойчивости механического равновесия неоднородно нагретой магнитной жидкости. Так, согласно [13] механическое равновесие устойчиво, если модифицированное число Релея, равное сумме гравитационного и магнитного чисел Релея

$$Ra_e = (g\beta\rho + \mu_0\beta_m M |\nabla H|) \frac{h^3 \Delta T}{a\eta}, \quad (1)$$

меньше некоторого критического значения, зависящего от геометрии полости и граничных условий. В формуле (1): g – ускорение свободного падения; ρ , a , η – плотность, температуропроводность и динамическая вязкость жидкости соответственно; $\beta = -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)$ – коэффициент её объёмного теплового расширения; $\beta_m = -M^{-1}(\partial M/\partial T)$ – температурный коэффициент намагниченности; h – характерный размер сосуда; ΔT – характерный перепад температуры внутри полости с жидкостью. К сожалению, прямое обобщение формулы (1) на задачи о термомагнитной конвекции в контуре не работает, поэтому результаты экспериментов (например, [14]) представляются в виде частных зависимостей между размерными величинами.

В настоящей работе анализируются данные наших экспериментов на замкнутом контуре по комбинированной (гравитационной и термомагнитной) конвекции феррожидкости. *Цель работы* – поиск универсальной зависимости интегрального теплотокота от теплового и магнитного чисел Релея и уточнение вклада термомагнитного механизма конвекции.

Материалы и методы

Подробное описание экспериментальной установки и методики измерений опубликовано в [15]. Ниже приведена только краткая информация, необходимая для корректной интерпретации первичных данных. Эксперименты проводились на вертикальном замкнутом контуре овальной формы, изготовленном из тонкой стеклянной трубки круглого сечения

(рис. 1, *a*). Короткий цилиндрический нагреватель (рис. 1, *b*) клеивался в разрез вертикального участка контура. Отвод тепла производился со всей поверхности трубки путём её обдува воздухом фиксированной температуры $T_0 = 27^\circ\text{C}$. Источником неоднородного магнитного поля служили полюсные наконечники ферритового магнитопровода, в зазоре между которыми симметрично располагался нагреватель.

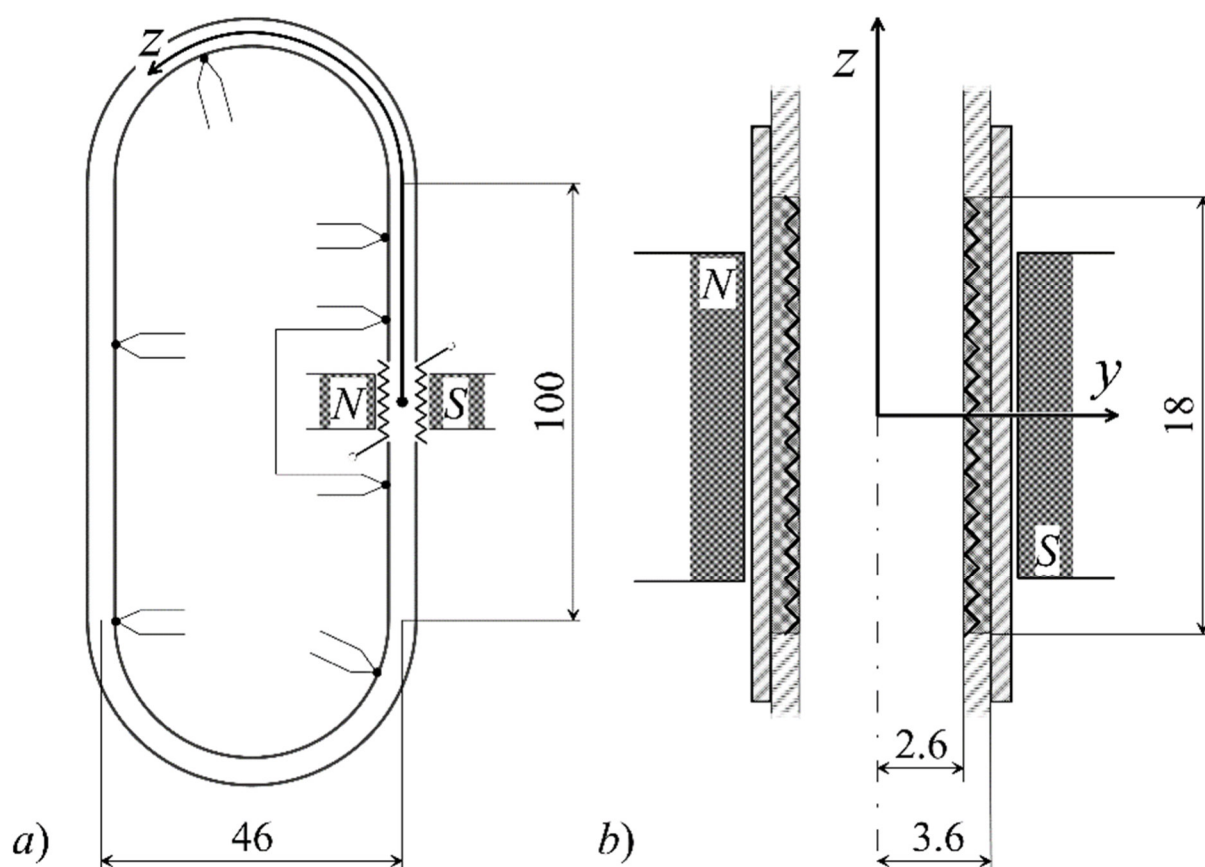


Рис. 1. Схема экспериментального контура (а), нагревателя (b) и система координат (размеры указаны в миллиметрах)

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental loop (a), heater (b) and coordinate system (Dimensions are in millimetres)

Распределение горизонтальной компоненты напряжённости поля H_0 на оси канала в отсутствие магнитной жидкости

показано точками на рисунке 2. Амплитудное значение $H_{0\max}$ достигается в начале координат.

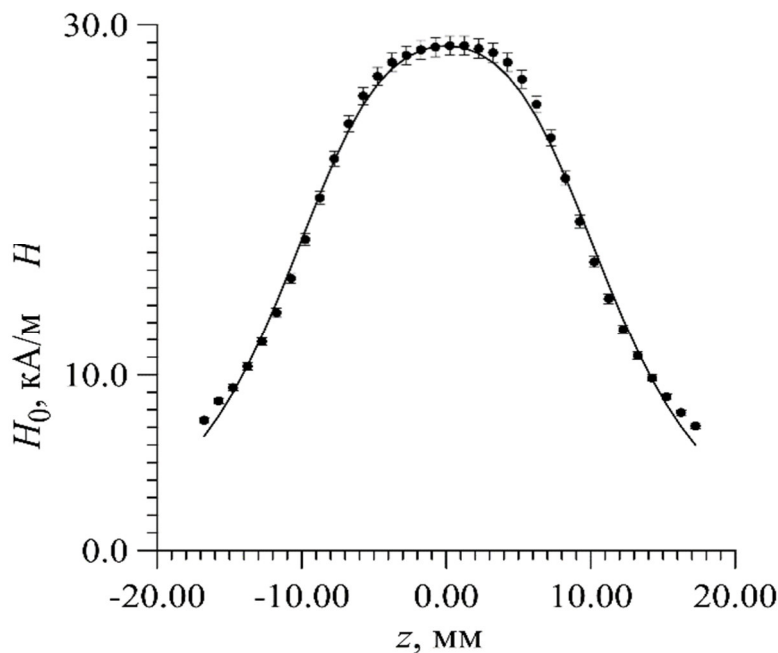


Рис. 2. Горизонтальная компонента напряжённости магнитного поля в воздушном зазоре намагничивающей системы (точки – измеренные значения, сплошная линия – аппроксимация)

Fig. 2. Horizontal component of magnetic field strength in the air gap of the magnetizing system (dots are measured values, solid line is approximation)

Теплоносителем в экспериментах служила магнитная жидкость типа «магнетит + керосин + олеиновая кислота». Четыре образца жидкости были получены путём разбавления керосином базового высококонцентрированного раствора. Таким образом, дисперсный состав коллоидных частиц был одинаковым во всех образцах. Некоторые свойства образцов представлены в таблице 1 в сравнении со свойствами чистого керосина. С каждым

из образцов проведено три серии опытов, отличающихся мощностью нагревателя и амплитудой магнитного поля: первая серия в поле $H_{0 \max} = 29$ кА/м (как на рис. 2), вторая – в поле пониженной амплитуды $H_{0 \max} = 23$ кА/м и третья – в нулевом магнитном поле. В контрольных опытах использовался чистый керосин. Мощность нагревателя поддерживалась постоянной в течение всего опыта.

Таблица 1. Свойства керосина и образцов магнитной суспензии при $T_0 = 27^\circ\text{C}$ по данным [17]

Table 1. Properties of kerosene and magnetic fluid samples at $T_0 = 27^\circ\text{C}$ according to [17]

Образец	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$\beta \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	$a \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт/(м} \cdot \text{K)}$	$\eta \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{с}$	$M_\infty, \text{ кА/м}$
Керосин	0,78	0,88	7,0	0,11	1,07	—
1	0,96	0,77	7,6	0,12	1,63	13,9
2	1,05	0,70	7,8	0,13	2,26	20,2
3	1,13	0,67	8,0	0,13	2,72	26,7
4	1,22	0,62	8,3	0,14	3,74	33,8

Измерения температуры на внешней поверхности контура играют ключевую

роль в наших экспериментах, т. к. позволяют определить число Нуссельта – безраз-

мерный параметр, равный отношению интегрального теплотокота от нагревателя в условиях стационарной конвекции к такому же теплотокоту при отсутствии конвекции [16]. Согласно данным [17] при стационарном течении жидкости в контуре возмущение температуры на его внешней поверхности вне нагревателя спадает с продольной координатой по экспоненциальному закону

$$T \propto \exp(-kz).$$

Декремент k , определяемый по показаниям термопар, позволяет рассчитать числа Нуссельта:

$$\text{Nu} = \frac{4 \text{Bi}(3 + \text{Bi})}{(kr_1)^2 (6 + 4 \text{Bi} + 0,75 \text{Bi}^2)}, \quad (2)$$

где $\text{Bi} = \alpha r_2 / \lambda$ – число Био [16]; $\alpha = 20 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ – коэффициент теплоотдачи с поверхности контура; $r_1 = 2,6 \text{ мм}$ и $r_2 = 3,6 \text{ мм}$ – внутренний и внешний радиусы трубки соответственно; λ – теплопроводность жидкости, зависящая от концентрации магнитной фазы.

Температура поверхности трубки измерялась с помощью миниатюрных медь-константановых термопар после установления в контуре стационарного температурного режима. Расположение горячих спаев термопар показано на рисунке 1, а.

Тепловое число Релея определялось стандартным образом – через радиус канала r_1 и перепад температуры ΔT на нагревателе в стационарном режиме. Величина ΔT измерялась дифференциальной термопарой (см. рис. 1, а).

$$\text{Ra}_T = \frac{g \beta \rho r_1^3 \Delta T}{a \eta}. \quad (3)$$

Сильная неоднородность магнитного поля, его градиента и намагниченности в окрестности нагревателя не позволяют записать магнитное число Релея в форме, используемой в задачах об устойчивости

механического равновесия, как это отражено в формуле (1). По этой причине в качестве единиц измерения напряжённости поля и намагниченности были выбраны амплитуда напряжённости поля $H_{\max}$ в жидкости и соответствующая ей намагниченность $M_{\max}$. С учетом этого замечания магнитное число Релея выражается формулой

$$\text{Ra}_m = \frac{\mu_0 \beta_m M_{\max} H_{\max} r_1^3 \Delta T}{a \eta b}, \quad (4)$$

где b – характерное расстояние, на котором происходит существенное изменение напряжённости поля в феррожидкости. В данной работе в качестве b выбран поперечный размер полюсных наконечников магнитной системы, равный 14 мм.

Отметим здесь, что напряжённость поля внутри жидкости существенно отличается от напряженности внешнего поля в силу размагничивающих эффектов [18]. В частности, $H_{\max}$ и $M_{\max}$ связаны известным соотношением

$$H_{\max} = H_{0 \max} - \kappa M_{\max}, \quad (5)$$

где κ – размагничивающий фактор. В условиях настоящей работы $\kappa = 0,5$, что соответствует длинному цилиндру в ортогональном поле. Уравнение (5) и известная кривая намагничивания $M_{\max} = f(H_{\max})$ образуют замкнутую систему уравнений для определения $M_{\max}$ и $H_{\max}$.

В качестве примера на рисунке 3 приведена экспериментальная кривая намагничивания для образца с намагниченностью насыщения $M_{\infty} = 20,2 \text{ кА}/\text{м}$ и её аппроксимация в рамках бидисперсной модели (по данным [19]). Под бидисперсной аппроксимацией в настоящей работе понимается формальное разложение кривой намагничивания в ряд по функциям Ланжевена с учетом первых двух членов.

$$M(H) = M_1(H) + M_2(H) = M_{1\infty} L(\xi_1) + M_{2\infty} L(\xi_2), \quad (6)$$

где $M_{i\infty} = m_i n_i$ – вклады двух виртуальных фракций в намагниченность насыщения феррожидкости, а $\xi_i = H/H_i^*$ – соответствующие этим фракциям параметры Ланжевена. Так как межчастичные взаимодействия и полидисперсность частиц в равной

(по порядку величины) степени увеличивают равновесную намагниченность [20], то, используя параметры бидисперсной модели в качестве подгоночных, удаётся описать формально всю кривую намагничивания.

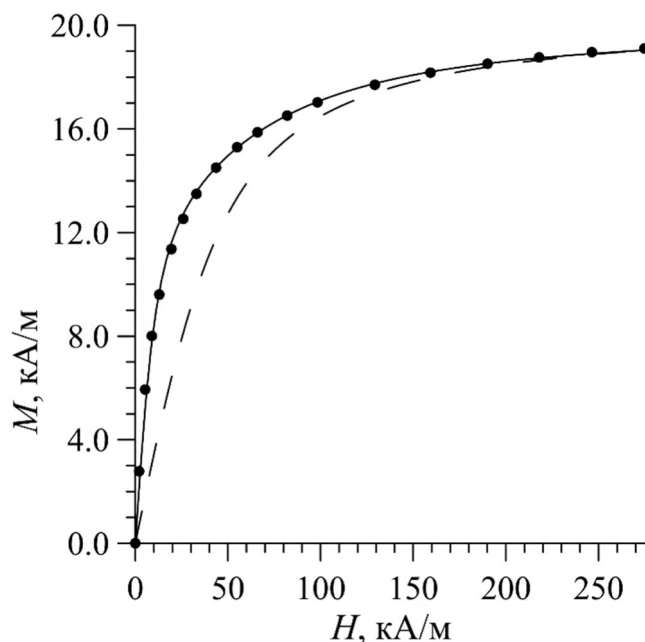


Рис. 3. Кривая намагничивания образца 2 (сплошная линия соответствует бидисперсной аппроксимации [19], штриховая – монодисперсной феррожидкости, точки – экспериментальным значениям)

Fig. 3. Magnetization curve of sample 2 (the solid line corresponds to the bidisperse approximation [19], the dashed line to the monodisperse ferrofluid, and the dots to the experimental values)

При построении сплошной кривой на рисунке 2 четыре неизвестных параметра ($M_{i\infty}$, H_i^* ; $i = 1, 2$) определены по экспериментальным данным для начальной восприимчивости, намагниченности насыщения, асимптотике намагниченности в сильных полях и напряжённости магнитного поля, при котором намагниченность равна половине намагниченности насыщения: $M_{1\infty} = 6,4$ кА/м; $M_{2\infty} = 13,8$ кА/м; $H_1^* = 40$ кА/м; $H_2^* = 4,55$ кА/м.

Температурный коэффициент намагниченности β_m в общем случае зависит от температуры и напряжённости поля. Согласно [19] для магнитных жидкостей типа «магнетит + керосин + олеиновая кислота» при комнатной температуре

$$\beta_m \approx \left[0,90 + \frac{3,85}{M_1 + M_2} \left(M_1 \frac{1 + \xi_1^2/180}{1 + 5\xi_1^2/36} + M_2 \frac{1 + \xi_2^2/180}{1 + 5\xi_2^2/36} \right) \right] \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}. \quad (7)$$

С увеличением поля он уменьшается в несколько раз: от $4,75 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в области слабых полей ($\xi_i \ll 1$) до примерно $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в области сильных полей ($\xi_i \gg 1$). В этой работе использовались средние в интервале полей от 0 до $H_{\max}$ значения температурного коэффициента намагниченности.

Результаты и их обсуждение

Результаты наших опытов по тепловой конвекции, включая опубликованные

ранее в [17], объединены на рисунке 4 и представлены в стандартном виде – в виде зависимости числа Нуссельта (2) от теплового числа Рэлея (3).

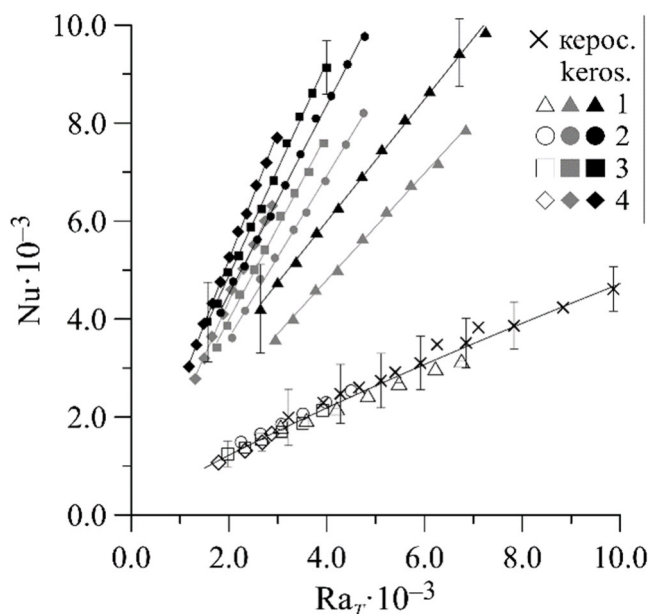


Рис. 4. Число Нуссельта в зависимости от теплового числа Рэлея (светлые символы соответствуют опытам в нулевом магнитном поле, чёрные – в магнитном поле с амплитудой $H_{0 \max} = 29$ кА/м, серые – результаты [17] при $H_{0 \max} = 23$ кА/м. Нумерация символов соответствует нумерации образцов в таблице. Линии тренда проведены для наглядности)

Fig. 4. Nusselt number as a function of the thermal Rayleigh number (light symbols correspond to experiments in zero magnetic field, black symbols – in a magnetic field with an amplitude of $H_{0 \max} = 29$ kA/m, gray symbols – the results of [17] at $H_{0 \max} = 23$ kA/m. The numbering of the symbols corresponds to the numbering of the samples in the table. Trend lines are drawn for clarity)

Как и следовало ожидать, в нулевом магнитном поле все результаты укладываются на одну универсальную зависимость $Nu = f(Ra_T)$ независимо от концентрации магнитной фазы. Термомагнитная конвекция отсутствует и магнитные жидкости ведут себя точно так же, как керосин – жидкость, не содержащая магнитных наночастиц. Включение магнитного поля усиливает циркуляцию магнитной жидкости в контуре за счёт пондеромоторной силы и увеличивает тепловой поток вдоль контура в 2–4 раза при равных тепловых числах Рэлея Ra_T . Это означает, что в магнитных полях порядка 20–30 кА/м и выше термомагнитный механизм конвекции играет главную роль, поэтому в качестве управляющего параметра должна выступать некоторая комбинация теплового

и магнитного чисел Рэлея – модифицированное число Рэлея Ra_e . В этом случае можно надеяться, что все экспериментальные результаты будут описываться универсальной функцией $Nu = f(Ra_e)$. Тем не менее наша попытка использовать простую сумму чисел Рэлея, полагая $Ra_e = Ra_T + Ra_m$, как в задачах о механическом равновесии неоднородно нагретой феррожидкости, оказалась неудачной. Вклад термомагнитной конвекции в этом случае оказывается в разы больше, чем показывает эксперимент.

Так как простейшим обобщением формулы (1) является линейная комбинация теплового и магнитного чисел Рэлея, модифицированное число Рэлея в данной работе было определено в виде

$$Ra_e = Ra_T + \zeta \cdot Ra_m, \quad (8)$$

где ζ – параметр, зависящий потенциально от геометрии магнитного поля и нагревателя. При анализе экспериментальных данных этот параметр рассматривался как подгоночный.

Отметим, что появление весового коэффициента ζ в формуле (8) по сравнению с формулой (1) отражает существенное различие в причинах и характерных размерах, определяющих величину пондеромоторной силы. В задачах о механическом равновесии неоднородно нагретой феррожидкости внешнее поле однородно, а градиент напряженности поля появляется вследствие неоднородности температуры $|\nabla H| \sim 1/h$. По этой причине задача содержит только один характерный масштаб – размер полости h (в данной работе это внутренний радиус r_1), который определяет как тепловое (3), так и магнитное числа Релея. В рассматриваемой здесь за-

даче внешнее поле неоднородное на масштабах порядка размеров b источника поля, т. к. $|\nabla H| \sim 1/b$. По этой причине магнитное число Релея (4) содержит два характерных масштаба и отличается от (1) множителем h/b . Так как в рамках анализа размерностей градиенты магнитного поля определяются только по порядку величины, введение параметра ζ выглядит совершенно естественно. Его численное значение должно определяться из анализа экспериментальных данных или аналитического (численного) решения конкретной задачи.

На рисунке 5 экспериментальные результаты по теплопереносу в конвективном контуре приведены в координатах «эффективное число Релея (8) – число Нуссельта (2)» при $\zeta = 0,29$. Видно, что в пределах погрешности все экспериментальные точки, включая результаты, укладываются на одну универсальную кривую $Nu = f(Ra_e)$.

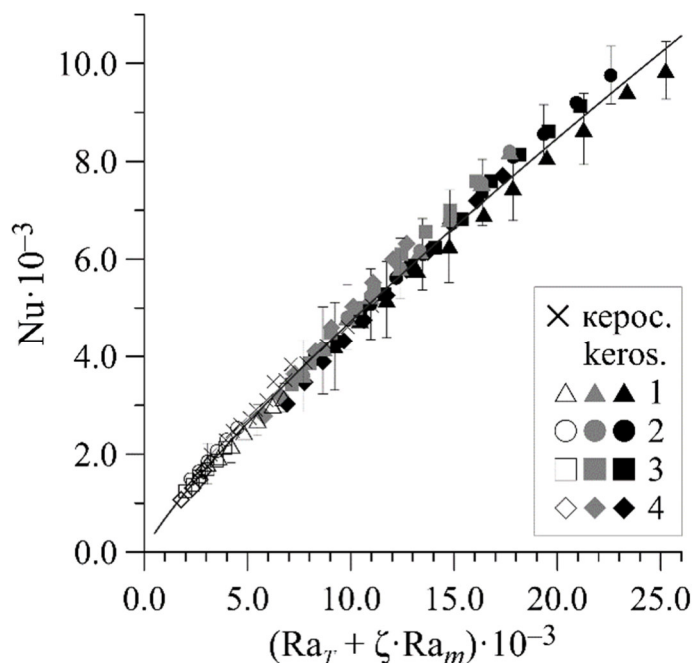


Рис. 5. Число Нуссельта в зависимости от модифицированного числа Релея (8) (светлые символы соответствуют опытам в нулевом магнитном поле, чёрные – в магнитном поле с амплитудой $H_{0 \max} = 29$ кА/м, серые – результаты [17] при $H_{0 \max} = 23$ кА/м. Нумерация символов соответствует нумерации образцов в таблице. Линия тренда проведена для наглядности)

Fig. 5. Nusselt number as a function of the modified Rayleigh number (8) (light symbols correspond to experiments in zero magnetic field, black symbols – in a magnetic field with an amplitude of $H_{0 \max} = 29$ kA/m, gray symbols – results [17] at $H_{0 \max} = 23$ kA/m. The numbering of symbols corresponds to the numbering of samples in the table. The trend line is drawn for clarity)

Выводы

В работе проведен поиск функциональной зависимости интегрального теплопотока от теплового и магнитного чисел Релея при комбинированной (гравитационной и термомагнитной) конвекции феррожидкости в замкнутом гидродинамическом контуре и уточнение вклада термомагнитного механизма конвекции. Первичные данные получены в рамках лабораторного эксперимента на вертикальном гидродинамическом контуре, заполненном феррожидкостью, с локализованными источниками тепла и магнитного поля напряженностью до 29 кА/м. Использованы четыре образца феррожидкости типа «магнетит + керосин + олеиновая кислота» с одинаковым дисперсным составом частиц, но отличающиеся концентрацией магнитной фазы. Безразмерный интегральный теплопоток (число Нуссельта) рассчитан по распределению температуры вдоль контура в стационарном режиме. Гравитационное и магнитное числа Релея определены через радиус канала и перепад температуры на его нагретом участке. Пиромагнитный коэффициент феррожидкости рассчитывался в рамках бидисперсной модели (6), (7).

Для представления результатов эксперимента выбраны безразмерные параметры – число Нуссельта и эффективное число Релея, учитывающие геометрию установки, теплофизические и магнитные

свойства феррожидкости и параметры магнитного поля. Показано, что для построения универсальной кривой $Nu = f(Ra_e)$, описывающей весь массив экспериментальных данных, достаточно в качестве эффективного числа Релея Ra_e выбрать линейную комбинацию теплового и магнитного чисел Релея: $Ra_e = Ra_T + \zeta \cdot Ra_m$. Полученная кривая $Nu = f(Ra_e)$ обобщает полученную нами информацию о конвективном теплопереносе для опытов с феррожидкостями разной концентрации во внешнем магнитном поле с напряженностью до 29 кА/м, включая опубликованные ранее в [17]. Безразмерный параметр ζ в наших опытах был равен 0,29, но в общем случае должен зависеть от геометрии нагревателя и магнитной системы. Полученная кривая позволяет судить об интегральном теплопотоке вдоль гидродинамического контура, заполненного феррожидкостью с произвольной концентрацией магнитной фазы и в магнитном поле с произвольной амплитудой напряженности. Из рисунка 5 и формулы (8) видно, что максимальный теплопоток в контуре достигается при максимальном значении эффективного числа Релея. Так как магнитное число Релея в наших экспериментах на порядок превышало тепловое число Релея, термомагнитный механизм конвекции усиливает интегральный теплопоток в контуре в несколько раз.

Список литературы

1. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles: patent 3215572 USA / S.S. Papell; Filed Ser. No. 315,096; Publ. 10.09.1963. 4 p.
2. Механика нано- и микродисперсных магнитных сред / В.М. Полуниин, А.М. Стороженко, П.А. Ряполов, Г.В.Карпова; под ред. В. М. Полунина. М.: Физматлит, 2015. 192 с.
3. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
4. Finlayson B.A. Convective instability of ferromagnetic fluids // Journal of Fluid Mechanics. 1970. Vol. 40, no. 1. P. 753–767. <https://doi.org/10.1017/S0022112070000423>.
5. Богатырёв Г.П., Шайдулов Г.Ф. Конвективная устойчивость горизонтального слоя ферромагнитной жидкости в однородном магнитном поле // Магнитная гидродинамика. 1976. № 3. С. 137–146.

6. Belyaev A.V., Smorodin B.L. The stability of ferrofluid flow in a vertical layer subject to lateral heating and horizontal magnetic field // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 322. P. 2596–2606. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.03.028>.
7. Божко А.А., Краузина М.Т., Путин Г.Ф. Нерегулярные колебания вблизи порога конвекции в магнитной наножидкости // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика*. 2013. Т. 25, № 3. С. 43–49.
8. Experimental and numerical investigation of natural convection of magnetic fluids in a cubic cavity / H. Yamaguchi, X.-D. Niu, X.-R. Zhang, K. Yoshikawa // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321. P. 3665–3670. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.013>.
9. Influence of thermomagnetic convection and ferrofluid thermophysical properties on heat transfers in a cylindrical container heated by a solenoid / R. Zanella, C. Nore, F. Bouillault, J.-L. Gnermond, X. Mininger // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 469. P. 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.016>.
10. Matsulki H., Yamasawa K., Murakami K. Experimental considerations on a new automatic cooling device using temperature-sensitive magnetic fluid // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1977. Vol. 13, no. 5. P. 1143–1145.
11. A novel magnetic cooling device for long distance heat transfer / M.S. Pattanaik, S.K. Cheekati, V.B. Varma, R.V. Ramaanujan // *Applied Thermal Engineering*. 2021. Vol. 201, no. 117777. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117777>.
12. Iwamoto Y., Yamaguchi H., Niu X.-D. Magnetically-driven heat transport device using a binary temperature-sensitive magnetic fluid // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. Vol. 323. P. 1378–1383. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.050>.
13. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости // *Успехи физических наук*. 1974. Т. 112, № 3. С. 427–458. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0112.197403b.0427>.
14. Investigation on operational characteristics of a miniature automatic cooling device / Q. Li, W. Lian, H. Sun, Y. Xuan // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2008. Vol. 51. P. 5033–5039. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.04.031>.
15. Koskov M. Technical framework for studying thermomagnetic convection in an extended closed loop // *Magnetohydrodynamics*. 2022. Vol. 58, no. 3. P. 267–274. <https://doi.org/10.22364/mhd.58.3.3>.
16. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975. 487 с.
17. Косков М.А., Пшеничников А.Ф. Термомагнитная конвекция феррожидкости в вертикальном гидродинамическом контуре: интенсификация теплообмена в магнитном поле // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2022. Т. 162, № 6(12). С. 926–940. <https://doi.org/10.31857/S0044451022120136>.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики: в 10 т. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 2005. 656 с.
19. Pshenichnikov A.F., Koskov M.A. Thermomagnetic pump and thermomagnetic convection in a closed hydrodynamic loop // *Physics of Fluids*. 2024. Vol. 36. Art. no. 092023. <https://doi.org/10.1063/5.0230324>.
20. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996. Vol. 161. P. 94–102. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00067-4).

References

1. Papell S.S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. United States patent 3215572. 10 September 1963.

2. Polunin V.M., Storozhenko A.M., Ryapolov P.A., Karpova G.V. Mechanics of nano- and microdispersed magnetic media. Moscow: Fizmatlit; 2015. (In Russ.)
3. Berkovsky B.M., Medvedev V.F., Krakov M.S. Magnetic Fluids. Oxford: Oxford University Press; 1985. 240 p.
4. Finlayson B.A. Convective instability of ferromagnetic fluids. *Journal of Fluid Mechanics*. 1970; 40(1):753-767. <https://doi.org/10.1017/S0022112070000423>.
5. Bogatyrev G.P., Shaidurov G.F. Convective stability of a horizontal layer of ferromagnetic liquid in a homogeneous magnetic field. *Magnetohydrodynamics*. 1976;12(3):374-375. <https://doi.org/10.22364/mhd>.
6. Belyaev A.V., Smorodin B.L. The stability of ferrofluid flow in a vertical layer subject to lateral heating and horizontal magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010;322:2596-2606. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.03.028>.
7. Bozhko A.A., Krauzina M.T., Putin G.F. Irregular oscillations near the convection threshold in magnetic nanofluid. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Fizika = Bulletin of Perm University. Series: Physics*. 2013;25(3):43-49. (In Russ.)
8. Yamaguchi H., Niu X.-D., Zhang X.-R., Yoshikawa K. Experimental and numerical investigation of natural convection of magnetic fluids in a cubic cavity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009;321:3665-3670. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.013>.
9. Zanella R., Nore C., Bouillault F., Yoshikawa K. Influence of thermomagnetic convection and ferrofluid thermophysical properties on heat transfers in a cylindrical container heated by a solenoid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;469:52-63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.016>.
10. Matsulki H., Yamasawa K., Murakami K. Experimental considerations on a new automatic cooling device using temperature-sensitive magnetic fluid. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1977;13(5):1143-1145.
11. Pattanaik M.S., Cheekati S.K., Varma V.B., Ramananujan R.V. A novel magnetic cooling device for long distance heat transfer. *Applied Thermal Engineering*. 2021;201:117777. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117777>.
12. Iwamoto Y., Yamaguchi H., Niu X.-D. Magnetically-driven heat transport device using a binary temperature-sensitive magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011;323:1378-1383. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.050>.
13. Shliomis M.I. Magnetic fluids. *Soviet Physics Uspekhi*. 1974;17(2):153. <https://doi.org/10.1070/PU1974v017n02ABEH004332>.
14. Li Q., Lian W., Sun H., Xuan Y. Investigation on operational characteristics of a miniature automatic cooling device. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2008;51:5033-5039. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.04.031>.
15. Koskov M. Technical framework for studying thermomagnetic convection in an extended closed loop. *Magnetohydrodynamics*. 2022; 58(3):267-274. <https://doi.org/10.22364/mhd.58.3.3>.
16. Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. *Heat Transfer*. Honolulu: University Press of the Pacific; 2000. 556 p.
17. Koskov M.A., Pshenichnikov A.F. Thermomagnetic convection of a ferrofluid in a vertical hydrodynamic loop: intensification of heat exchange in a magnetic field. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2022;135(6):884-896. <https://doi.org/10.1134/S1063776122120044>.
18. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Electrodynamics of Continuous Media*. New York: Pergamon Press; 1984. 480 p.
19. Pshenichnikov A.F., Koskov M.A. Thermomagnetic pump and thermomagnetic convection in a closed hydrodynamic loop. *Physics of Fluids*. 2024;36:092023. <https://doi.org/10.1063/5.0230324>.

20. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996;161:94-102. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00067-4).

Информация об авторах / Information about the Authors

Косков Михаил Андреевич, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории «Динамика дисперсных систем», Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: koskov.m@icmm.ru, ORCID: 0000-0001-8140-7774

Mikhail A. Koskov, Postgraduate Student, Junior Researcher at the "Dynamics of disperse systems" Laboratory, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation, e-mail: koskov.m@icmm.ru, ORCID: 0000-0001-8140-7774

Пшеничников Александр Фёдорович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: pshenichnikov@icmm.ru, ORCID: 0000-0003-4444-2620, Researcher ID: F-9511-2013

Alexander F. Pshenichnikov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation, e-mail: pshenichnikov@icmm.ru, ORCID: 0000-0003-4444-2620, Researcher ID: F-9511-2013

Оригинальная статья / Original article

УДК 535.853: 535.3: 535.37

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-80-90>

Применение метода спектральной селекции для анализа пространственных неоднородностей в светорассеивающих и люминесцирующих средах

П.В. Абакумов¹, И.В. Локтионова^{2✉}

¹ Курский государственный медицинский университет
ул. К. Маркса, д. 3, г. Курск 305041, Российская Федерация

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

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Апробация метода спектральной селекции с использованием узкополосных интерференционных фильтров для анализа пространственных неоднородностей в светорассеивающих и люминесцирующих средах на примере астрофизических объектов различной природы.

Методы. Исследования проводились с использованием специализированного оптического комплекса на основе цветной охлаждаемой ПЗС-камеры QHY 533с и селективного интерференционного фильтра Svfony SV220 (линии H α и OIII). Применялись две оптические схемы: широкопольная конфигурация с телеобъективом 200 мм f/4 для изучения крупномасштабной структуры и высокорешающая конфигурация с астрографом Askar FRA 500 (500 мм f/5,6) для детального анализа морфологии. Для обработки данных использовалось специализированное программное обеспечение с реализацией алгоритмов фотометрической калибровки и мозаичного сложения.

Результаты. Для люминесцирующей среды (IC 1805) получено пространственное разрешение $\sim 0,04$ пк/пиксель, позволившее идентифицировать структуры протяженностью в десятки тысяч а.е. и оценить динамическое давление звёздного ветра ($\sim 10^{-11}$ Па). Для светорассеивающей среды (LBN 667) достигнуто разрешение ~ 600 а.е./пиксель, что обеспечило выявление волокнистых структур субзвёздного масштаба ($< 0,1$ пк). Показана способность метода к селективному картированию различных компонентов среды с контрастом $> 90\%$.

Заключение. Метод спектральной селекции демонстрирует высокую эффективность для диагностики пространственных неоднородностей и может быть адаптирован для решения задач материаловедения, включая анализ люминесцирующих покрытий, контроль дефектов в прозрачных средах и неразрушающий контроль многослойных структур. Перспективным направлением является разработка специализированных интерференционных фильтров для конкретных технологических применений.

Ключевые слова: спектральная селекция; интерференционные фильтры; пространственные неоднородности; люминесцирующие среды; светорассеивающие среды; ПЗС-визуализация.

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

Для цитирования: Абакумов П.В., Локтионова И.В. Применение метода спектральной селекции для анализа пространственных неоднородностей в светорассеивающих и люминесцирующих средах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 80–90. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-80-90>.

Поступила в редакцию 06.08.2025

Подписана в печать 29.08.2025

Опубликована 30.09.2025

© Абакумов П.В., Локтионова И.В., 2025

Application of the spectral selection method for analyzing spatial inhomogeneities in scattering and luminescent materials

Pavel V. Abakumov¹, Inna V. Loktionova²✉

¹ Kursk State Medical University
3 K. Marx Str., Kursk 305041, Russian Federation

² Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Abstract

Purpose of research. Testing of the spectral selection method using narrow-band interference filters for the analysis of spatial inhomogeneities in light-scattering and luminescent media using the example of astrophysical objects of various nature.

Methods. The studies were carried out using a specialized optical complex based on a cooled color CCD camera QHY 533c and selective interference filter Svfony SV220 (H α and OIII lines). Two optical schemes were used: a wide-field configuration with a 200 mm f/4 telephoto lens for studying large-scale structure, and a high-resolution configuration with an Askar FRA 500 astrograph (500 mm f/5.6) for detailed morphology analysis. Specialized software with implemented algorithms for photometric calibration and mosaic composition was used for data processing.

Results. For the luminescent medium (IC 1805), a spatial resolution of ~ 0.04 pc/pixel was obtained, which made it possible to identify structures tens of thousands of AU long and estimate the dynamic pressure of the stellar wind ($\sim 10^{-11}$ Pa). For the light-scattering medium (LBN 667), a resolution of ~ 600 AU/pixel was achieved, which ensured the identification of fibrous structures of substellar scale (< 0.1 pc). The method's capability for selective mapping of various environment components with contrast $> 90\%$ has been demonstrated.

Conclusion. The spectral selection method demonstrates high efficiency for diagnosing spatial inhomogeneities and can be adapted for solving materials science problems, including the analysis of luminescent coatings, defect control in transparent media, and non-destructive testing of multilayer structures. The development of specialized interference filters for specific technological applications is a promising direction.

Keywords: spectral selection; interference filters; spatial inhomogeneities; luminescent media; light-scattering media; CCD imaging.

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

For citation: Abakumov P.V., Loktionova I.V. Application of the spectral selection method for analyzing spatial inhomogeneities in scattering and luminescent materials. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):80-90. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-80-90>.

Received 06.08.2025

Accepted 29.08.2025

Published 30.09.2025

Введение

Развитие современных технологий синтеза и обработки материалов, включая нанокomпозиты, люминесцирующие покрытия и функциональные керамики, остро ставит задачу неразрушающего контроля их пространственной структуры и состава на микро- и наноуровне [1]. Традиционные методы анализа зачастую требуют деструктивного отбора проб и не

позволяют получить трехмерную картину внутреннего строения материала в его естественном, неизменном состоянии. Ключевой и наиболее сложной проблемой является достоверная диагностика микронных и субмикронных неоднородностей, которые являются неотъемлемым следствием технологических процессов, но при этом кардинальным образом опре-

деляют макроскопические свойства конечного продукта [2]. К таким критически важным дефектам и особенностям структуры относятся поры и микрополости, снижающие механическую прочность и герметичность материала, границы раздела фаз между матрицей и наполнителем, от качества сцепления на которых зависит прочность композита области с вариациями плотности или локального химического состава, ведущие к внутренним напряжениям и ухудшению функциональных характеристик, таких как теплопроводность или электропроводность [3].

Особую методологическую сложность представляет анализ оптически сложных сред, к которым относятся интенсивно светорассеивающие (например, керамики с поликристаллической структурой) и люминесцирующие материалы (люминофоры, защитные покрытия). В таких случаях исследователь сталкивается с необходимостью выделить крайне слабый полезный сигнал (например, от конкретной наночастицы или дефекта кристаллической решетки) на фоне мощного фонового излучения, вызванного объемным рассеянием или собственной люминесценцией матрицы. Это требует применения высокочувствительных детекторов и усложненных алгоритмов математической обработки сигналов для подавления шумов и селективного выделения искомого параметра [4].

Эффективным подходом для решения этой задачи является метод спектральной селекции, основанный на использовании узкополосных интерференционных фильтров [5]. Данный метод позволяет изолировать монохроматическое излучение, характерное для определенных атомов, ионов или молекулярных комплексов, обеспечивая высокую контрастность и специфичность визуализации [6]. Технология изготовления интерференционных

фильтров является ярким примером практического применения нанотехнологий в оптическом приборостроении [7]. Эта технология основана на последовательном нанесении тонких диэлектрических слоев с контролируемой толщиной и показателем преломления [8]. Хотя традиционно метод находит применение в астрофизике для наблюдения туманностей [9], физические принципы, лежащие в его основе, универсальны [10]. Эти принципы переносимы на широкий класс лабораторных и технологических задач [11].

Перспективным направлением является адаптация методов спектральной селекции для решения задач материаловедения и нанотехнологий. В частности, метод может быть применен для диагностики плазменных потоков в технологических установках напыления [12]. Другой важной задачей является анализ люминесценции легированных материалов и квантовых точек [13]. Метод также эффективен для визуализации тепловых полей и неоднородностей в прозрачных средах [14] и для контроля качества оптических покрытий [15]. Отдельной задачей является выявление дефектов в многослойных структурах [16]. Важным преимуществом метода является возможность дистанционного неразрушающего контроля [17]. Это особенно ценно для исследования чувствительных и деградирующих под воздействием внешних факторов материалов [18].

Газопылевые туманности служат уникальным модельным объектом для отработки и демонстрации возможностей методов спектральной визуализации [19]. Эти объекты представляют собой обширные природные комплексы ионизированной плазмы и твердых частиц. Их физика хорошо изучена, а наблюдаемые процессы рекомбинации водорода, свечения ионов кислорода и рассеяния света на пылевых частицах являются аналогами свечения и

рассеяния в лабораторных условиях, но в гигантских пространственных масштабах [20]. Процессы фотоиспарения и взаимодействия излучения с веществом в туманностях имеют прямые аналоги в технологических процессах обработки материалов лазерным излучением и плазменными потоками. Таким образом, апробация методики на таких объектах позволяет верифицировать ее разрешающую способность и эффективность для последующего применения в материаловедении.

Материалы и методы

Для проведения исследований был использован специализированный комплекс для высококонтрастной спектральной визуализации. Основными компонентами системы являются цветная охлаждаемая ПЗС-камера QHY 533c (разрешение 3008×3008 пикселей, размер пикселя $3,76 \text{ мкм}$, термостабилизация до -20°C относительно окружающей среды) и селективный интерференционный фильтр Svbonu SV220 с двумя полосами пропускания: $\text{H}\alpha$ (центральная длина волны $\lambda = 656,3 \text{ нм}$, полуширина полосы пропускания $\Delta\lambda = 7 \text{ нм}$; коэффициент пропускания $T > 94\%$) и OIII ($\lambda = 500,7 \text{ нм}$; $\Delta\lambda = 7 \text{ нм}$; $T > 90\%$). Фильтр устанавливался непосредственно перед матрицей фотоприемного устройства для минимизации паразитной засветки.

Для исследования объектов с различной пространственной протяженностью применялись две оптические схемы. Широкопольная конфигурация на основе телеобъектива Nikon ED AF Nikkor 80–200 mm f/2,8D обеспечивала поле зрения $3,24^\circ \times 3,24^\circ$ с угловым разрешением $3,88''/\text{пиксель}$ и использовалась для исследования крупномасштабной структуры протяженных объектов. Высокора разрешающая конфигурация на основе квинтиплетного астрографа Askar FRA 500 (500 мм, f/5,6) обеспечивала поле зрения $1,3^\circ \times 1,3^\circ$ с угловым разрешением

$1,55''/\text{пиксель}$ и применялась для детального изучения мелкомасштабной морфологии компактных объектов. Для покрытия большой площади использовалась техника мозаичной съемки (4 кадра).

Система наведения и слежения реализована на основе экваториальной монтировки Juwei-17 с гармоническими приводами по обоим осям. Для компенсации ошибок ведения использовалась система автогидирования на основе гидирующего телескопа QHY miniGuideScope (130 мм, f/4,3) и монохромной камеры QHY 5-II-M. Процесс обработки данных включал калибровку кадров (вычитание темнового тока, учет плоского поля), астрометрическую привязку и фотометрическую калибровку для каждого кадра, совмещение и интегрирование данных мозаики с использованием программного обеспечения PixInsight 1,8 и реализованных в нем алгоритмов фотометрического совмещения, построение итоговых изображений и карт распределения интенсивности в линиях $\text{H}\alpha$ и OIII .

В качестве модельных объектов для апробации методики были выбраны две контрастные по физическим свойствам среды: IC 1805 (Сердце) как пример интенсивно люминесцирующей среды (область ионизованного водорода, H II область), где доминирует процесс рекомбинационного свечения, и LBN 667 (Душа) как пример светорассеивающей среды с признаками люминесценции (отражательная туманность смешанного типа), где основными механизмами являются рассеяние света на пылевых частицах и флуоресценция.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлено изображение туманности IC 1805 («Сердце»), относящейся к протяжённым областям ионизованного водорода (H II -область) в созвездии Кассиопеи. Использование телеобъек-

тива с фокусным расстоянием 200 мм и селективных фильтров в линиях $H\alpha$ (656,3 нм) и OIII (500,7 нм) позволило получить широкопольное изображение объекта. Угловая протяжённость туманности составляет около $\theta = 1,5^\circ$, что при расстоянии порядка $d = 2$ кпк соответствует линейному размеру $1,62 \cdot 10^{18}$ м или ≈ 170

световых лет, рассчитанному по формуле $L = d\theta$. Это значение полностью согласуется с [5]. Таким образом, поле зрения охватывает всю область туманности, включая центральное звёздное скопление Melotte 15.

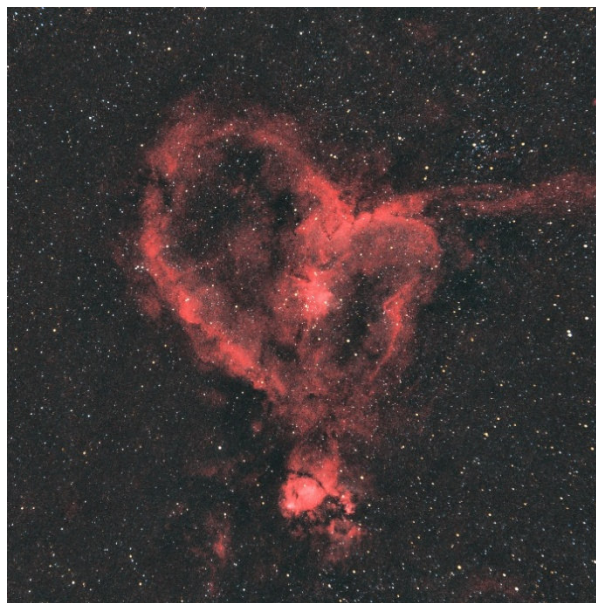


Рис. 1. Изображение туманности IC 1805 «Сердце» в линиях $H\alpha$ и OIII

Fig. 1. Image of the IC 1805 Heart Nebula in $H\alpha$ and OIII lines

Пространственное разрешение полученного изображения определяется масштабом камеры QHY 533с в данной конфигурации, составляющим $3,88''$ на пиксель. При расстоянии 2 кпк это соответствует линейному размеру $\sim 0,04$ пк (≈ 8000 а.е.) на один пиксель, что обеспечивает возможность различать структуры протяжённостью десятки тысяч астрономических единиц.

Фильтрация в узких диапазонах даёт дополнительное понимание физической природы объекта. В линии $H\alpha$ регистрируется протяжённое диффузное свечение, соответствующее процессам рекомбинации водорода в объёме H II-области. В линии OIII проявляются отдельные локальные структуры, что указывает на наличие

зон повышенной ионизации, формируемых ультрафиолетовым излучением горячих звёзд спектральных классов O и B. Эти различия подтверждают неоднородность межзвёздного газа и позволяют качественно выделить области с различной температурой и степенью ионизации.

На полученном изображении отчетливо видны протяжённые дуговые оболочки и яркие фронты ионизации, ориентированные по направлению к центральному звёздному скоплению. Физическая природа этих структур связана с воздействием звёздного ветра массивных звёзд на окружающий газ. Динамическое давление ветра на расстоянии r выражается формулой

$$P_w(r) = \frac{\dot{M} v}{4\pi r^2}, \quad (1)$$

где $\dot{M}$ – скорость потери массы; v – скорость ветра. Для массивной звезды класса О обычно принимают $\dot{M} = 10^{-6}$ масс Солнца в год, а $v = 2000$ км/с [6]. Таким образом, учитывая количество массивных звезд в Melotte 15 равное 5, получаем давление ионизированного газа в Н II области $P_w = 10^{-11}$ Па. Для сравнения порядка этой величины рассмотрим давление газа, создаваемое тепловым движением $p = nkT$. Приняв $n = 108$ м⁻³, $T = 8000$ К [6], получаем $p = 1,1 \cdot 10^{-11}$ Па. Это обстоятельство указывает на то, что при $r \sim 1$ пк давление ветра одной массивной звезды сравнимо с давлением плазмы, а для скопления из нескольких О-звезд оно превосходит его примерно в 4–5 раз. Однако обратная квадратичная зависимость динамического давления ветра от расстояния приводит к тому, что на расстоянии $r \sim 10$ пк его влияние значительно ослабевает. Таким образом, звёздный ветер Melotte 15 способен эффективно формировать оболочки и дуговые структуры вблизи скопления на

масштабах до нескольких парсек, что согласуется с наблюдаемой морфологией IC 1805. На больших расстояниях доминирующую роль начинают играть давление ионизованного газа, а формирование крупномасштабной структуры определяется комбинацией таких факторов, как фотозевопарация, неоднородности плотности и кумулятивное действие ударных волн.

Для исследования отражательной туманности LBN 667 «Душа» (рис. 2) был использован астрограф Askar FRA 500 с фокусным расстоянием 500 мм и камеры QHY 533с, что обеспечило угловое разрешение 1,55"/пиксель и поле зрения 1,3°×1,3°. Для покрытия всей площади туманности и прилегающих областей было получено и смонтировано 4 перекрывающихся кадра (мозаика 2×2). Процесс совмещения и сшивки кадров выполнялся с использованием специализированного программного обеспечения PixInsight 1.8 для обработки данных, обеспечивающего точную астрометрическую привязку и фотометрическую калибровку каждого кадра перед их интегрированием [21].



Рис. 2. Изображение туманности LBN 667 «Душа» в линиях H α и OIII

Fig. 2. Image of the LBN 667 "Soul" nebula in the H α and OIII lines

Повышение углового разрешения до $1,55''/\text{пиксель}$ по сравнению с широкопольной конфигурацией позволило детально исследовать морфологию мелко-масштабных структур. При предполагаемом расстоянии до LBN 667 порядка $d \approx 400$ пк [22] данное разрешение соответствует линейному масштабу ~ 600 а.е. на пиксель. Это открывает возможность изучения структур субзвёздного размера.

Несмотря на то, что LBN 667 классифицируется преимущественно как отражательная туманность (светящаяся за счёт рассеяния излучения близлежащих звёзд на пылевых частицах), применение узкополосных фильтров выявило наличие собственной эмиссии. Зарегистрированное свечение в линии $\text{H}\alpha$ указывает на присутствие локальных зон ионизованного водорода, что позволяет классифицировать объект как комплексную туманность смешанного типа. Свечение в линии OIII оказалось значительно слабее, что свидетельствует об отсутствии звёзд с жёстким УФ-излучением (спектральных классов O или ранних B), способных ионизовать кислород.

На полученной мозаике чётко видна волокнистая структура туманности. Анализ ориентации пылевых волокон и градиентов поверхностной яркости позволяет идентифицировать возможный источник ионизации и подсветки – звезду HD 15004 спектрального класса B9, расположенную в непосредственной близости от яркого ядра туманности. Относительно низкая температура такой звезды ($\sim 10\,500$ K) объясняет слабое свечение в линии OIII и доминирование механизма флуоресценции (свечение в линии $\text{H}\alpha$) и рассеяния.

Физической основой формирования наблюдаемой волокнистой структуры являются, вероятно, процессы фотоиспарения плотных газопылевых глобул под воздействием УФ-излучения звезды HD 15004. Давление ионизованного газа на поверхности плотного облака согласно (1)

можно оценить как $\approx 1,1 \cdot 10^{-10}$ Па. Это давление действует на границу раздела между ионизованной и нейтральной средой, приводя к абляции материала и формированию ярких ионизационных фронтов и кометообразных глобул, хвосты которых ориентированы от источника излучения [17]. Меньший, по сравнению с IC 1805, линейный масштаб структур LBN 667 (менее 0,1 пк) и их морфология полностью согласуются с данной моделью.

Выводы

Проведенные исследования демонстрируют высокий потенциал метода спектральной селекции для решения широкого круга задач диагностики материалов. Апробированные режимы работы (широкопольный и высокого разрешения) соответствуют типовым задачам макро- и микрохарактеризации.

Полученное пространственное разрешение (~ 600 а.е. для LBN 667) в модельном эксперименте экстраполируется на возможность детектирования неоднородностей субмикронного и микронного размера в лабораторных условиях при использовании соответствующей оптики. Способность метода избирательно регистрировать излучение конкретных ионов ($\text{H}\alpha$, OIII) напрямую переносится на задачи анализа люминесценции легированных материалов, макроскопических дефектов и фазовых границ в прозрачных средах.

Методика построения мозаичных изображений может быть применена для послойного неразрушающего контроля крупногабаритных образцов и покрытий. Таким образом, комплекс на основе узкополосных фильтров и ПЗС-камер с охлаждением представляет собой универсальный инструмент для диагностики пространственных неоднородностей в светорассеивающих и люминесцирующих средах различной природы.

Список литературы

1. Третьяков В.В., Карпушкин С.В. Неразрушающий контроль микроструктуры композиционных материалов современными оптическими методами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87, № 3. С. 45–53. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-3-45-53>.
2. Осколкова К.И., Фролов Д.Ю. Люминесцентные методы анализа дефектов в наноструктурированных покрытиях // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2020. Т. 61, № 4. С. 254–261. <https://doi.org/10.3103/S0027131420040067>.
3. Smirnov A.N., Petrov V.G. Non-destructive testing of structural inhomogeneities in transparent ceramics using light scattering tomography // Journal of the European Ceramic Society. 2022. Vol. 42, is. 4. P. 1359–1367. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.022>.
4. Johnson K.L., Brown M.P. Imaging of phase boundaries and defect structures in functional nanomaterials // Materials Characterization. 2019. Vol. 158. P. 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109117>.
5. Иванов А.А., Сидоров Д.В. Методы подавления фоновое излучения при люминесцентной микроскопии высокого разрешения // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129, № 5. С. 612–619. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.05.50988.34-21>.
6. Macleod H.A. Thin-film optical filters. 4th ed. CRC Press, 2010. 792 p. <https://doi.org/10.1201/9781420073027>.
7. Волков П.В., Белов М.Л. Современные интерференционные светофильтры для задач спектральной селекции // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 5. С. 112–118. <https://doi.org/10.7868/S0032816218050174>.
8. Smith J., Johnson K. High-contrast imaging techniques for luminescent materials analysis // Materials Characterization. 2020. Vol. 165. P. 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110118>.
9. Fedorov A.V., Volkov P.V. Nanotechnology approaches in modern interference filters design // Journal of Nanomaterials. 2022. Vol. 15, no. 3. P. 112–125. <https://doi.org/10.1155/2022/4567891>.
10. The One-hundred-deg² DECam imaging in narrowbands (ODIN): Survey design and science goals / K.-S. Lee, E. Gawiser, C. Park, Y. Yang, F. Valdes, D. Lang // The Astrophysical Journal. 2024. Vol. 962, no. 2. P. 163–178. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ad165e>.
11. Narrowband Lyman-continuum imaging of galaxies at $z \sim 2.85$ / R.E. Mostardi, A.E. Shapley, D.B. Nestor, C.C. Steidel, N.A. Reddy, R.F. Trainor // The Astrophysical Journal. 2013. Vol. 779, no. 1. P. 65–74. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/779/1/65>.
12. Chen L., Wang H., Zhang Y. Optical diagnostics of plasma streams in surface treatment technologies // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 405. P. 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126534>.
13. Григорьев Е.И., Соколов А.С. Спектрально-люминесцентные методы исследования легированных оксидных наноматериалов // Журнал прикладной спектроскопии. 2019. Т. 86, № 2. С. 245–251. <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00806-3>.
14. Kuznetsov V.I., Fedorov A.A. Visualization of thermal fields in transparent media using Raman scattering spectroscopy // Quantum Electronics. 2017. Vol. 47, no. 9. P. 831–837. <https://doi.org/10.1070/QEL16345>.
15. Kuznetsova E.V., Smirnov I.P. Defect analysis in multilayer optical coatings using spectral imaging // Optical Materials Express. 2021. Vol. 11, no. 7. P. 2045–2058. <https://doi.org/10.1364/OME.424567>.

16. Johnson M.K., Thompson R.L. Non-destructive testing of functional materials by spectral contrast enhancement // *Materials Characterization*. 2023. Vol. 195. P. 112532. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112532>.
17. Hubble space telescope WFPC2 Imaging of M16: Photoevaporation and emerging young stellar objects / J.J. Hester, P. Scowen, R. Sankrit, T.R. Lauer, E.A. Ajhar, W.A. Baum // *The Astrophysical Journal*. 1996. Vol. 111. P. 2349–2357. <https://doi.org/10.1086/117968>.
18. Predictions for mass-loss rates and terminal wind velocities of massive O-type stars / L.E. Muijres, J.S. Vink, A. de Koter, P.E. Mueller, N. Langer // *Astronomy & Astrophysics*. 2011. Vol. 526. P. 106–115. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201015712>.
19. An optical and infrared photometric study of the young open cluster IC 1805 in the giant H II region W4 / H. Sung, M.S. Bessell, M.-Y. Chun, J. Yi, Y. Naze, B. Lim [et al.] // *The Astrophysical Journal*. 2017. Vol. 836, no. 1. P. 61–75. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/836/1/61>.
20. Petrov V.G., Sokolov A.A. Laser-matter interaction: from astrophysical processes to materials processing applications // *Journal of Applied Physics*. 2022. Vol. 131, no. 15. P. 150901. <https://doi.org/10.1063/5.0083456>.
21. Compact strange stars with a medium dependence in gluons at finite temperature / M. Bagchi, S. Ray, M. Dey, J. Dey // *Astronomy & Astrophysics*. 2006. Vol. 450, no. 2. P. 431–435. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20053732>.
22. Dobashi K. Atlas and catalog of dark clouds based on the 2 Micron All-Sky Survey // *Publications of the Astronomical Society of Japan*. 2005. Vol. 57, no. SP1. P. S1–S386. <https://doi.org/10.1093/pasj/57.sp1.S1>.

References

1. Tret'yakov V.V., Karpushkin S.V. Non-destructive testing of the microstructure of composite materials using modern optical methods. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2021;87(3):45-53. (In Russ.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-3-45-53>.
2. Oskolkova K.I., Frolov D.Yu. Fluorescent methods for analyzing defects in nanostructured coatings. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2: Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin*. 2020;61(4):254-261. (In Russ.) <https://doi.org/10.3103/S0027131420040067>.
3. Smirnov A.N., Petrov V.G. Non-destructive testing of structural inhomogeneities in transparent ceramics using light scattering tomography. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(4): 1359-1367. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.022>.
4. Johnson K.L., Brown M.P. Imaging of phase boundaries and defect structures in functional nanomaterials. *Materials Characterization*. 2019;158:109-117. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109117>.
5. Ivanov A.A., Sidorov D.V. Methods for suppressing background radiation in high-resolution fluorescence microscopy. *Optika i Spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*. 2021;129(5):612-619. (In Russ.) <https://doi.org/10.21883/OS.2021.05.50988.34-21>.
6. Macleod H.A. Thin-Film Optical Filters. 4th ed. *CRC Press*. 2010. P. 792. <https://doi.org/10.1201/9781420073027>.
7. Volkov P.V., Belov M.L. Modern interference filters for spectral selection tasks. *Pribory i tekhnika eksperimenta = Instruments and Experimental Techniques*. 2018;(5):112-118. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S0032816218050174>.

8. Smith J., Johnson K. High-contrast imaging techniques for luminescent materials analysis. *Materials Characterization*. 2020;165:110-118. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110118>.
9. Fedorov A.V., Volkov P.V. Nanotechnology approaches in modern interference filters design. *Journal of Nanomaterials*. 2022;15(3):112-125. <https://doi.org/10.1155/2022/4567891>.
10. Lee K.-S., Gawiser E., Park C., Yang Y., Valdes F., Lang D. The one-hundred-deg² DECam imaging in narrowbands (ODIN): Survey design and science goals. *The Astrophysical Journal*. 2024;962(2):163-178. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ad165e>.
11. Mostardi R.E., Shapley A.E., Nestor D.B., Steidel C.C., Reddy N.A., Trainor R.F. Narrow-band Lyman-continuum imaging of galaxies at $z \sim 2.85$. *The Astrophysical Journal*. 2013;779(1):65-74. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/779/1/65>.
12. Chen L., Wang H., Zhang Y. Optical diagnostics of plasma streams in surface treatment technologies. *Surface and Coatings Technolog.* 2021;405:126-134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126534>.
13. Grigor'ev E.I., Sokolov A.S. Spectral-luminescent methods for studying doped oxide nanomaterials. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii = Journal of Applied Spectroscopy*. 2019;86(2):245-251. (In Russ.) <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00806-3>.
14. Kuznetsov V.I., Fedorov A.A. Visualization of thermal fields in transparent media using Raman scattering spectroscopy. *Quantum Electronics*. 2017;47(9):831-837. <https://doi.org/10.1070/QEL16345>.
15. Kuznetsova E.V., Smirnov I.P. Defect analysis in multilayer optical coatings using spectral imaging. *Optical Materials Express*. 2021;11(7): 2045-2058. <https://doi.org/10.1364/OME.424567>.
16. Johnson M.K., Thompson R.L. Non-destructive testing of functional materials by spectral contrast enhancement. *Materials Characterization*. 2023;195:112532. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112532>.
17. Hester J.J., Scowen P.A., Sankrit R., Lauer T.R., Ajhar E.A., Baum W.A. Hubble space telescope WFPC2 imaging of M16: photoevaporation and emerging young stellar objects. *The Astronomical Journal*. 1996;111:2349-2357. <https://doi.org/10.1086/117968>.
18. Muijres L.E., Vink J.S., Koter A. de, Mueller P.E. Langer predictions for mass-loss rates and terminal wind velocities of massive O-type stars. *Astronomy & Astrophysics*. 2011;526:106-115. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201015712>.
19. Sung H., Bessell M.S., Chun M.-Y., Yi J., Naze Y., Lim B., et al. An optical and infrared photometric study of the young open cluster IC 1805 in the Giant H II Region W4. *The Astrophysical Journal*. 2017;836(1):61-75. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/836/1/61>.
20. Petrov V.G., Sokolov A.A. Laser-matter interaction: from astrophysical processes to materials processing applications. *Journal of Applied Physics*. 2022;131,(15):150901. <https://doi.org/10.1063/5.0083456>.
21. Bagchi M., Ray S., Dey M., Dey J. Compact strange stars with a medium dependence in gluons at finite temperature. *Astronomy & Astrophysics*. 2006;450(2):431-435. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20053732>.
22. Dobashi K. Atlas and catalog of dark clouds based on the 2 Micron All-Sky Survey. *Publications of the Astronomical Society of Japan*. 2011;63(sp1):S1-S386. <https://doi.org/10.1093/pasj/63.sp1.S1>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Абакумов Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, информатики и математики, Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: abakumovpavel18@gmail.com, ORCID: 0009-0009-1055-4019

Pavel V. Abakumov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Physics, Informatics and Mathematics Department, Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation, e-mail: abakumovpavel18@gmail.com, ORCID: 0009-0009-1055-4019

Локтионова Инна Владимировна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru, ORCID: 0009-0005-7272-2939

Inna V. Loktionova, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru, ORCID: 0009-0005-7272-2939

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.915:537.311.33

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-91-107>

Электрические свойства контактов Ni-GaAs, получаемых методом электролиза

В.В. Филиппов^{1,2,3}, С.Е. Лузянин², Д.А. Бакеев², В.В. Климентьев²

¹ Липецкий государственный технический университет
ул. Московская, д. 30, г. Липецк 398055, Российская Федерация

² Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семенова-Тян-Шанского
ул. Ленина, д. 42, г. Липецк 398020, Российская Федерация

³ Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского
(Первый казачий университет), Липецкий казачий институт технологий и управления (филиал)
ул. Краснознаменная, влд. 4, г. Липецк 398006, Российская Федерация

✉ e-mail: bakeev.98@mail.ru

Резюме

Цель. Контакты металл – полупроводник составляют основу современной твердотельной электроники. В представленной работе целью является исследование электрических свойств контактных структур Ni-GaAs, полученных электрохимическим методом. Основной задачей являлось изучение влияния типа примеси и степени легирования полупроводниковых кристаллов на вольт-амперные характеристики контактов металл – полупроводник.

Методы. Объектом исследования выбраны никелевые контакты к кристаллическому арсениду галлия, полученные капельным электрохимическим методом. Для практического изготовления контактных структур металл – полупроводник использовался раствор Уоттса в режиме малых плотностей токов. С помощью сканирующей туннельной микроскопии изучена топография поверхности образованных пленок. Электрические параметры полупроводников определены контактными методами ван дер Пау. Учет сопротивления растекания тока в области контактов учитывался посредством аналитического решения уравнения Лапласа с краевыми условиями Неймана на границах.

Результаты. Получены и проанализированы экспериментальные ВАХ исследуемых контактов Ni-GaAs. С использованием математической модели распределения потенциала в области образцов и экспериментальных данных вычислены сопротивления контактов никель – арсенид галлия и построены их вольт-амперные характеристики. Представлены энергетические модели контактов металл – полупроводник в случае невырожденного и вырожденного GaAs, поясняющие электрические свойства полученных структур.

Заключение. Показано, что полученные контактные структуры Ni-p-GaAs на основе невырожденных полупроводников проявляют омические свойства, а вольт-амперные характеристики контактов Ni-n-GaAs имеют нелинейную область, характерную для диодов Шотки. Полученные электрохимические контактные структуры Ni-GaAs с полупроводниками с различным типом примесей при концентрации носителей выше 10^{25} м^{-3} имеют только линейные вольт-амперные характеристики, то есть проявляются омические свойства.

Ключевые слова: никелевые контакты; контакт металл – полупроводник; вольт-амперная характеристика; вырожденный полупроводник.

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

Для цитирования: Электрические свойства контактов Ni-GaAs, получаемых методом электролиза / В.В. Филиппов, С.Е. Лузянин, Д.А. Бакеев, В.В. Климентьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 91–107. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-91-107>.

Поступила в редакцию 01.07.2025

Подписана в печать 29.08.2025

Опубликована 30.09.2025

Electrical properties of Ni-GaAs contacts obtained by electrolysis

Vladimir V. Filippov^{1,2,3}, Sergey E. Luzyanin², Dmitry A. Bakeev²✉, Vadim V. Klimentyev²

¹ Lipetsk State Technical University
30 Moskovskaya Str., Lipetsk 398055, Russian Federation

² Lipetsk State Pedagogical University named after P.P. Semenov-Tyan-Shansky
42 Lenina Str., Lipetsk 398020, Russian Federation

³ Moscow State University of Technologies and Management named after K.G. Razumovsky
(First Cossack University), Lipetsk Cossack Institute of Technology and Menedgement (branch)
4 Krasnoznamennaya Str., Lipetsk 398006, Russian Federation

✉ e-mail: bakeev.98@mail.ru

Abstract

Purpose. Metal-semiconductor contacts form the basis of modern solid-state electronics. In the presented work the aim is to study the electrical properties of Ni-GaAs contact structures obtained by electrochemical method. The main task was to study the influence of impurity type and doping degree of semiconductor crystals on the current-voltage characteristics of metal-semiconductor contacts.

Methods. The object of the study is nickel contacts to crystalline gallium arsenide obtained by the drop electrochemical method. For the practical production of metal-semiconductor contact structures, a Watts solution was used in the low-current density mode. The surface topography of the formed films was studied using scanning tunnel microscopy. The electrical parameters of the semiconductors were determined by Van der Pauw contact methods. The resistance of current spreading in the contact region was taken into account by means of an analytical solution of the Laplace equation with Neumann boundary conditions on the boundaries.

Results. Experimental current-voltage characteristics of the investigated Ni-GaAs contacts are obtained and analyzed. Using a mathematical model of potential distribution in the sample area and experimental data, the resistances of nickel-gallium arsenide contacts are calculated and their volt-ampere characteristics are constructed. Energy models of metal-semiconductor contacts in the case of non-degenerate and degenerate GaAs are presented, explaining the electrical properties of the obtained structures.

Conclusion. It is shown that the obtained Ni-p-GaAs contact structures based on non-degenerate semiconductors exhibit ohmic properties, and the volt-ampere characteristics of the Ni-n-GaAs contacts have a nonlinear region, characteristic of Schottky diodes. The obtained electrochemical contact structures of Ni-GaAs with semiconductors of different types of impurities at a carrier concentration above 10^{25} m^{-3} have only linear volt-ampere characteristics, i.e. ohmic properties are manifested.

Keywords: nickel contacts; metal-semiconductor contact; current-voltage characteristic; degenerate semiconductor.

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

For citation: Filippov V.V., Luzyanin S.E., Bakeev D.A., Klimentyev V.V. Electrical properties of Ni-GaAs contacts obtained by electrolysis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):91–107. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-91-107>.

Received 01.07.2025

Accepted 29.08.2025

Published 30.09.2025

Введение

Контакты металл – полупроводник и полупроводников различных типов проводимости составляют основу современной твердотельной электроники. Несмотря на преобладающую роль кремния и структур на его основе в современной планарной технологии [1], полупроводниковые приборы и микроструктуры на основе соединений A2B5 являются важной частью материалов для современной высокочастотной электроники и оптоэлектроники [2]. При формировании контактных структур весьма важны не только свойства полупроводника, но и металлического материала, поэтому современная тенденция квантовой электроники, базирующейся на прямозонных полупроводниках, указывает на востребованность контактных структур на основе материалов Ni-GaAs. В производстве контактов самым распространённым способом их создания является метод напыления. Ученые и инженеры подробно изучили свойства таких контактов в работе [3]. Проведенные исследования [4] подтверждают, что изготовление контактов Ni-*p*-GaAs по вакуумной технологии, приводят к возникновению структур, проявляющих преимущественно омические свойства. В свою очередь, переход Ni-*n*-GaAs работает по-иному, он служит основой для диодов Шоттки и создает одноименный потенциальный барьер [5]. Общеизвестный факт, что электрические характеристики на границе раздела контакта металл – полупроводник имеют прямую зависимость не только от элементного состава контактирующих материалов, но и ряда других важных условий технологии получения контакта: первоначальное состояние поверхности полупроводника, температурные условия [6], толщина и однородность металлического слоя [7]. Для создания качественных Ni контактов на поверхности GaAs с управляемыми харак-

теристиками метод металлизации в вакууме не является единственным, хорошо известно, что их можно производить посредством химического выделения [8], электролиза [9] и осаждения пленки из расплава [10]. Главным достоинством метода электрохимической металлизации полупроводниковой поверхности в условиях физических лабораторий является простота и возможность самостоятельной сборки экспериментальной установки, а также широкие возможности по управлению толщиной, химическим составом осаждаемого металла и положением никелевой контактной пленки [9].

В данной работе приведены результаты эксперимента по анализу электрофизических свойств контактов металл – полупроводник на основе никеля наноразмерной толщины, осажденного на поверхность GaAs с различным уровнем легирования примесей.

Материалы и методы

Формирование никелевых пленок нанометровой толщины на поверхности кристаллического арсенида галлия производилось на установке, реализующей электрохимическое осаждение, подробно описанной в работе [9], основные компоненты которой показаны на рисунке 1. Структуры металл – полупроводник практически получали методом электролиза [11] из раствора Уоттса [12] при малых плотностях тока ($j \approx 5$ мкА/мм²).

Осаждение металлического слоя (Ni) из солевого раствора на поверхность кристалла GaAs происходило при комнатной температуре (20°C), электрический ток электролиза подавался от источника стабилизированного питания НУ3005, напряжение во внутренней цепи управлялось магазином сопротивлений МСР-63, рабочий ток через раствор Уоттса контролировался микроамперметром Ф135.

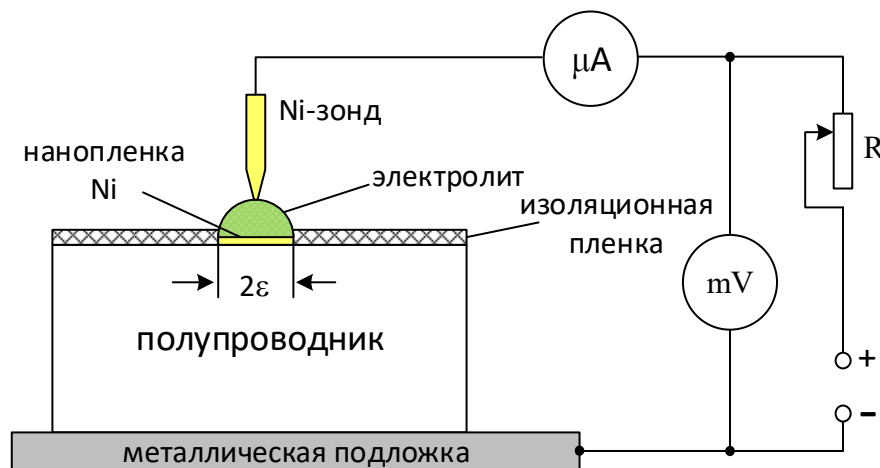


Рис. 1. Устройство для осаждения металла на поверхность полупроводника

Fig. 1. A device for depositing metal onto the surface of a semiconductor

Для практического получения контактов металл – полупроводник использовались подложки из кристаллического арсенида галлия, выращенные методом Чохральского. Все плоскости сколов кристаллов имели ориентацию (001), (010), (100). Для обеспечения минимальной шероховатости подконтактные площадки были первоначально отполированы с применением мелкозернистой полировальной пасты.

Формула для расчета толщины никелевого контакта

$$D = \frac{kIt}{\rho S}, \quad (1)$$

где $k = 0,3041 \cdot 10^{-6}$ кг/Кл – электрохимический эквивалент металла (двухвалентный Ni); t – время электрохимического осаждения; I – сила подаваемого тока; $\rho = 8902$ кг/м³ – плотность объемного Ni; S – площадь получаемого контакта металл – полупроводник. Активная площадь поверхности напыления металла равнялась 20 мм² ($j = 4,5$ мкА/мм²), а сила тока контролировалась на уровне $I = 90$ мкА. При времени осаждения равном 600 с (10 мин) получаем никелевый контакт с расчетным значением толщины 92 нм.

После получения контактов для контроля размеров контактных площадок

данные пленки визуально наблюдались в металлографическом микроскопе «Биомед ММР-3» [13]. Для оценки механических свойств контактов их поверхности исследовались на шероховатость в режиме силовой туннельной микроскопии (СТМ) [14] на микроскопе «Протон» СММ-2000 [15]. Параметры шероховатостей поверхности вычислялись с помощью автоматизированной программы ScanMaster для СММ-2000.

Результаты и их обсуждение

Согласно описанной нами методике [16], были получены никелевые контакты на поверхности полупроводниковых восьми образцов, имеющих форму как прямоугольных параллелепипедов, так и круглых дисков.

Первоначально были определены параметры шероховатостей поверхности контактных структур с помощью программы ScanMaster. Качественные результаты сканирования для образцов не отличались, поэтому в таблице 1 отражены базовые характеристики микрорельефа кристалла арсенида галлия и осажденного металла только для одного процесса получения наноконтакта.

Таблица 1. Базовые характеристики микрорельефа GaAs и Ni.**Table 1.** Basic characteristics of the microrelief of GaAs and Ni.

Характеристики микрорельефа	Поверхности		
	1	2	3
Средняя квадратичная шероховатость профиля R_q , нм	32,18	18,80	36,81
Средняя шероховатость профиля R_a , нм	23,80	14,99	27,05
Средняя шероховатость по 10 точкам R_z , нм	88,30	71,92	157,3
Максимальная высота шероховатостей (размах профиля) R_{max} , нм	166,9	127,0	197,2
Средний шаг неровностей (размер зерна) S_m , мкм	1,073	0,732	1,027
Средний шаг выступов профиля (средняя насечка зерна) S , нм	95,74	61,77	87,35
Среднеквадратичный локальный наклон D_q	9,180 ⁰	8,723 ⁰	18,777 ⁰
Средний локальный наклон D_a	6,903 ⁰	5,966 ⁰	10,855 ⁰
Относительная длина профиля L_0	1,013	1,011	1,038

Примечание. Поверхности структур: 1 – полупроводник GaAs до напыления никеля; 2 – центр осажденной пленки Ni; 3 – рельеф контакта Ni на стыке с полупроводником.

На основе данных таблицы 1 видно, что шероховатость поверхности скана 2 минимальна (в средней области контакта), а максимальна для скана 3 (вблизи края контакта). Соответственно, можно сделать вывод, что шероховатость возрастает вблизи границы пленки и значительно уменьшается в средней части. Также выявлено, что в области границы с арсенидом галлия шероховатость никеля превышает первоначальное значение. Поэтому для практического выделения качественных однородных по толщине пленок пограничные области по периметру образовавшегося контакта частично нужно удалять механически или вытравливать. В центральной же части, согласно данным сканирования, пленка сглаживает поверхность подложки, именно ее и следует использовать в практических целях для создания контактной структуры.

Первоначально были получены четыре контактные структуры на основе невырожденных полупроводниковых образцов GaAs. Позиционирование никелевых

контактных структур на поверхности образцов арсенида галлия показано на рисунке 2 для прямоугольного полупроводника и на рисунке 3 – для образца в форме шайбы. Средняя толщина осажденного металлического слоя управляемо контролировалась в диапазоне около 90 нм. После осаждения никеля для подключения измерительных устройств поверхность полученного металлического контакта изначально обрабатывалась ортофосфорной кислотой, после чего по аналогичной технологии на контакт осаждалась медь.

В нашей установке (рис. 1) производилась замена никелевого зонда на медный и при плотности тока около 5 мкА/мм² осуществлялось осаждение меди (из 10% раствора медного купороса) на поверхность никелевого контакта на протяжении 15 мин. Полученная структура Cu/Ni-GaAs позволяла применять паянные контакты на основе припоя ПОС-61 (температура плавления 180–190°C) для включения в измерительную цепь.

$$\varphi(x, y) = -\frac{I_{12}}{d\sigma} \left(\frac{x}{b} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=2,4,\dots}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{\frac{n}{2}}}{n} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi n \varepsilon}{b}\right) \cos\left(\frac{\pi n y}{b}\right)}{\left(\frac{\pi n \varepsilon}{b}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{\pi n a}{b}\right)} \left[\operatorname{ch}\left(\frac{\pi n (x-a)}{b}\right) - \operatorname{ch}\left(\frac{\pi n x}{b}\right) \right] \right\} \right), \quad (2)$$

где I_{12} – ток, протекающий через контакты 1 и 2; σ – удельная электропроводность полупроводника.

Для образца в форме тонкой шайбы (рис. 3) с диаметрально противоположно расположенными токовыми контактами размером $2\varepsilon \times d$ формулу для расчета двумерного электрического потенциала удобно представить в полярных координатах (r, Θ) [17]

$$\varphi_0(r, \Theta) = -\frac{2I_{12}}{\pi d \sigma} \times \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} \left\{ \left(\frac{r}{r_0} \right)^m \frac{\sin\left(\frac{m \varepsilon}{r_0}\right) \cos(m \Theta)}{\left(\frac{m \varepsilon}{r_0}\right) m} \right\}, \quad (3)$$

$$R_{12\text{теор}} = \frac{a}{\sigma b d} \left[1 + \frac{4b}{a\pi} \sum_{n=2,4,\dots}^{\infty} \left\{ \frac{1}{n} \left(\frac{\sin \frac{\pi n \varepsilon}{b}}{\frac{\pi n \varepsilon}{b}} \right)^2 \times \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{\pi n a}{b}\right) - 1}{\operatorname{sh}\left(\frac{\pi n a}{b}\right)} \right\} \right]. \quad (5)$$

Для образца в форме тонкой шайбы или диска, на поверхности которого диаметрально симметрично расположены два контакта (рис. 5), омическое сопротивление определяется формулой [17]:

$$R_{12\text{теор}} = \frac{4}{\pi \sigma d} \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} \left\{ \frac{1}{m} \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi m \varepsilon}{r_0}\right)}{\frac{\pi m \varepsilon}{r_0}} \right)^2 \right\}. \quad (6)$$

Для получения теоретических значений потенциалов (2) – (3) и сопротивлений (5) – (6) с погрешностью меньше 0,1% для полупроводниковых приборов и пленок с физическими характеристиками, пред-

где Θ – полярный угол, определяемый согласно рисунку 2.

Представленные выражения (2), (3) позволяют решить задачу расчета о вычислении объемного сопротивления полупроводника правильной геометрической формы, через теоретическую разность усредненных потенциалов на токовых контактах:

$$R_{12\text{теор}} = \frac{\langle \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_2 \rangle}{I_{12}}. \quad (4)$$

Для полупроводникового образца прямоугольной геометрии омическое сопротивление с малыми токовыми металлическими контактами (рис. 4) определяется выражением [18]

ставленными в таблице 2, достаточно использовать первые 100 членов соответствующих рядов. Вольт-амперные характеристики контактов Ni-GaAs измеряли при комнатной температуре ($\approx 20^\circ \text{C}$) и исключении источников фотогенерации носителей зарядов. Результаты экспериментальных исследований ВАХ показаны на рисунках 4 и 5. Выявленные электрические характеристики контактов: Ni-p-GaAs демонстрирует линейную зависимость тока от напряжения и по определению является омическим контактом; Ni-n-GaAs показывает существенную контактную разность потенциалов и нелинейность ВАХ при напряжении ниже 1,5 В.

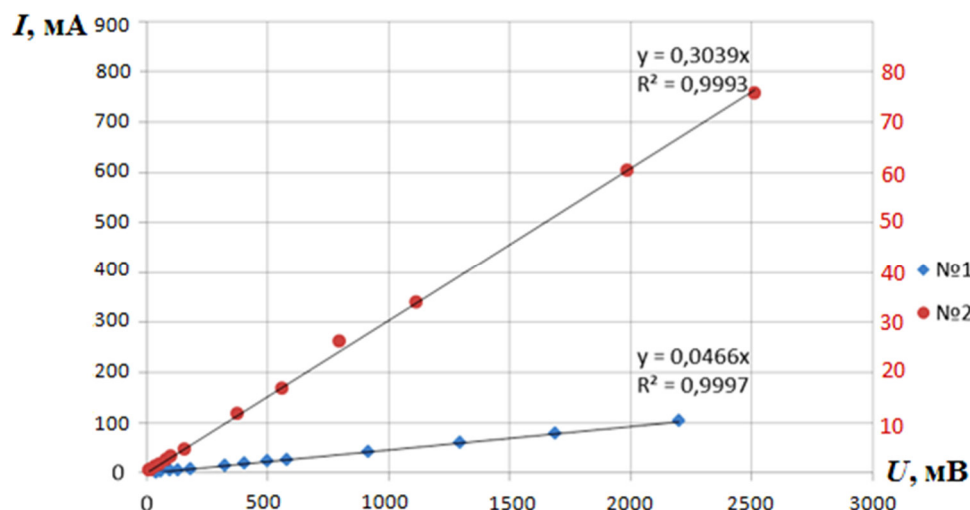


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов 1 и 2 при $I_{\min} = 2,3$ мА, $U_{\min} = 1,5$ мВ

Fig. 4. Volt-ampere characteristics of samples 1 and 2 at $I_{\min} = 2.3$ mA, $U_{\min} = 1.5$ mV

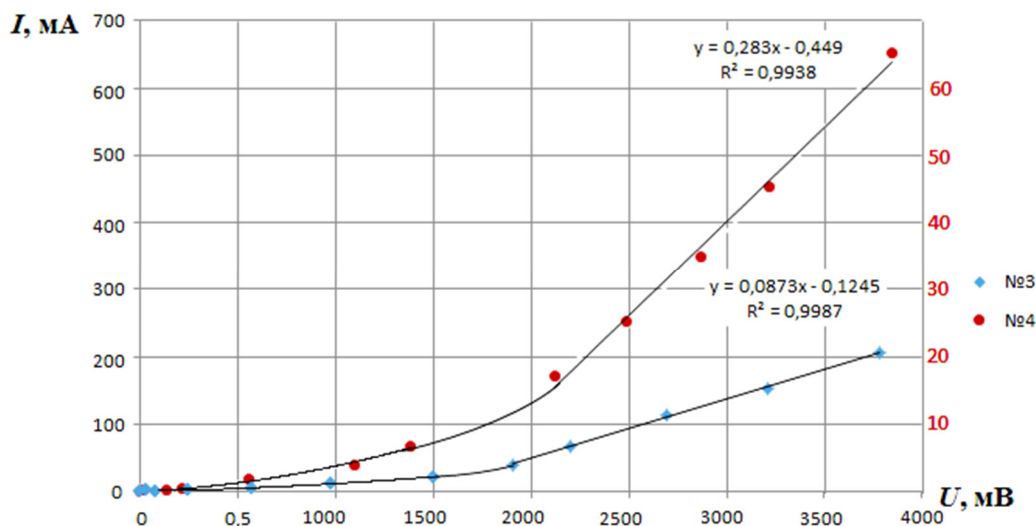


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики образцов 3 и 4 при $I_{\min} = 2$ мА, $U_{\min} = 1,4$ мВ

Fig. 5. Volt-ampere characteristics of samples 3 and 4 at $I_{\min} = 2$ mA, $U_{\min} = 1.4$ mV

Для линейных участков ВАХ при помощи программного обеспечения Excel была рассчитана достоверность аппроксимации (R^2) и стандартные коэффициенты зависимостей $y = ax + b$ (табл. 3). Определение концентрации носителей заряда выполнено классическим четырехконтактным методом ван дер Пау [19], холловские измерения также позволили определить типы проводимости полупроводниковых

кристаллов GaAs. Удельное сопротивление было вычислено по линейным участкам вольт-амперных характеристик с применением формул (5) и (6). Для определения значения холловских разностей потенциалов применялись зонды из вольфрама, которые прижимным методом крепились к поверхности полупроводника согласно схемам на рисунках 2 и 3 (контакты 3, 4).

Таблица 3. Измеренные основные электрические параметры образцов

Table 3. Measured main electrical parameters of the samples

Образец	Материал	$U_{\text{cont}}, \text{В}$	$R_{12}, \text{Ом}$	$\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	$n, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	$d, 10^{-7} \text{ м}$
1	p-GaAs (прямоуг.)	0	21,46	25,26	3,81	3,6
2	p-GaAs (круглый)	0	3,29	43,48	53,90	0,9
3	n-GaAs (прямоуг.)	1,49	11,20	806,45	6,17	5,0
4	n-GaAs (круглый)	1,59	3,53	2027,20	16,10	3,1

Величина контактной толщины перехода на поверхности металл – полупроводник определена в рамках модели резкого перехода [20]:

$$D_{\text{cont},n} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(E_m - E_c)}{n_c e^2}};$$

$$D_{\text{cont},p} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(E_v - E_{F,m})}{n_v e^2}}, \quad (7)$$

где n_c, n_v – концентрация электронов и дырок соответственно; $E_{F,m}$ – уровни Ферми металла; E_c, E_v – энергия положительных уровней электронной проводимости и валентных дырок; $\varepsilon = 13$ [20].

Представленные вольт-амперные характеристики электрохимически полученных контактов указывают на существенное различие потенциального барьера металл – полупроводник для никелевых контактов на невырожденных образцах *n*-GaAs и *p*-GaAs. Для качественного пояснения различий ВАХ контактов Ni-GaAs от типа проводимости полупроводника рассмотрим энергетические диаграммы соответствующих структур, на

основе модели Шоттки – Мотта [21]. На рисунках 6 и 7 приведены модели идеальных контактов никеля к кристаллам *n*-GaAs и *p*-GaAs соответственно. При построении зонных диаграмм использованы следующие стандартные обозначения: $E_{F,m}$ – уровень Ферми металла; χ_s – энергия электронного сродства; Φ_m – работа выхода электрона из металла; E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника; E_c – дно зоны проводимости; $E_{F,s,n}$ – уровень Ферми полупроводника *n*-типа; E_v – потолок валентной зоны; $E_{F,s,p}$ – уровень Ферми полупроводника *p*-типа; D_{cont} – ширина области пространственного заряда [21].

Представленные на рисунках 6, 7 модели показывают, что в случае контакта никеля с полупроводником GaAs электронного типа проводимости получаем потенциальный барьер около 1 эВ, для дырочного GaAs барьер существенно меньше – 0,3–0,4 эВ. Соответственно барьер Ni-*p*-GaAs может преодолеваться электронами с на порядок меньшими значениями энергий, чем в случае преодоления барьера Ni-*n*-GaAs.

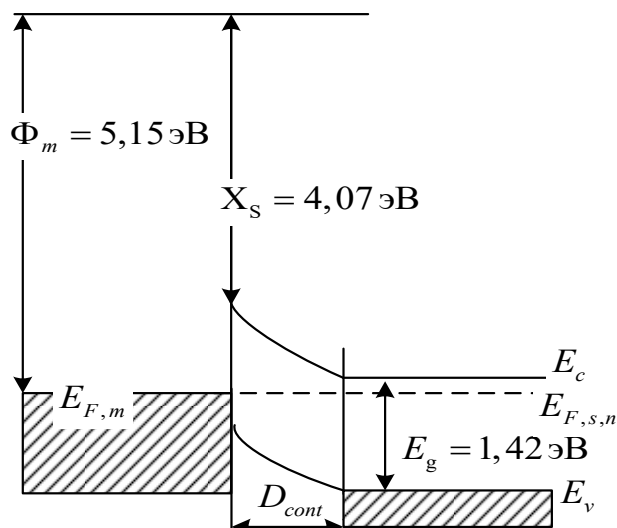


Рис. 6. Зонная диаграмма контакта Ni-*n*-GaAs, *n*-GaAs – невырожденный

Fig. 6. Zone diagram of the Ni-*n*-GaAs contact, *n*-GaAs is non-degenerate

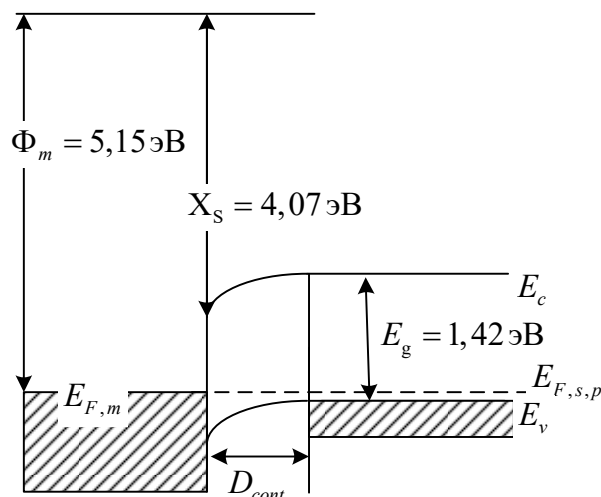


Рис. 7. Зонная диаграмма контакта Ni-*p*-GaAs, *p*-GaAs – невырожденный

Fig. 7. Band diagram of the Ni-*p*-GaAs contact, *p*-GaAs – non-degenerate

Высоколегированные (вырожденные) полупроводники на основе арсенида галлия обладают высокой подвижностью электронов, пониженной чувствительностью к нагреву и большой скоростью переноса насыщенных электронов [21]. Применение высоколегированного полупроводника на основе GaAs в полупроводниковых лазерах обусловлено его уникальной способностью генерации когерентного излучения в широком диапазоне частот от ИК до УФ [6]. Соответственно, представляет научный и практический ин-

терес исследование свойств магнитных контактов Ni к вырожденному GaAs. Согласно известной литературе [21] примесный GaAs является вырожденным при концентрации примесей более 10^{18} см^{-3} .

По аналогии с предыдущим экспериментом для измерения толщины никелевого покрытия на поверхности вырожденного полупроводника использовалась формула (1). Согласно описанной выше методике, были получены никелевые контакты с характерным размером $2\varepsilon = 2 \text{ мм}$.

Вырожденные полупроводниковые образцы имели прямоугольную форму, и их размеры приведены в таблице 4.

Для получения экспериментальных вольт-амперных характеристик нами проведены измерения на 4 образцах разной

степени легирования (табл. 4), результаты измерений представлены в таблице 5. Данные по концентрации носителей тока определены на основе измерений ЭДС Холла по методу ван дер Пау [19].

Таблица 4. Размеры опытных высоколегированных образцов и электрохимических контактов (погрешность $\leq 0,05$ мм)

Table 4. Dimensions of experimental high-alloy samples and electrochemical contacts (error ≤ 0.05 mm)

Образец	Материал	Длина a , мм	Ширина b , мм	Толщина d , мм	Контакт 2ε , мм
5	n -GaAs	25	15	2,2	2
6	n -GaAs	37	20,6	5,4	2
7	p -GaAs	21,1	8,3	2,2	2
8	p -GaAs	23,7	8,7	2,7	2

Таблица 5. Измеренные основные электрические параметры структур с вырожденными полупроводниками

Table 5. Measured main electrical parameters of structures with degenerate semiconductors

Образец	материал	U_{cont} , В	R_{12} , Ом	σ , $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	n , 10^{25} м^{-3}	D_{cont} , 10^{-8} м
5	n -GaAs	0	0,527	14,37	1,41	1,1
6	n -GaAs	0	22,1	0,12	0,18	2,9
7	p -GaAs	0	0,433	4,13	1,56	0,6
8	p -GaAs	0	0,477	2,85	1,71	0,5

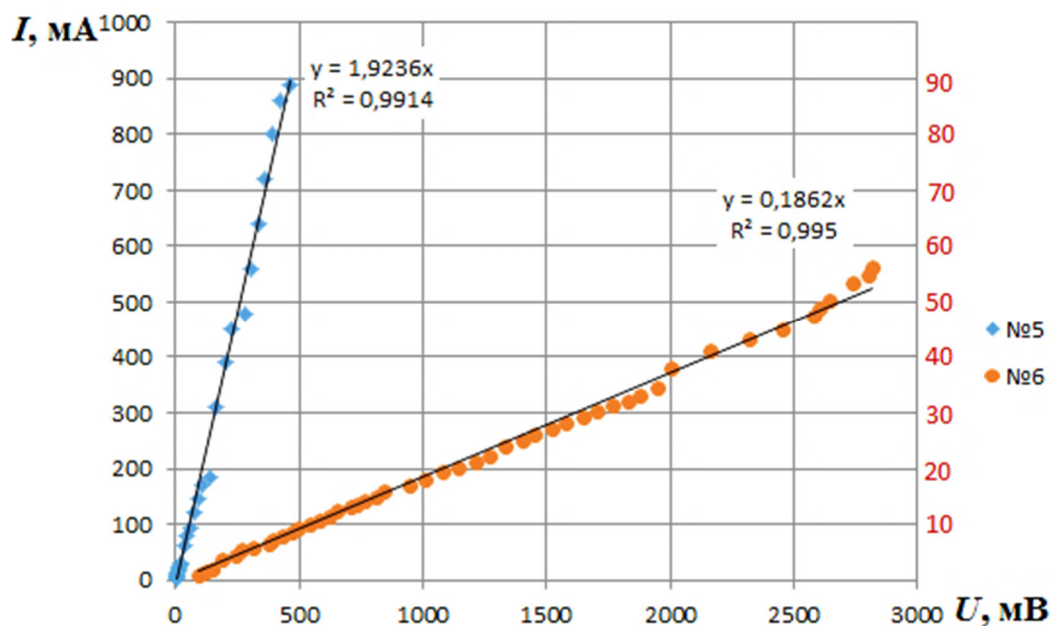


Рис. 8. Вольт-амперные характеристики вырожденных образцов p -типа 5 и 6, при $I_{min} = 1$ мА, $U_{min} = 1,4$ мВ

Fig. 8. Volt-ampere characteristic of degenerate p -type samples 5 and 6, at $I_{min} = 1$ mA, $U_{min} = 1.4$ mV

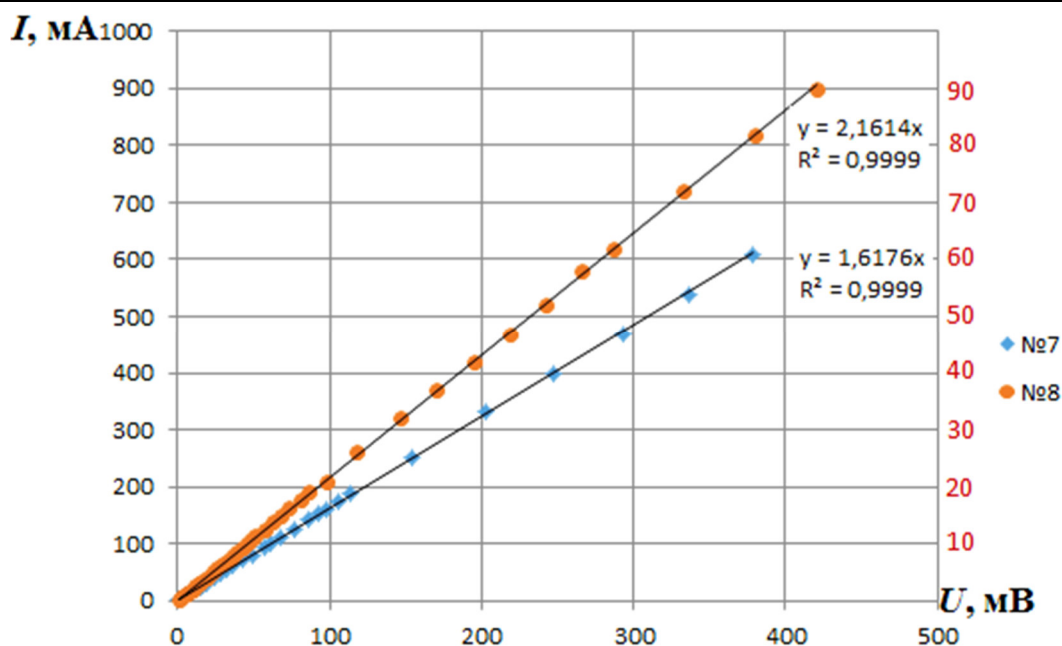


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики вырожденных образцов n -типа 7 и 8, при $I_{\min} = 2,4$ мА, $U_{\min} = 1$ мВ

Fig. 9. Volt-ampere characteristic of degenerate samples of n -type 7 and 8, at $I_{\min} = 2.4$ mA, $U_{\min} = 1$ mV

На рисунках 10 и 11 представлены зонные диаграммы контактов никеля на по-

верхности вырожденного полупроводника n - и p -типа соответственно.

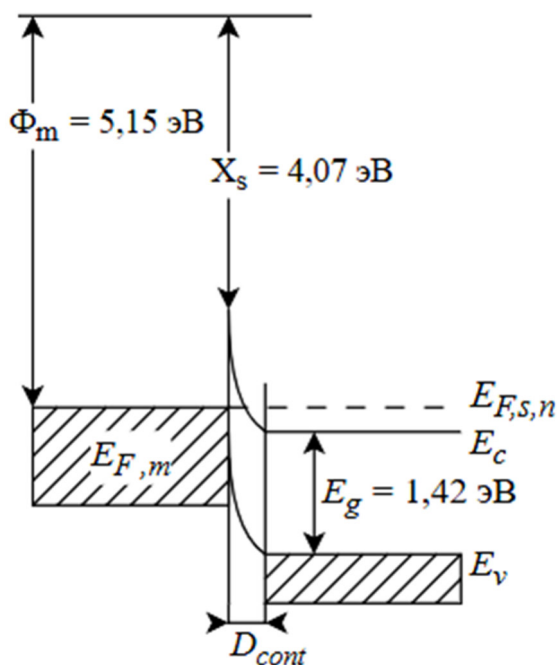


Рис. 10. Зонная диаграмма контакта Ni- n -GaAs, n -GaAs – вырожденный

Fig. 10. Zone diagram of the Ni n -GaAs contact, n -GaAs is degenerate

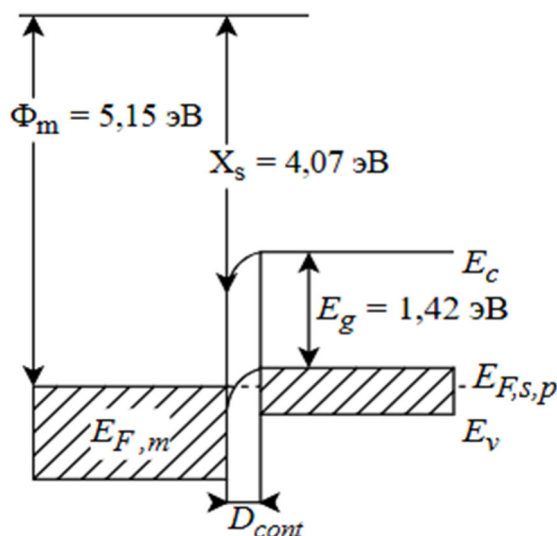


Рис. 11. Зонная диаграмма контакта Ni-*p*-GaAs, *p*-GaAs – вырожденный

Fig. 11. Zone diagram of the Ni-*p*-GaAs contact, *p*-GaAs is degenerate

В сравнении с невырожденным GaAs, видно, что для вырожденных полупроводников при концентрации основных носителей более $\sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$ получаем только линейную область, что свидетельствует о высоком качестве контактов металл – полупроводник предложенным в работе методом. Для вырожденных полупроводников *n*-типа энергия Ферми расположена в зоне проводимости, а у полупроводников *p*-типа E_F находится в валентной зоне. Использование вырожденного полупроводника в структурах Ni-GaAs приводит к существенному понижению контактной разницы потенциалов, которая оценена нами по формуле (8). У используемых нами образцов вырожденных полупроводников D_{cont} на один порядок меньше, чем у невырожденных, что обуславливает высокую проницаемость контакта металл – вырожденный полупроводник. Согласно полученным экспериментам такой контакт можно считать омическим при токах $> 1 \text{ мА}$ и напряжении $> 1 \text{ мВ}$.

Выводы

Весомую роль в электронике играют не только барьерные, но и омические контакты. Главными требованиями к омиче-

ским контактам являются их низкое сопротивление, температурная стабильность и малая шероховатость поверхности. Всем перечисленным требованиям отвечают несплавные омические контакты, в том числе полученные предложенным в работе локально-капельным электролитическим методом. Основным преимуществом предлагаемого метода для научных, учебно-научных и заводских лабораторий является возможность создания контактной структуры в требуемой зоне поверхности полупроводника, при этом близлежащая область образца не нарушается. Капельный электрохимический метод изготовления металлических наноструктур позволяет создавать контакт Ni-GaAs с прогнозируемыми свойствами и толщиной металлической пленки за счет непрерывности потока осаждения.

Согласование экспериментальных линейных ВАХ для никелевых контактов к *p*-GaAs, полученных капельным электрохимическим методом и теоретической модели Шоттки – Мотта, свидетельствует о высоком качестве химической чистоты границы раздела металл – полупроводник.

Полученная контактная структура Ni-*n*-GaAs для невырожденных материалов имеет нелинейную область при напряжениях менее 1,5 В. В свою очередь, при повышении концентрации носителей более $\sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (для вырожденных полупроводников) зависимость тока от напряжения контакт Ni-*n*-GaAs проявляет исключительно линейную зависимость ВАХ, при ширине области пространствен-

ного заряда (D_{cont}) на порядок меньше, чем у невырожденных полупроводников.

Подводя итог, можно констатировать, что используемая в данной работе локально-капельная технология получения никелевых пленок на поверхности арсенида галлия позволяет получать качественные, однородные омические контакты металл – полупроводник.

Список литературы

1. Sze S.M., Li Y., Ng K.K. Physics of semiconductor devices. 4th ed. New Jersey: Wiley, 2021. 944 p.
2. Rudan M. Physics of semiconductor devices. New York: Springer New York, 2015. 649 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-1151-6>.
3. Blank T.V., Gol'dberg Y.A. Mechanisms of current flow in metal-semiconductor ohmic contacts // Semiconductors. 2007. Vol. 41, no. 11. P. 1263–1292. <https://doi.org/10.1134/S1063782607110012>.
4. ToF-SIMS analysis of Au/Ge/Ni Ohmic Contacts for n GaAs / A. Prado, A.L. Manzano, L. Alarcon, O. Grizzi, H. Pastoriza // 24th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-24). La Rochelle, 2024. 1 p. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.12869.87528>.
5. Electrical and optical properties of schottky diodes fabricated by electrodeposition of Ni films on n-GaAs / M. Hacıismailoglu, M. Ahmetoglu, M. Hacıismailoglu, M. Alper, T. Batmaz // Sensors and Actuators A: Physical. 2022. Vol. 347. P. 113931. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113931>.
6. Shur M. Physics of Semiconductor Devices. Prentice Hall, 1990. 680 p.
7. Lebedev M.V. Modification of the atomic and electronic structure of III–V semiconductor surfaces at interfaces with electrolyte solutions (Review) // Semiconductors. 2020. Vol. 54. P. 699–741 p. <https://doi.org/10.1134/S1063782620070064>.
8. Phase formation between Ni thin films and GaAs substrate / R. Selma, C. Perrin, S. Zhiou, M. Benoudia, M. Texier, K. Hoummada // Scripta Materialia. 2017. Vol. 141. P. 28–31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.011>.
9. Electrochemical formation and surface topography of Nickel nanofilms on Copper / V.V. Filippov, S.E. Luzyanin, D.A. Bakeev, M.B. Smirnov // 2022 4th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). Lipetsk: IEEE, 2022. P. 770–774. <https://doi.org/10.1109/summa57301.2022.9973884>.
10. Au/Ni-Au as a contact for p-type GaAs / S. Jones, E. Bancroft, S. Jarvis, M. Hayne // Semiconductor Science and Technology. 2024. Vol. 39, is. 12. P. 12501. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6641/ad8df7>.
11. Bari G.A. Electrodeposition of Nickel // Modern Electroplating / ed. by M. Schlesinger, M. Paunovic. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2010. P. 79–111. <https://doi.org/10.1002/9780470602638.ch3>.
12. Nickel Plating Handbook. Toronto: Nickel Institute, 2022. 104 p.
13. Условия формирования и топология поверхности никелевых нанопленок на меди / В.В. Филиппов, С.Е. Лузянин, Е.С. Нефедова, Д.В. Токарева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 59–76.
14. Chen J. Introduction to scanning tunneling microscopy. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2021. 496 p. <http://dx.doi.org/10.1093/oso/9780198856559.001.0001>.

15. Логинов Б.А., Логинов П.Б., Логинов В.Б. Зондовая микроскопия: применения и рекомендации по разработке // Наноиндустрия. 2019. Т. 12, № 6. С. 352-365. <http://dx.doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.6.352.364>.
16. Filippov V.V., Mitsuk S.V., Luzyanin S.E. Measuring the resistance of metal-semiconductor contacts produced by drop electrochemical method // 2nd International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency, (SUMMA) 2020. Lipetsk: IEEE, 2020. P. 871-875. <https://doi.org/10.1109/SUMMA50634.2020.9280818>.
17. Филиппов В.В., Лузянин С.Е., Мишук С.В. Методы решений уравнений Лапласа и Пуассона применительно к электродинамике полупроводников. Липецк: Липец. гос. пед. ун-т имени П.П. Семёнова-Тян-Шанского, 2023. 86 с.
18. Filippov V.V., Mitsuk S.V. Modelling magnetoresistance effect in limited anisotropic semiconductors // Chinese Physics Letters. 2017. Vol. 34, no. 7. P. 077201. <https://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/34/7/077201>.
19. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1985. 264 с.
20. Шалимова К.В. Физика полупроводников. 4-е изд. СПб.: Лань, 2010. 384 с.
21. Божков В.Г. Контакты металл – полупроводник: физика и модели. Томск: Изд. дом Том. гос. ун-та, 2016. 528 с.

References

1. Sze S. M., Li Y., Ng K. K. Physics of semiconductor devices. 4th ed. New Jersey: Wiley; 2021. 944 p.
2. Rudan M. Physics of semiconductor devices. New York: Springer; 2015. 649 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-1151-6>.
3. Blank T.V., Gol'dberg Y.A. Mechanisms of current flow in metal-semiconductor ohmic contacts. *Semiconductors*. 2007;41(11):1263–1292. <https://doi.org/10.1134/S1063782607110012>.
4. Prado A., Manzano A.L., Alarcon L., Grizzi O., Pastoriza H. ToF-SIMS analysis of Au/Ge/Ni ohmic contacts for n GaAs. *24th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-24)*. La Rochelle; 2024. 1 p. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.12869.87528>.
5. Hacıismailoglu M., Ahmetoglu M., Hacıismailoglu M., Alper M., Batmaz T. Electrical and optical properties of schottky diodes fabricated by electrodeposition of Ni films on n-GaAs. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2022;347:113931. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113931>.
6. Shur M. Physics of semiconductor devices. Prentice Hal; 1990. 680 p.
7. Lebedev M.V. Modification of the atomic and electronic structure of III–V semiconductor surfaces at interfaces with electrolyte solutions (Review). *Semiconductors*. 2020;54:699-741. <https://doi.org/10.1134/S1063782620070064>.
8. Selma R., Perrin C., Zhiou S., Benoudia M., Texier M., Hoummada K. Phase formation between Ni thin films and GaAs substrate. *Scripta Materialia*. 2017;141:28-31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.011>.
9. Filippov V.V., Luzyanin S.E., Bakeev D.A., Smirnov M.B. Electrochemical formation and surface topography of nickel nanofilms on copper. *2022 4th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA)*. Lipetsk: IEEE; 2022. 770-774. <https://doi.org/10.1109/summa57301.2022.9973884>.
10. Jones S., Bancroft E., Jarvis S., Hayne M. Au/Ni-Au as a contact for p-type GaAs. *Semiconductor Science and Technology*. 2024;39(12):12501. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6641/ad8df7>.
11. Bari G.A. Electrodeposition of Nickel. In: Schlesinger M., Paunovic M. (eds.) Modern electroplating. 5th Ed. New York: John Wiley & Sons; 2010. P. 79-111. <https://doi.org/10.1002/9780470602638.ch3>.

12. Nickel plating handbook. Toronto: Nickel Institute; 2022. 104 p.
13. Filippov V.V., Luzyanin S.E., Nefedova E.S., Tokareva D.V. Formation conditions and surface topography of Nickel nanofilms on Copper. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021;11(3):59-76. (In Russ.)
14. Chen J. Introduction to scanning tunneling microscopy. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press; 2021. 496 p. <http://dx.doi.org/10.1093/oso/9780198856559.001.0001>.
15. Loginov B.A., Loginov P.B., Loginov V.B. Probe microscopy: applications and recommendations for development. *Nanoindustriya = Nanoindustry*. 2019;12(6):352-365. (In Russ.) <http://dx.doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.6.352.364>.
16. Filippov V.V., Mitsuk S.V., Luzyanin S.E. Measuring the resistance of metal-semiconductor contacts produced by drop electrochemical method. In: *2nd International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA)*. Lipetsk: IEEE; 2020. P. 871-875. <https://doi.org/10.1109/SUMMA50634.2020.9280818>.
17. Filippov V.V., Luzyanin S.E., Mitsuk S.V. Methods for solving the Laplace and Poisson equations as applied to the electrodynamics of semiconductors. Lipetsk: Lipeck. gos. ped. un-t imeni P. P. Semyonova-Tyan-Shanskogo; 2023. 86 p. (In Russ.)
18. Filippov V.V., Mitsuk S.V. Modelling magnetoresistance effect in limited anisotropic semiconductors. *Chinese Physics Letters*. 2017;34(7):077201. <https://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/34/7/077201>.
19. Batavin V.V., Kontsevoy Yu.A., Fedorovich Yu.V. Measurement of parameters of semiconductor materials and structures. Moscow: Radio i svyaz; 1985. 264 p. (In Russ.)
20. Shalimova K.V. Physics of semiconductors. 4th ed. St Petersburg: Lan; 2010. 384 p. (In Russ.)
21. Bozhkov V.G. Metal-semiconductor contacts: physics and models. Tomsk: Izd. dom Tomsk. gos. un-ta; 2016. 528 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Филиппов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики и биомедицинской техники, Липецкий государственный технический университет; профессор кафедры математики и физики, Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семёнова-Тян-Шанского; профессор кафедры естественных и технических наук, Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий), Липецкий казачий институт технологий и управления (филиал), г. Липецк, Российская Федерация
e-mail: wwfilippow@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-4323-351X

Vladimir V. Filippov, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Biomedical Engineering, Lipetsk State Technical University; Professor of the Department Mathematics and Physics, Lipetsk State Pedagogical University named after P.P. Semenov-Tyan-Shansky; Professor of the Department of Natural and Technical Sciences; Moscow State University of Technology and Management named after K.G. Razumovsky (First Cossack University); Lipetsk Cossack Institute of Technology and Management (branch), Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: wwfilippow@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-4323-351X

Лузянин Сергей Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математики и физики, Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация,
e-mail: luzyanin_se@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-9788-6500

Sergey E. Luzyanin, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Mathematics and Physics, Lipetsk State Pedagogical University named after P.P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: luzyanin_se@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-9788-6500

Бакеев Дмитрий Александрович, аспирант кафедры математики и физики, Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация,
e-mail: bakeev.98@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-8212-2447

Dmitriy A. Bakeev, Postgraduate Student of the Department of Mathematics and Physics, Lipetsk State Pedagogical University named after P.P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: bakeev.98@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-8212-2447

Климентьев Вадим Владимирович, преподаватель кафедры математики и физики, Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация,
e-mail: i@vklm.ru,
ORCID: 0009-0001-3498-1308

Vadim V. Klimentyev, Lecturer in the Department of Mathematics and Physics, Lipetsk State Pedagogical University named after P.P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: i@vklm.ru,
ORCID: 0009-0001-3498-1308

Оригинальная статья / Original article

УДК 661.666:541.183

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-108-123>

Структурно-морфологическая трансформация пиролизного углерода в процессе активации

И.В. Локтионова¹ ✉, П.В. Абакумов², Л.В. Тарасов¹, А.Е. Кузько¹,
А.И. Колпаков¹

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

² Курский государственный медицинский университет
ул. К. Маркса, д. 3, г. Курск 305041, Российская Федерация

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Резюме

Цель. Комплексное изучение влияния процесса активации на морфологические, структурные и элементные характеристики технического углерода для создания функциональных углеродсодержащих материалов с заданными свойствами.

Методы. Морфология поверхности и дисперсность исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL 6610LV, детектор вторичных электронов, 20 кВ, увеличение до $\times 100\,000$). Локальный элементный состав определялся энергодисперсионным анализатором (Oxford Instruments) с картированием элементов. Конфокальная лазерная микроскопия (OmegaScope AIST-NT, разрешение до 300 нм) применялась для анализа формы, размеров и агрегации частиц. Кристаллохимический анализ проводился методом рентгенофазового анализа (ЕММА, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, диапазон $2\theta = 10 - 80^\circ$). Структурные дефекты и функциональные группы идентифицировались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (лазер $\lambda = 532 \text{ нм}$, спектральное разрешение 3 см^{-1}).

Результаты. Установлено, что процесс активации приводит к значительной трансформации структуры технического углерода. Наблюдается уменьшение среднего размера частиц с $\sim 3 \text{ мкм}$ для пиролизного углерода до $\sim 2 \text{ мкм}$ для активированной формы, сопровождающееся снижением коэффициента полидисперсности с 1,2 до 0,3, что свидетельствует о сужении распределения частиц по размерам. Процесс активации обеспечивает равномерное внедрение кремния в углеродную матрицу с достижением концентрации до 3,2 ат.%, способствуя формированию гомогенной нанокompозитной структуры углерод – кремнезем. Одновременно происходит структурное упорядочение углеродного компонента с достижением параметров, характерных для графита с межслоевым расстоянием $d_{002} = 0,3354 \text{ нм}$.

Заключение. Активация технического углерода позволяет целенаправленно формировать упорядоченные углерод-кремнеземные нанокompозиты с развитой поверхностью и контролируемой дефектностью, перспективные для применения в сорбционных процессах и катализе.

Ключевые слова: технический углерод; активация; пиролизный углерод; морфология; рентгенофазовый анализ; Раман-спектроскопия.

Благодарность: Авторы выражают благодарность директору ООО «Ультрамол» П.В. Гречкину за предоставление образцов для проведения исследований.

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

Для цитирования: Структурно-морфологическая трансформация пиролизного углерода в процессе активации / И.В. Локтионова, П.В. Абакумов, Л.В. Тарасов, А.Е. Кузько, А.И. Колпаков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 108–123. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-108-123>.

Поступила в редакцию 24.08.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Structural and morphological transformation of pyrolysis Carbon during activation

Inna V. Loktionova^{1✉}, Pavel V. Abakumov², Lev V. Tarasov¹,
Andrey E. Kuzko¹, Artem I. Kolpakov¹

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

² Kursk State Medical University
3 K. Marx Str., Kursk 305041, Russian Federation

✉ e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Abstract

Purpose. Comprehensive study of the effect of the activation process on the morphological, structural, and elemental characteristics of technical Carbon in order to create functional carbon-containing materials with specified properties.

Methods. Surface morphology and dispersity were investigated by scanning electron microscopy (JEOL 6610LV, secondary electron detector, 20 kV, magnification up to $\times 100,000$). Local elemental composition was determined by energy-dispersive X-ray analysis (Oxford Instruments) with element mapping. Confocal laser microscopy (OmegaScope AIST-NT, resolution up to 300 nm) was used to analyze particle shape, size, and aggregation. Crystallochemical analysis was carried out by the method of rethgenophase analysis of X-ray diffraction (EMMA, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 2θ range = $10 - 80^\circ$). Structural defects and functional groups were identified by the method of Raman scattering spectroscopy (laser $\lambda = 532 \text{ nm}$, spectral resolution 3 cm^{-1}).

Results. It has been established that the activation process leads to a significant transformation of the technical Carbon structure. There is a decrease in the average particle size from $\sim 3 \mu\text{m}$ for pyrolytic Carbon to $\sim 2 \mu\text{m}$ for the activated form, accompanied by a decrease in the polydispersity coefficient from 1.2 to 0.3, which indicates a narrowing of the particle size distribution. The activation process ensures the uniform incorporation of silicon into the Carbon matrix, reaching a concentration of up to 3.2 at.%, resulting in the formation of a homogeneous Carbon-silica nanocomposite structure. At the same time, the Carbon component is structurally ordered, reaching the parameters characteristic of graphite with $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$.

Conclusion. Activation of technical carbon allows for the purposeful formation of ordered Carbon-silica nanocomposites with a developed surface and controlled defectiveness, which are promising for use in sorption processes and catalysis.

Keywords: technical Carbon; activation; pyrolyzed Carbon; morphology; X-ray phase analysis; Raman spectroscopy.

Acknowledgement: The authors express their gratitude to the director of Ultramol LLC, Grechkin P.V., for providing samples for research.

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

For citation: Loktionova I.V., Abakumov P.V., Tarasov L.V., Kuzko A.E., Kolpakov A.I. Structural and morphological transformation of pyrolysis Carbon during activation. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):108–123. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-108-123>.

Received 24.08.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Современные тенденции в материаловедении и химической технологии неразрывно связаны с разработкой и применением новых многофункциональных материалов, обладающих заданным комплексом свойств [1]. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является создание и модификация материалов с использованием углеродных наноструктур и функциональных углеродсодержащих добавок (ФУД) [2]. Особый интерес представляют материалы на основе пиролизного углерода (ПУ), а также традиционные, но непрерывно совершенствуемые материалы, такие как технический углерод (ТУ) [3]. Технический углерод представляет собой высокодисперсный углеродный материал, получаемый путем неполного сгорания или термического разложения углеводородов [4]. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств [5], в частности, высокой удельной поверхности, электропроводности, адсорбционной способности, ТУ находит широкое применение в резинотехнической, лакокрасочной, полимерной промышленности [6], а также в производстве аккумуляторов и электронных устройств [7]. Однако для различных технологических применений требуются материалы с определенными характеристиками, что обуславливает необходимость детального изучения морфологии и структуры ТУ. Классический ТУ состоит из первичных сферических частиц размером 10–100 нм, агрегирующих в сложные разветвленные структуры (агрегаты), которые, в свою очередь, формируют более крупные агломераты [8]. Именно эта иерархическая структура определяет его упрочняющие и проводящие свойства в композитах.

В последние годы особое внимание исследователей привлекают модифицированные формы технического углерода, в

частности активированные сорта, обладающие повышенной удельной поверхностью и улучшенными адсорбционными свойствами [9]. Процесс активации, обычно проводимый паром или диоксидом углерода при высоких температурах, приводит к существенным изменениям морфологии частиц, их размерного распределения и внутренней структуры, что требует комплексного подхода к их характеристике. Активация создает развитую микропористость, значительно увеличивая удельную поверхность с типичных 50–150 м²/г до 1000–1500 м²/г и более [10]. Это открывает новые области применения ТУ, выходящие далеко за рамки упрочняющей добавки, в сферу высокоэффективной сорбции, катализа и электрохимии. Так, исследования в [11] продемонстрировали, что активированный технический углерод, полученный из отходов пиролиза шин, проявляет исключительную емкость по отношению к ионам тяжелых металлов (Pb²⁺, Cd²⁺) в водных растворах, что делает его перспективным сорбентом для очистки сточных вод. Параллельно с развитием технологий модификации ТУ все более значимую роль играют материалы на основе пиролизного углерода, синтезируемого методом CVD [12]. Данная технология позволяет получать углеродные покрытия и матрицы с уникальным сочетанием физико-химических характеристик, таких как высокая термостабильность, химическая инертность, регулируемая электропроводность и исключительная адгезия к широкому спектру подложек и наполнителей.

Актуальность создания ФУД на основе пиролизного углерода и модифицированного технического углерода обусловлена их ключевой ролью в высокотехнологичных отраслях. В композитах ПУ служит интерфейсным слоем на волокнах, предотвращая химическое взаимодействие с матрицей и повышая прочность за счет отклонения трещин [13].

Наноккомпозиты полимер – ТУ демонстрируют скачкообразное улучшение электропроводности и прочности при достижении перколяционного порога [14]. В электрохимии ПУ используется как проводящая механически стабильная оболочка для анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах [15]. Активированный ТУ, благодаря развитой поверхности и низкой стоимости, применяется как проводящая добавка в электродах суперконденсаторов и батарей, где оптимальное соотношение пор обеспечивает высокую емкость [16].

Ключевой особенностью и одновременно главной научно-технической задачей является возможность точного управления структурой и, как следствие, свойствами как пиролизного углерода, так и технического углерода. Морфология и микроструктура осаждаемого ПУ (изотропная, анизотропная, ламинарная, сферулитная, глассированная) критически зависят от большого числа параметров CVD-процесса: природы и концентрации углеродсодержащего прекурсора (метан, пропан, ацетилен, толуол и др.), температуры осаждения, давления в реакторе, времени процесса и геометрии газовых потоков [17]. Например, низкие температуры (800–1100°C) и высокие парциальные давления углеводородов часто приводят к образованию так называемого «сажеподобного» изотропного углерода, по структуре имеющего сходство с ТУ, в то время как более высокие температуры и низкие давления благоприятствуют формированию высокоориентированного слоистого (ламинированного) углерода с выраженной анизотропией свойств [18]. Аналогично свойства ТУ кардинально меняются в зависимости от метода производства (печной, термический, ламповый) и последующей модификации.

В работе проведен комплексный анализ качественного состава двух типов углеродных материалов: пиролизного технического углерода и печного технического

углерода, модифицированного путем активации добавками.

Материалы и методы

В данной работе исследовались два типа технического углерода: пиролизный (неактивированный) ПТУ и печной (активированный) – АПТУ. Пиролизный ТУ был получен термическим разложением природного газа при температурах 1000–1300°C в инертной атмосфере, тогда как печной ТУ подвергался дополнительной паровой активации при 800–900°C в присутствии кремнеземного катализатора для целенаправленного формирования пористой структуры и модификации поверхностных свойств.

Для всесторонней морфологической и структурно-химической характеристики образцов был применен комплекс современных аналитических методов. Детальное изучение морфологии поверхности и дисперсности осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL 6610LV с детектором вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличении до $\times 100\,000$. Локальный элементный состав и распределение гетероатомов исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с карттированием элементов. Анализ формы, размеров и агрегации частиц проводили методом конфокальной лазерной микроскопии на приборе OmegaScope AIST-NT с разрешением до 300 нм. Кристаллохимический анализ и оценку степени структурной упорядоченности углеродной матрицы проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ЕММА в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 10 до 80°. Для идентификации функциональных групп на поверхности и анализа дефектности структуры использовали рамановскую спектроскопию на конфокальном

микроспектрометре с лазерным возбуждением 532 нм и спектральным разрешением 3 см^{-1} , что позволило надежно идентифицировать *D*- и *G*-полосы и рассчитать параметры структуры материалов.

Результаты и их обсуждение

Анализ морфологии порошков, проведенный методом сканирующей электронной микроскопии, выявил существенные различия в структуре исследованных образцов технического углерода.

На представленных микрофотографиях (рис. 1) визуализированы характерные особенности формы частиц, их размеров и способа агрегации. ПТУ содержит высокодисперсные сферические частицы, объединенные в разветвленные пластинчатые агрегаты, что свидетельствует о слоистом механизме роста углерода в процессе пиролиза [19]. Средний размер первичных частиц составляет $\sim 3 \text{ мкм}$, которые, в свою очередь, формируют крупные агрегаты размером до 50 мкм (рис. 1, а).

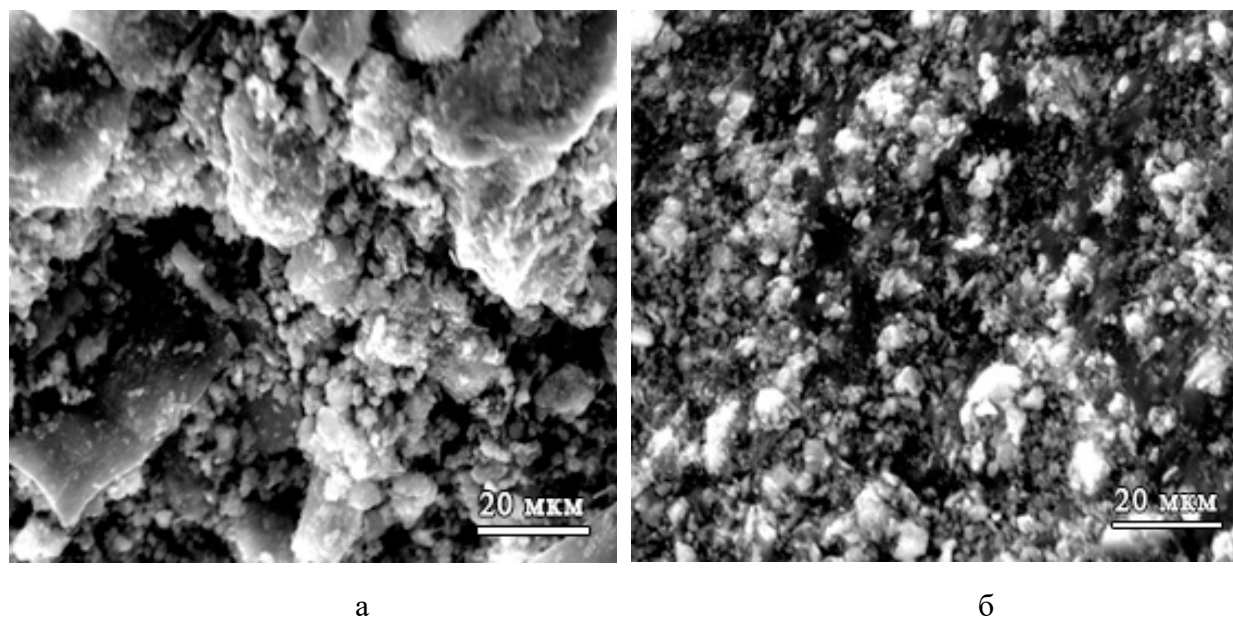


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности порошка технического углерода: а – ПТУ; б – АПТУ

Fig. 1. SEM images of the surface of technical carbon powder: а – PTC; б – AFTC

Активация печного углерода способствовала образованию мелкодисперсного материала, состоящего из сферических частиц со средним размером около 2 мкм , с тенденцией к плотной упаковке. Наблюдается незначительная агломерация частиц с формированием вторичных структур размером до 10 мкм (рис. 1, б).

Анализ данных энергодисперсионной спектроскопии (рис. 2 и 3) выявил значимые различия в элементном составе ПТУ и АПТУ. В частности, было обнаружено

значительное увеличение содержания кремния в активированном образце. Данный факт может быть объяснен технологическими особенностями процесса активации, в ходе которого использовался кремнеземный активатор. Вероятно, остаточные количества соединений кремния адсорбировались на поверхности частиц углерода в ходе обработки, что и было зафиксировано при последующем ЭДС-анализе.

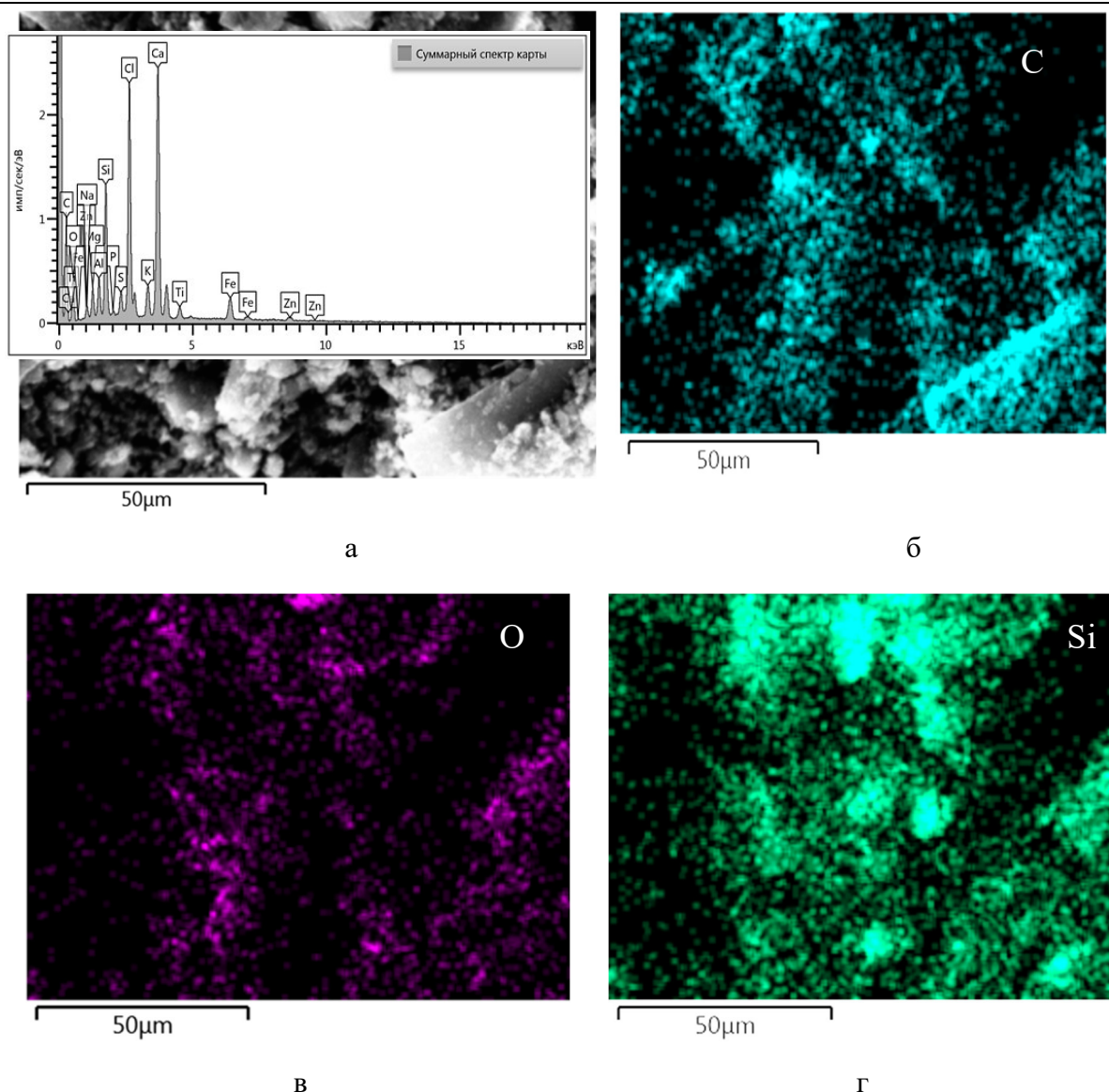


Рис. 2. СЭМ-изображения пиролизованного технического углерода (а) и ЭДС-картирование порошка: элемент углерод (С) (б); элемент кислород (О) (в); элемент кремний (Si) (г)

Fig. 2. SEM images of pyrolyzed carbon black (a) and EDX mapping of the powder: carbon (C) element (б); oxygen (O) element (в); silicon (Si) element (г)

Состоит ПТУ преимущественно из углерода (98,7 ат.%) (рис. 2, б) с незначительными примесями кислорода (рис. 2, в) и серы. При этом спектры также демонстрируют заметное присутствие хлора и кальция: наличие хлора указывает на использование хлорсодержащих прекурсоров, а кальция – либо на биогенное происхождение исходного сырья (например, костный уголь), либо на введение карбоната кальция (CaCO_3) в качестве мине-

рального наполнителя для модификации свойств конечного продукта.

В АПТУ содержание углерода снижается до 89,5 ат. % (рис. 3, б), тогда как концентрация кислорода возрастает до 7,3 ат. % (рис. 3, в), а также сильнее проявляется кремний (3,2 ат. %) (рис. 3, г). Картирование элементов показало равномерное распределение кремния по поверхности частиц, что объясняется использованием силиката натрия в процессе активации.

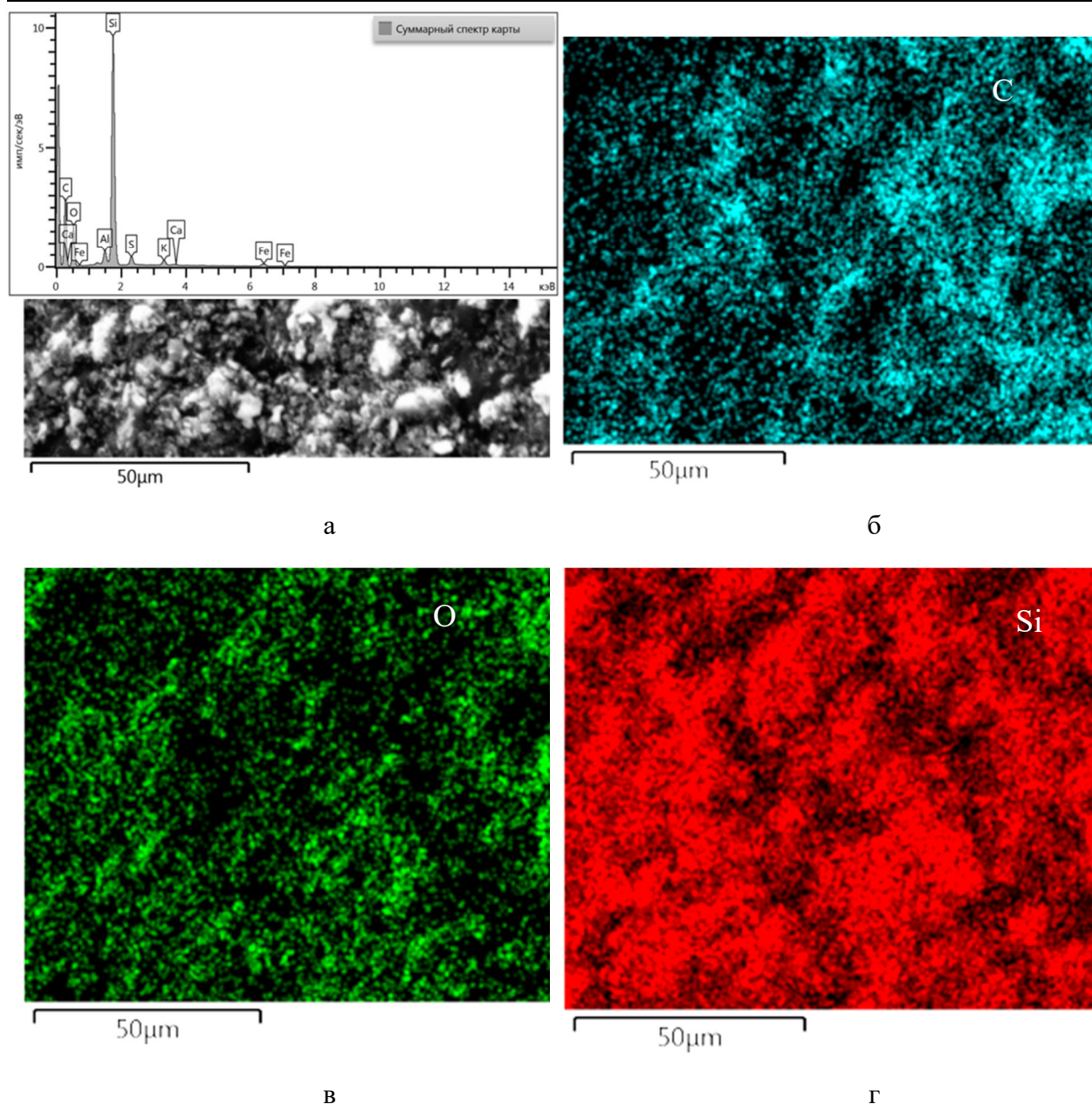


Рис. 3. СЭМ-изображения печного технического углерода (а) и ЭДС-картирование порошка: элемент углерод (С) (б); элемент кислород (О) (в); элемент кремний (Si) (г)

Fig. 3. SEM images of furnace carbon black (а) and EDX mapping of the powder: carbon (C) element (б); oxygen (O) element (в); silicon (Si) element (г)

На конфокальной микрофотографии активированного технического углерода (рис. 4) наблюдаются частицы с выраженным полиморфизмом форм. В структуре материала доминируют два основных морфотипа: частицы овальной формы,

приближающиеся к сферической геометрии (рис. 4, а) со средним размером $(4,1 \pm 1,7)$ мкм, и агрегаты неправильной полиэдрической формы с ярко выраженными острыми углами и рёбрами (рис. 4, б).

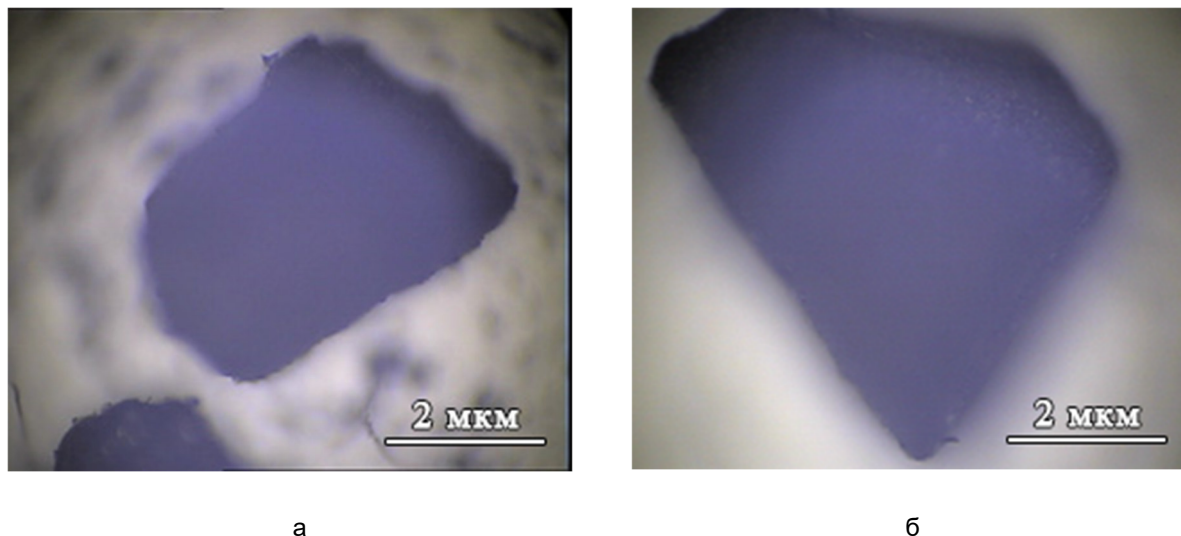


Рис. 4. Изображения с конфокального микроскопа частиц АПТУ с формами: а – овальной; б – неправильной

Fig. 4. Images from a confocal microscope of AFTC particles in the following shapes: а – oval; б – irregular

Коэффициент полидисперсности, рассчитанный как отношение среднеквадратичного отклонения размера частиц (σ) к среднему диаметру частиц (d): $PDI = (\sigma / d)^2$, составил 1,2 для ПТУ, что соответствует высокой неоднородности системы и $PDI = 0,3$ для АПТУ с умеренной полидисперсностью. Полученные данные свидетельствуют, что процесс активации приводит к значительному сужению распределения частиц по размерам, что связано с механическим дроблением исходных гранул и селективным выжиганием аморфных областей, сопровождающимся образованием агрегатов сложной морфологии с развитой поверхностью.

Рентгенофазовый анализ образца ПТУ (рис. 5) показал, что основной дифракционный максимум наблюдается при $2\theta = 29,3^\circ$, что указывает на присутствие более плотно упакованных или частично упорядоченных слоёв углерода, отличающихся от типичного графитоподобного (002)-рефлекса, расположенного около

$26,6^\circ$ [20]. Такая позиция пика может отражать как изменение межслоевого расстояния в упорядоченных структурах, так и указывать на влияние остаточных минеральных включений, обнаруженных в ЭДС-анализе. Однако низкая интенсивность и уширение данного пика указывают на слабовыраженную кристалличность материала и преобладание аморфной фазы.

Рентгенофазовый анализ АПТУ выявил его смешанный структурный состав (рис. 6). Доминирующей фазой остается графитоподобный углерод, о чем свидетельствует высокоинтенсивный рефлекс (002) при $2\theta \approx 26,2^\circ$. Параллельно зафиксирован комплекс рефлексов, соответствующих кристаллическим фазам диоксида кремния (SiO_2), идентифицированных как кварц и/или кристобалит. Присутствие кремнезема является прямым следствием технологического процесса активации с использованием кремнийсодержащего активатора.

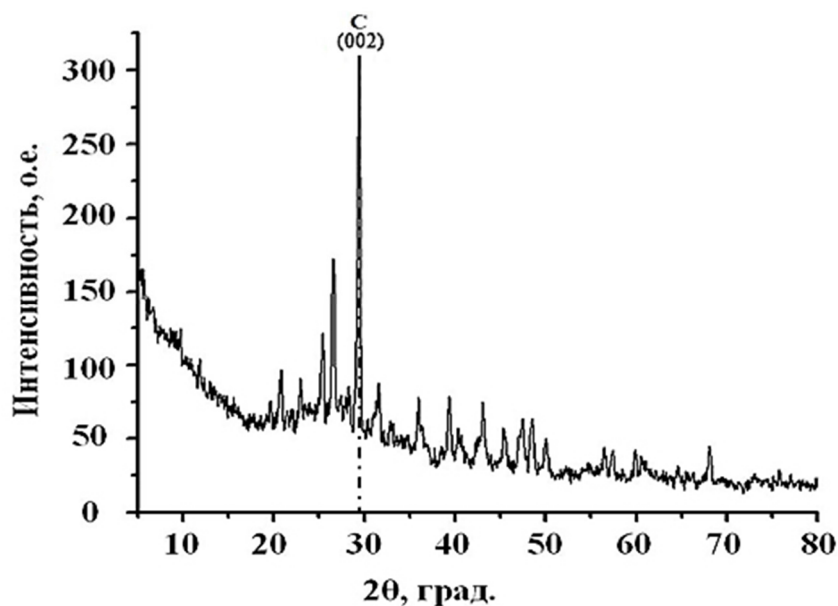


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма порошка ПТУ

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of PTC powder

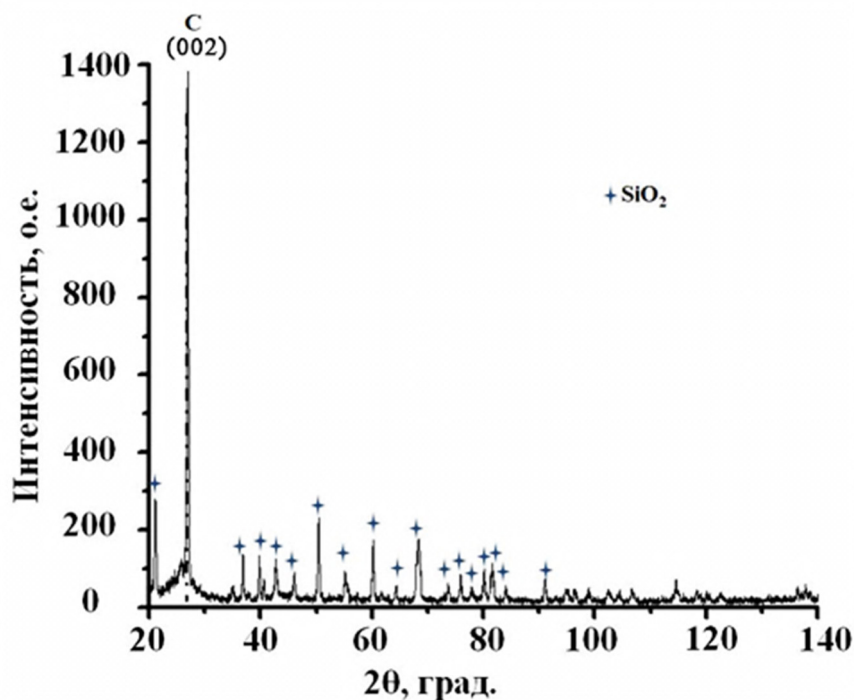


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма порошка АПТУ

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of AFTC powder

Сравнительный анализ дифрактограмм свидетельствует, что процесс активации привел к двум ключевым изменениям: значительному увеличению содержания кристаллического SiO_2 и усилению интенсивности углеродного пика (002),

что указывает на упорядочение углеродной матрицы. Полученные данные полностью коррелируют с результатами энергодисперсионной спектроскопии, подтвердившими повышенное содержание кремния и кислорода в образце АПТУ.

Степень графитизации (g), характеризующая структурное совершенство углеродного материала относительно идеального кристалла графита, рассчитывалась для АПТУ по формуле

$$g = \frac{(0,3440 - d_{002})}{(0,3440 - 0,3354)} \cdot 100\%,$$

где 0,3440 нм – значение межслоевого расстояния d_{002} для полностью неупорядоченного углерода; 0,3354 нм – значение d_{002} для идеального графита. Межслоевое расстояние d_{002} определялось из положения дифракционного пика (002) с использованием уравнения Брэгга – Вульфа

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (1,5406 Å для Cu-K α); θ – положение пика (002), рад.

Активированный технический углерод показывает степень графитизации $g_{\text{АПТУ}} = 52\%$, что свидетельствует о структурном упорядочении после активации.

Детальный расчет и анализ параметров кристаллической решетки выявил наличие трех структурных модификаций, относящихся к гексагональной (пространственные группы P6/mmm и P6₃/mmc) и ромбоэдрической (Rm3m) сингониям.

Структура P6/mmm демонстрирует параметры решетки $a = b = 2,46$ Å, $c = 8,52$ Å с отношением $c/a \approx 3,46$, что характерно для слоистых графитоподобных материалов с межслоевым расстоянием $\sim 3,4$ Å. Структура P6₃/mmc ($a = b = 2,46$ Å; $c = 12,05$ Å) показывает увеличение параметра c на 41,4% ($c/a \approx 4,90$), что может свидетельствовать о введении дополнительных атомных слоев, наличии интеркалированных молекул или изменении типа упаковки с АВАВ на АВСАВС.

Наиболее аномальные параметры характерны для структуры Rm3m ($a = b = 2,65$ Å; $c = 24,5$ Å, $c/a \approx 9,25$), где наблюдается увеличение параметра c в

2,03 раза по сравнению с P6₃/mmc. Такое значительное увеличение периода вдоль оси c , сопровождающееся изменением базисного параметра a , указывает на возможное образование суперструктуры или длиннопериодических политипов.

В ходе рентгеноструктурного анализа проведена количественная оценка текстуры материала посредством расчета коэффициентов текстурирования (T) для основных кристаллографических ориентаций. Коэффициент текстурирования определялся как отношение интенсивности дифракционного максимума, соответствующего определенным индексам Миллера (hkl), к суммарной интенсивности всех наблюдаемых дифракционных рефлексов:

$$T(hkl) = I(hkl) / \Sigma I_i(hkl),$$

где $I(hkl)$ – интенсивность пика от плоскости (hkl); $\Sigma I_i(hkl)$ – интегральная интенсивность всех зарегистрированных дифракционных максимумов.

Для исходного порошка ПТУ, содержащего фазы с пространственными группами P6₃/mmc, P6/mmm и Rm3m, распределение коэффициентов текстурирования оказалось неоднородным. Наиболее высокий вклад внесла графитоподобная фаза P6₃/mmc, для неё значение коэффициента составило $T = 521/1001 \approx 0,52$, что свидетельствует о ярко выраженной ориентационной анизотропии и предпочтительном расположении слоёв углерода. Это указывает на наличие протяжённых доменов с частично упорядоченной слоистой структурой, близкой к графитовой. Фаза P6/mmm имела $T = 192/100 \approx 0,19$, что отражает низкую степень предпочтительной ориентации и близкое к изотропному распределение структурных фрагментов. Промежуточное значение $T = 288/1001 \approx 0,28$, полученное для фазы Rm3m, связано с появлением умеренно выраженной текстурированности. Таким образом, для ПТУ наблюдается сочетание

ориентированных графитоподобных областей и более изотропных аморфных составляющих, что придаёт структуре материала полиморфный характер.

После паровой активации (АПТУ) распределение текстурных характеристик существенно изменилось. Коэффициент текстурированности составил $T = 385/1359 \approx 0,28$, что указывает на разрушение крупных ориентированных доменов и частичное сохранение лишь ближнего порядка. Для аморфной фазы $R6/mmm$, проявляющейся при высоких углах, коэффициент увеличился до $T = 338/1359 \approx 0,24$, что подтверждает усиление изотропного характера распределения кристаллитов и развитие дефектной структуры. Наибольшую текстурированность в АПТУ показала фаза $Rm3m$,

$T = 636/1359 \approx 0,46$. Это указывает на образование локальных наноструктурированных доменов с выраженной ориентационной анизотропией, что может быть связано с перегруппировкой углеродных фрагментов при высокотемпературной паровой активации.

Проведенный анализ рамановских спектров материалов ПТУ и АПТУ предоставляет детальную информацию о структурно-фазовых преобразованиях, индуцированных процессом активации углеродного материала (рис. 7). В спектрах всех исследованных образцов содержатся характерные для углеродных материалов моды: *D*-полоса при $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и *G*-полоса при $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$.

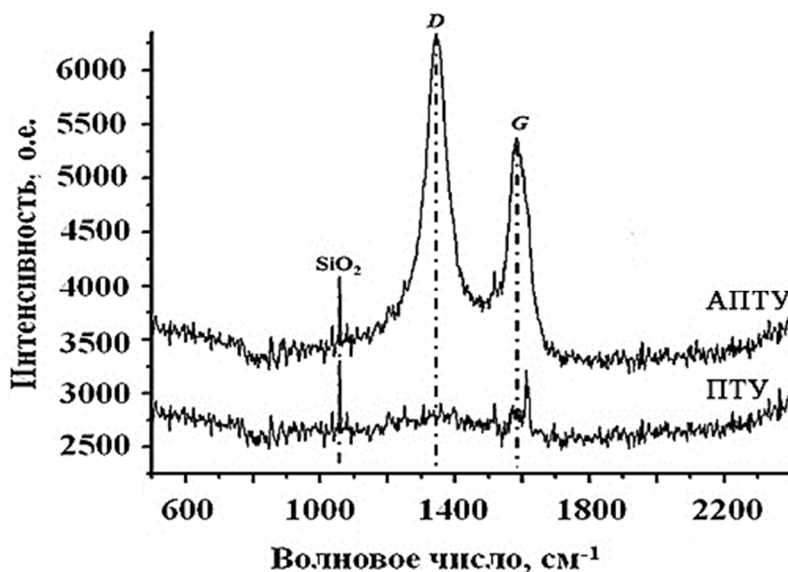


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеивания порошков ТУ

Fig. 7. Raman scattering spectrum of powders

D-мода представляет собой запрещенное в идеальном графите колебание, активируемое наличием дефектов кристаллической решетки [21]. Происхождение данной полосы связано с комплексом структурных дефектов, включая точечные и протяженные нарушения кристаллической решетки, потерю дальнего порядка и увеличение дисперсности графеновых

слоев, краевые дефекты графеновых доменов, а также присутствие аморфной углеродной фазы. Качественный анализ спектров выявил существенное увеличение интенсивности *D*-полосы для активированного образца, что однозначно свидетельствует о значительном росте концентрации структурных дефектов и степени разупорядоченности углеродной матрицы в результате процесса активации.

G-мода соответствует оптическим колебаниям E_{2g} -симметрии в плоскости графенового слоя и характеризует упорядоченные sp^2 -гибридизованные углеродные структуры [22]. Наблюдаемое увеличение интенсивности этой полосы для активированного образца, хотя и менее выраженное по сравнению с *D*-модой, указывает на сохранение базовой графитоподобной структуры материала. Данный факт свидетельствует, что процесс активации, приводя к значительному количеству дефектов, не приводит к полному разрушению кристаллической структуры углерода.

Количественная оценка степени структурного несовершенства проведена на основе расчета интегрального отношения интенсивностей *D*- и *G*-полос (I_D/I_G). Увеличение данного параметра для активированного образца подтверждает рост дефектности структуры.

Дополнительно в спектрах активированного образца идентифицированы полосы в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1100\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебательным модам диоксида кремния (SiO_2), что находится в полном соответствии с данными РФА и ЭДС-анализа и подтверждает формирование кремнеземных фаз в процессе активации.

Таким образом, комплексный анализ рамановских спектров достоверно демонстрирует, что процесс активации приводит к значительной модификации структуры технического углерода, проявляющейся в увеличении концентрации дефектов кристаллической решетки при сохранении общей графитоподобной организации материала, а также в образовании дополнительных неметаллических включений в виде диоксида кремния.

Выводы

Проведённые исследования позволяют сделать вывод о том, что процесс паровой активации оказывает значительное

влияние на морфологию, элементный состав и структурно-фазовую организацию технического углерода. СЭМ выявила, что исходный ПТУ характеризуется крупными агрегированными структурами с выраженной слоистой организацией, тогда как АПТУ состоит из более мелких и плотнее упакованных сферических частиц, демонстрирующих снижение полидисперсности и усложнение морфологии. Энергодисперсионный анализ показал значительное увеличение содержания кислорода и кремния в АПТУ, что напрямую связано с использованием кремнеземсодержащего активатора и сопровождается перераспределением элементного состава поверхности. Рентгенофазовый анализ зафиксировал смещение дифракционного максимума с $2\theta = 29,3^\circ$ в ПТУ до $26,2^\circ$ в АПТУ. При этом текстурный анализ выявил смену доминирующих фаз: если в исходном материале преобладала графитоподобная структура с выраженной ориентационной анизотропией, то после активации основной становится $Rm3m$ фаза, связанная с формированием локальных наноструктурированных областей, обладающих специфическим типом текстурированности. КРС-спектроскопия подтвердила данные рентгеноструктурного анализа: увеличение отношения I_D/I_G для активированного образца свидетельствует о росте концентрации дефектов и нарушении дальнего порядка при сохранении общей графитоподобной организации углеродной матрицы. Дополнительно были обнаружены вибрационные моды диоксида кремния, что согласуется с результатами ЭДС и подтверждает интеграцию кремнеземных фаз в структуру углерода. В совокупности эти результаты позволяют заключить, что процесс активации сопровождается глубокой перестройкой углеродного материала: от разрушения крупных ориентированных доменов к формированию сложной полиморфной

системы, сочетающей аморфные, графитоподобные и наноструктурированные фрагменты. Такое структурное разнообразие определяет высокую удельную поверхность, развитую пористость и нали-

чие активных центров, что делает активированный углерод перспективным материалом для применения в адсорбционных, каталитических и электрохимических технологиях.

Список литературы

1. Recent progress in Carbon-based nanomaterials: critical review / O.S. Ayanda, A.O. Mmuoegbulam, O. Okezie, N.I. Durumin Iya, S.A.E. Mohammed, P.H. James [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. 2024. Vol. 26, no. 5. P. 106. <https://doi.org/10.1007/s11051-024-06006-2>.
2. Carbon-based composites in biomedical applications: a comprehensive review of properties, applications, and future directions / C.H. Kim, S.Y. Lee, K.Y. Rhee, S.J. Park // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2024. Vol. 7, no. 2. P. 55. <https://doi.org/10.1007/s42114-024-00846-1>.
3. Techno-economic and Carbon dioxide emission assessment of carbon black production / F. Rosner, T. Bhagde, D.S. Slaughter, V. Zorba, J. Stokes-Draut // *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 436. P. 140224. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140224>.
4. Chakraborty S. Carbon black morphology and its application in elastomer and polymer matrix // *Rubber products: Technology and cost optimization* / ed. by B. Banerjee. Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2024. P. 53. <https://doi.org/10.1515/9783110668537-002>.
5. Sustainable use of recycled soot (carbon black) for the cleaner production of value-added products: a compendium / A.N. Uttaravalli, S. Dinda, V.R. Kakara, A.R. Rao, T. Daida, B.R. Gidla // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2022. Vol. 11. P. 100324. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100324>.
6. Advanced characterization of 3D printed polyolefin elastomer-carbon black composites: cyclic mechanical behavior, thermophysical properties, and morphological analysis / W. Liu, T. Ji, Y. Hu, S. Huang, T. Huang, Z. Liu [et al.] // *Iranian Polymer Journal*. 2025. P. 1-14. <https://doi.org/10.1007/s13726-025-01469-z>.
7. Cumming D. Effect of Carbon blacks on electrical conduction and conductive binder domain of next-generation Lithium-ion batteries / X. Lu, G.J. Lian, J. Parker, R. Ge, M.K. Sadan, R.M. Smith // *Journal of Power Sources*. 2024. Vol. 592. P. 233916. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233916>.
8. Modeling of Carbon black fragmentation during high-intensity dry mixing using the population balance equation and the discrete element method / E. Asylbekov, J. Mayer, H. Nirschl, A. Kwade // *Energy Technology*. 2023. Vol. 11, no. 5. P. 2200867. <https://doi.org/10.1002/ente.202200867>.
9. Demiral İ., Samdan C., Demiral H. Enrichment of the surface functional groups of activated Carbon by modification method // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 22. P. 100873. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873>.
10. DB M.S., Natatou I., Dubois V. Synthesis of activated Carbon from balanites aegyptiaca and hyphaene thebaica shells by physical activation // *Carbon Trends*. 2025. P. 100555. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2025.100555>.
11. Recovering Zinc and Iron from waste tire-derived pyrolysis Carbon black to prepare layered metal hydroxide composites for efficient adsorption of dye methyl orange / P. Chen, W. Liu, Y. Sun, Y. Chen, J. Pan // *Recycling*. 2025. Vol. 10, no. 2. P. 76. <https://doi.org/10.3390/recycling10020076>.
12. Venkatesh R., Pumlianmunga, Ramesh K. Synthesis of beta Carbon nitride nanostructures by simple CVD-pyrolysis method // *Diamond and Related Materials*. 2021. Vol. 111. P. 108172. <https://doi.org/10.1016/j.jad.2016.04.005>.
13. Zhang Z., Hu C., Qin Q.H. The improvement of void and interface characteristics in fused filament fabrication-based polymers and continuous carbon fiber-reinforced polymer composites: a

comprehensive review // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2025. Vol. 137. P. 1047-1087. <https://doi.org/10.1007/s00170-025-15240-4>.

14. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69, no. 10. P. 1486-1498. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>.

15. Carbon-coated SiOx anode materials via PVD and pyrolyzed fuel oil to achieve lithium-ion batteries with high cycling stability / D. Kim, K.H. Kim, C. Lim, Y.-S. Lee // *Carbon Letters*. 2022. Vol. 32, no. 1. P. 321-328. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00314-6>.

16. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes / E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, K. Kibirek, I. Machnikowski // *Carbon*. 2006. Vol. 44, no. 12. P. 2498-2507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.022>.

17. Study on heat-treated pyrolytic Carbon deposited from methane on directly heated Carbon fibres / R. Wielowski, P. Czaja, W. Piekarczyk, M. Zambrzycki, M. Gubernat, A. Fraczek-Szczypta // *Diamond and Related Materials*. 2024. Vol. 146. P. 111214. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111214>.

18. Reznik B., Gerthsen D., Hüttinger K.J. Micro- and nanostructure of the Carbon matrix of infiltrated Carbon fiber felts // *Carbon*. 2001. Vol. 39, no. 2. P. 215-229. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00116-0).

19. Carbon black production characteristics and mechanisms from pyrolysis of rubbers / H. Jiang, J.A. Shao, Q. Hu, Y. Zhu, W. Cheng, J. Zhang [et al.] // *Fuel Processing Technology*. 2024. Vol. 253. P. 108011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.108011>.

20. The effect of temperature on the roll graphite films derived from Kapton polyimide films / Y. Lan, Y. Xi, W. Xiong, X. Liu, Z. Wang, S. Huang [et al.] // *Applied Physics A*. 2024. Vol. 130, no. 7. P. 497. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07665-7>.

21. Camerlingo C., Salvatore M., Carotenuto G. Monitoring aging effects in graphite bisulfates by means of raman spectroscopy // *Coatings*. 2024. Vol. 14, no. 1. P. 101. <https://doi.org/10.3390/coatings14010101>.

22. Developing a novel evaluation technique of Raman spectra for PAN-based Carbon fibers using dependence of excitation wavelength and differential spectra / T. Senda, F. Tanaka, T. Ishikawa, S. Okino, M. Murakami, Y. Yamada // *Carbon*. 2025. Vol. 234. P. 119970. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119970>.

References

1. Ayanda O.S., Mmuoegbulam A.O., Okezie O., Durumin Iya N.I., Mohammed S.A.E., James P.H., et al. Recent progress in Carbon-based nanomaterials: critical review. *Journal of Nanoparticle Research*. 2024;26(5):106. <https://doi.org/10.1007/s11051-024-06006-2>.

2. Kim C.H., Lee S.Y., Rhee K.Y., Park S.J. Carbon-based composites in biomedical applications: a comprehensive review of properties, applications, and future directions. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2024;7(2):55. <https://doi.org/10.1007/s42114-024-00846-1>.

3. Rosner F., Bhagde T., Slaughter D.S., Zorba V., Stokes-Draut J. Techno-economic and Carbon dioxide emission assessment of carbon black production. *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 436. P. 140224. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140224>.

4. Chakraborty S. Carbon black morphology and its application in elastomer and polymer matrix. In: Banerjee B. (ed.) *Rubber products: Technology and cost optimization*. Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH. 2024. P. 53. <https://doi.org/10.1515/9783110668537-002>.

5. Uttaravalli A.N., Dinda S., Kakara V.R., Rao A.R., Daida T., Gidla B.R. Sustainable use of recycled soot (Carbon black) for the cleaner production of value-added products: a compendium. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2022;11:100324. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100324>.

6. Liu W., Ji T., Hu Y., Huang S., Huang T., Liu Z., Mao X., et al. Advanced characterization of 3D printed polyolefin elastomer-Carbon black composites: cyclic mechanical behavior, thermophysical properties, and morphological analysis. *Iranian Polymer Journal*. 2025. P. 1-14. <https://doi.org/10.1007/s13726-025-01469-z>.
7. Lu X., Lian G.J., Parker J., Ge R., Sadan M.K., Smith R.M., et al. Effect of Carbon blacks on electrical conduction and conductive binder domain of next-generation Lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2024;592:233916. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233916>.
8. Asylbekov E., Mayer J., Nirschl H., Kwade A. Modeling of Carbon black fragmentation during high-intensity dry mixing using the population balance equation and the discrete element method. *Energy Technology*. 2023;11(5):2200867. <https://doi.org/10.1002/ente.202200867>.
9. Demiral İ., Samdan C., Demiral H. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. *Surfaces and Interfaces*. 2021;22:100873. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873>.
10. DB M.S., Natatou I., Dubois V. Synthesis of activated Carbon from balanites aegyptiaca and hyphaene thebaica shells by physical activation. *Carbon Trends*. 2025. P. 100555. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2025.100555>.
11. Chen P., Liu W., Sun Y., Chen Y., Pan J. Recovering Zinc and Iron from waste tire-derived pyrolysis Carbon black to prepare layered metal hydroxide composites for efficient adsorption of dye methyl orange. *Recycling*. 2025;10(2):76. <https://doi.org/10.3390/recycling10020076>.
12. Venkatesh R., Pumlianmunga, Ramesh K. Synthesis of beta Carbon nitride nanostructures by simple CVD-pyrolysis method. *Diamond and Related Materials*. 2021;111:108172. <https://doi.org/10.1016/j.jaju.2016.04.005>.
13. Zhang Z., Hu C., Qin Q.H. The improvement of void and interface characteristics in fused filament fabrication-based polymers and continuous carbon fiber-reinforced polymer composites: a comprehensive review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2025;137:1047-1087. <https://doi.org/10.1007/s00170-025-15240-4>.
14. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in Carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*. 2009;69(10):1486-1498. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>.
15. Kim D., Kim K.H., Lim C., Lee Y.-S. Carbon-coated SiO_x anode materials via PVD and pyrolyzed fuel oil to achieve Lithium-ion batteries with high cycling stability. *Carbon Letters*. 2022;32(1):321-328. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00314-6>.
16. Raymundo-Piñero E., Kierzek K., Machnikowski J., Kibirek K., Machnikowski I. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon*. 2006;44(12):2498-2507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.022>.
17. Wielowski R., Czaja P., Piekarczyk W., Zambrzycki M., Gubernat M., Fraczek-Szczypta A. Study on heat-treated pyrolytic Carbon deposited from methane on directly heated carbon fibres. *Diamond and Related Materials*. 2024;146:111214. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111214>.
18. Reznik B., Gerthsen D., Hüttinger K.J. Micro- and nanostructure of the Carbon matrix of infiltrated Carbon fiber felts. *Carbon*. 2001;39(2):215-229. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00116-0).
19. Jiang H., Shao J.A., Hu Q., Zhu Y., Cheng W., Zhang J., et al. Carbon black production characteristics and mechanisms from pyrolysis of rubbers. *Fuel Processing Technology*. 2024;253:108011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.108011>.
20. Lan Y., Xi Y., Xiong W., Liu X., Wang Z., Huang S., Lin J., et al. The effect of temperature on the roll graphite films derived from Kapton polyimide films. *Applied Physics A*. 2024;130(7):497. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07665-7>.
21. Camerlingo C., Salvatore M., Carotenuto G. Monitoring Aging Effects in Graphite Bisulfates by means of raman spectroscopy. *Coatings*. 2024;14(1):101. <https://doi.org/10.3390/coatings14010101>.

22. Senda T., Tanaka F., Ishikawa T., Okino S., Murakami, M., Yamada Y. Developing a novel evaluation technique of Raman spectra for PAN-based Carbon fibers using dependence of excitation wavelength and differential spectra. *Carbon*. 2025;234:119970. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119970>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Локтионова Инна Владимировна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru,
ORCID: 0009-0005-7272-2939

Inna V. Loktionova, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru,
ORCID: 0009-0005-7272-2939

Абакумов Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, информатики и математики, Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: abakumovpavel18@gmail.com,
ORCID: 0009-0009-1055-4019

Pavel V. Abakumov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Physics, Informatics and Mathematics Department, Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: abakumovpavel18@gmail.com,
ORCID: 0009-0009-1055-4019

Тарасов Лев Викторович, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: tarasovleva47@gmail.com

Lev V. Tarasov, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: tarasovleva47@gmail.com

Кузько Андрей Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: kuzko@mail.ru,
Researcher ID: 7801324495

Andrey E. Kuzko, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: novikov.2403@mail.ru,
Researcher ID: 7801324495

Колпаков Артем Игоревич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru

Artyom I. Kolpakov, Postgraduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 548.527

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-124-141>

Радиальная периодическая неустойчивость нитевидных кристаллов в модели роста, контролируемого гетерогенной химической реакцией

О.Д. Козенков^{1✉}, Н.М. Игнатенко², В.Г. Санников³, Я.А. Болдырева¹,
И.В. Сычев⁴, А.А. Лукин⁵

¹ Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
ул. Старых Большевиков, д. 54 А, г. Воронеж 394064, Российская Федерация

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

³ Воронежский государственный технический университет
ул. 20-летия Октября, д. 84, г. Воронеж 394006, Российская Федерация

⁴ Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации
пр-т Патриотов, д. 53, г. Воронеж 394065, Российская Федерация

⁵ Филиал Ростовского государственного университета путей сообщения
ул. Урицкого, д. 75 А, г. Воронеж 394026, Российская Федерация

✉ e-mail: kozenkov_w@mail.ru

Резюме

Цель – анализ явления радиальной периодической неустойчивости, возникающей при росте нитевидных кристаллов кремния, в рамках модельных представлений о ростовых процессах, сопровождающих формирование нитевидного кристалла, при протекании химической реакции на межфазной границе газ – расплав, приводящей к его росту.

Методы. Газофазное осаждение в открытой системе $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$. Математическое моделирование процесса выделения кремния при росте нитевидных кристаллов с учетом реакции травления металла на межфазной границе газ – расплав на вершине кристалла.

Результаты. В рамках модели роста наноразмерных нитевидных кристаллов, контролируемого химической реакцией выделения кремния на границе газ – расплав, рассмотрен баланс потоков гетерогенной реакции выделения кремния и травления металла из капли расплава на вершине кристалла. Наличие в газовой фазе химического соединения металла приводит к зависимости потока травления от температуры, которая имеет максимум в отрицательной области. При росте нитевидного кристалла на подложке ограниченного размера рассмотрена зависимость температуры системы кристалл – подложка от величины потоков кристаллизующегося вещества и металла. На растущем участке кривой, зависимости потока травления металла от температуры, с ростом температуры системы кристалл – подложка в результате выделения кристаллизационного тепла, приток металла в каплю расплава на вершине кристалла сменяется его травлением и сопровождается снижением температуры системы, что приводит к развитию колебательного процесса – периодическому изменению радиуса кристалла со временем.

Заключение. Получена система кинетических уравнений, объясняющая возникновение радиальной периодической неустойчивости нитевидных кристаллов. Численная оценка, проведенная с использованием полученной системы кинетических уравнений, подтвердила возможность развития радиальной периодической неустойчивости нитевидных кристаллов.

Ключевые слова: нитевидный кристалл; гетерогенная химическая реакция; радиальная периодическая неустойчивость; температура; тепловой поток.

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

Для цитирования: Радиальная периодическая неустойчивость нитевидных кристаллов в модели роста, контролируемого гетерогенной химической реакцией / О.Д. Козенков, Н.М. Игнатенко, В.Г. Санников, Я.А. Болдырева, И.В. Сычев, А.А. Лукин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 124–141. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-124-141>.

Поступила в редакцию 25.06.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Radial periodic instability of whiskers in a growth model controlled by a heterogeneous chemical reaction

Oleg D. Kozenkov^{1✉}, Nikolay M. Ignatenko², Vladimir G. Sannikov³,
Yana A. Boldyreva¹, Igor V. Sychev⁴, Anatoly A. Lukin⁵

¹ Air Force Military Training and Science Center "Air Force Academy them. Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin "
54 A Starykh Bolshevikov Str., Voronezh 394064, Russian Federation

² Southwest State University
94 50 Let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russian Federation

³ Voronezh State Technical University
20 Let Oktyabrya Str. 84, Voronezh 394006, Russian Federation

⁴ Voronezh Institute of the Ministry of the Interior of the Russian Federation
53 Patriotov Ave., Voronezh 394065, Russian Federation

⁵ Branch of Rostov State University of Railways
75 A Uritsky Str., Voronezh 394026, Russian Federation

✉ e-mail: kozenkov_w@mail.ru

Abstract

The purpose – paper analyzes the phenomenon of radial periodic instability that occurs during the growth of silicon whiskers using model representations of the growth processes that accompany the formation of whiskers during a chemical reaction at the gas-melt interface that leads to its growth.

Methods. Gas phase deposition in an open $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ system. Mathematical modeling of the silicon separation process during the growth of filamentous crystals, taking into account the metal etching reaction at the gas-melt interface at the crystal tip.

Results. Within the framework of the model of growth of nanowhiskers controlled by the chemical reaction of silicon separation at the gas-melt interface, the balance of the flows of the heterogeneous reaction of silicon separation and etching of metal from the melt drop at the crystal top is considered. The presence of a chemical metal compound in the gas phase leads to a dependence of the etching flow on the temperature, which has a maximum in the negative region. With the growth of a filamentous crystal on a substrate of limited size, the dependence of the temperature of the crystal-substrate system on the magnitude of the crystallizing matter and metal fluxes is considered. In the growing section of the curve, the dependence of the metal etching flux on temperature increases, as the temperature increases as a result of heating during crystallization, the influx of metal into the melt drop at the top of the crystal is replaced by etching and a drop in temperature, which leads to the development of an oscillatory process, a periodic change in the radius of the crystal over time.

Conclusion. A system of kinetic equations has been obtained that explains the occurrence of radial periodic instability in filamentous crystals. A numerical evaluation conducted using the obtained system of kinetic equations confirmed the possibility of developing radial periodic instability in filamentous crystals.

Keywords: whisker; heterogeneous chemical reaction; radial periodic instability; temperature; heat flow.

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

For citation: Kozenkov O.D., Ignatenko N.M., Sannikov V.G., Boldyreva Ya.A., Sychev I.V., Lukin A.A. Radial periodic instability of filamentous crystals in a model of growth controlled by a heterogeneous chemical reaction. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):124–141. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-124-141>.

Received 25.06.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Нитевидные кристаллы (НК) имеют прочность, мало отличающуюся от теоретической [1] и применяются в качестве армирующих элементов при создании композиционных материалов. Наиболее перспективны для создания композиционных материалов углеродные нанотрубки, которые сочетают колоссальную прочность с малой плотностью, обладают самой высокой температурой плавления и химической инертностью. Только использование нанотрубок принципиально позволяет решить задачу создания космического лифта. Перспективно использование композиционных материалов, армированных углеродными нанотрубками, в авиации, в частности при создании композитного крыла. НК полупроводниковых материалов применяют для создания датчиков физических величин. Наиболее перспективно их применение в качестве сенсоров в случаях, когда используются их прочностные характеристики или одномерная форма [2]. Существует технология создания в НК кремния продольных p - n -переходов в процессе роста в закрытой ампульной системе и поперечных p - n -переходов в процессе роста в открытой системе. Наличие p - n -переходов в теле НК расширяет возможности их применения.

Возможности применения НК не могут быть в полной мере реализованы без изучения физико-химических процессов, сопровождающих рост кристаллов и определяющих его. Для управляемого получе-

ния НК необходимо иметь адекватные модельные представления о процессе роста, согласующиеся с экспериментальными данными.

Нитевидные кристаллы растут по механизму пар – жидкость – кристалл, установленному Вагнером [3]. Изучению кинетики роста НК было посвящено много работ. Наиболее полными и логически завершенными представляются [4; 5]. В этих работах собраны и систематизированы экспериментальные результаты, касающиеся роста НК кремния. Однако в этих работах отсутствовал модельный подход, который позволил бы объяснить экспериментальные результаты с единых позиций. В работе [6] был предложен модельный взгляд на проблему кинетики роста наноразмерных НК.

В работе [7] предложена модель роста НК, контролируемого химической реакцией во всех диапазонах поперечных размеров кристаллов, которая качественно и количественно объяснила практически все известные экспериментальные данные по росту нитевидных кристаллов. В работе [8] модель, сформулированная в работе [7], адаптирована к процессу роста НК из молекулярных пучков, где процесс физической конденсации и испарения представлен в виде гетерогенной реакции нулевого порядка, протекающей на границе газ – расплав. Модель роста НК [7] достаточно хорошо описывает известные экспериментальные результаты по кинетике роста нитевидных кристаллов крем-

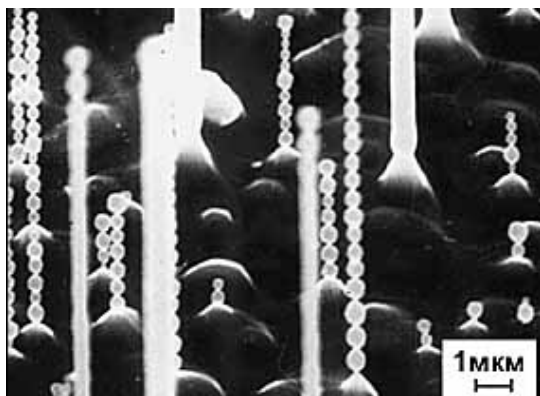
ния, что подтверждается результатами работы [9], в которой проведено сопоставление экспериментальных результатов с результатами моделирования кинетики роста НК [7]. В работах [10; 11] рассмотрен процесс формирования НК на начальной стадии роста. В обычных условиях при отрыве капли расплава от подложки формируется «конусовидный пьедестал». В работе [12] определены условия, необходимые для реализации процесса роста НК, предложена возможная форма фронта кристаллизации на границе кристалл – расплав и сформулирован критерий, позволяющий определить форму фронта кристаллизации кристалла, и предложена модель образования конусовидного пьедестала, основанная на постоянстве угла роста. В работе [13] экспериментально установлена температурная зависимость скорости роста НК и определены энергии активации процессов роста и травления. В рамках модели роста НК [7] предложена модель зависимости скорости роста НК от температуры. Зависимость скорости роста кристалла от температуры с учетом большего количества теплоты, выделяющейся в процессе кристаллизации, неизбежно приводит к рассмотрению задачи о температуре активной вершины кристалла и ее зависимости от параметров процесса. В работах [14; 15] решены стационарные тепловые задачи, которые позволили для цилиндрических и конусных НК оценить температуру капли расплава на вершине кристалла. Температура вершины НК существенно зависит от его поперечного размера. Для достаточно длинных НК с радиусом $R > 20$ мкм температура расплава на вершине кристалла превышает температуру среды на несколько десятков кельвинов, для наноразмерных кристаллов мало отличается от температуры среды. При росте НК существенна тепловая связь кристалла с подложкой, разогрев

которой неизбежно приведет к росту температуры капли расплава на его вершине. В работах [16; 17] представлены результаты моделирования роста НК при очень высокой плотности кристаллов на подложке, которые принципиально согласуются с экспериментом.

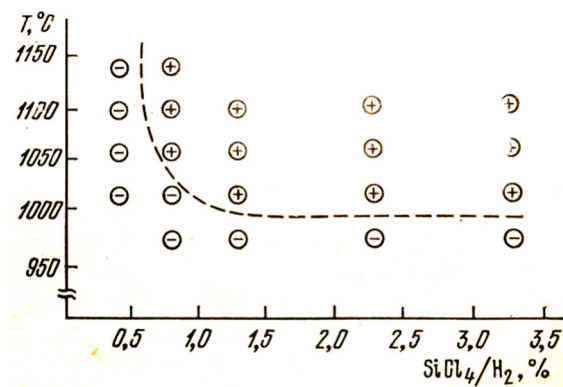
В работе [4] обнаружена радиальная периодическая неустойчивость диаметра НК. Периодическое изменение диаметра кристалла имеет регулярный характер, как показано на рисунке 1 по данным работы [4]. Данное явление на сегодняшний день не получило вразумительного объяснения. В работах [4; 5] делались попытки объяснить возникновение радиальной периодической неустойчивости, однако они не добавили понимания развития этого процесса, тем более не создали модельного представления об этом процессе. Известные экспериментальные данные сводятся к следующим фактам:

- радиальная периодическая неустойчивость развивается у НК с субмикронными радиусами и выражена тем сильнее, чем меньше радиус кристалла;
- соотношение между максимальным и минимальным радиусами НК в соответствии с рисунком 1, а составляет 4/1;
- поперечный размер НК в процессе роста уменьшается (рис. 1, а), при этом отсутствует полная регулярность изменения радиуса кристалла;
- имеется температурный интервал, в котором наблюдается радиальная периодическая неустойчивость;
- радиальная периодическая неустойчивость проявлялась с ростом пересыщения в газовой фазе.

На рисунке 1, б показана область появления радиальной периодической неустойчивости на температурно-концентрационной плоскости.



а



б

Рис. 1. Иллюстрация явления радиальной периодической неустойчивости НК кремния (а) [4] и связь радиальной периодической неустойчивости с условиями роста НК кремния (б) [4]: «+» – наличие; «-» – отсутствие

Fig. 1. Illustration of the phenomenon of radial periodic instability of Si nanocrystals (a) [4] and connection of radial periodic instability with the growth conditions of Si nanocrystals (b) [4]. "+" – presence; "-" – absence

Цель работы заключается в анализе явления радиальной периодической неустойчивости, возникающей при росте нитевидных кристаллов кремния, в рамках модельных представлений о ростовых процессах, сопровождающих формирование нитевидного кристалла, при протекании химической реакции на межфазной границе газ – расплав, приводящей к его росту.

Материалы и методы

Рост НК кремния осуществлялся при атмосферном давлении в проточной системе $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ по механизму пар – жидкость – кристалл в процессе газозафазного осаждения кремния через каплю расплава кремний – металл на вершине кристалла. НК кремния выращивались на ориентирующих монокристаллических подложках {111}. В качестве металлов, активирующих рост НК, использовались золото, платина, никель, медь с уровнем чистоты ОСЧ.

Для очистки электролизного водорода от примесей паров воды и кислорода применялась трехступенчатая система осушки, позволяющая получать водород с точкой росы менее -70°C .

Тетрахлорид кремния химической чистоты ОСЧ с содержанием основного вещества более 99,9%.

Металл напылялся в виде пленки на поверхность монокристаллической подложки кремния, которая при нагреве и плавлении дробилась на капли малого диаметра, обеспечивающие рост НК.

Рост проводился в печи индукционного нагрева, которая обеспечивала температуру 1275–1475 К с точностью ± 5 К.

После проведения сплавления металла с монокристаллической кремниевой подложкой в потоке водорода с образованием капель расплава кремний – металл на ее поверхности в кварцевый реактор подавался тетрахлорид кремния путем барботирования водорода через слой жидкого SiCl_4 и проводился рост НК кремния.

Для задания параметров газовой фазы в реакторе использовались газовые расходомеры, обеспечивающие необходимую точность измерения потока газа, подаваемого в реактор.

Выращенные НК кремния исследовались методами *оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии*.

Для анализа полученных результатов использовали метод **физико-химического моделирования** ростовых процессов, сопровождающих формирование нитевидного кристалла, при протекании химической реакции на межфазной границе газ – расплав, приводящей к его росту.

Результаты и их обсуждение

Изменение поперечного размера НК связано с периодическим изменением диаметра кристалла в результате изменения

объема капли расплава при условии постоянства угла роста θ_p . Постоянство угла роста приводит к изменению контактного угла расплава на вершине НК θ_k , как показано на рисунке 2, и к изменению объема капли расплава. Такого рода изменения поперечного размера НК могут происходить только в результате увеличения объема капли расплава за счет прихода металла из газовой фазы и, соответственно, уменьшения объема капли расплава за счет ухода металла из капли расплава в газовую фазу.

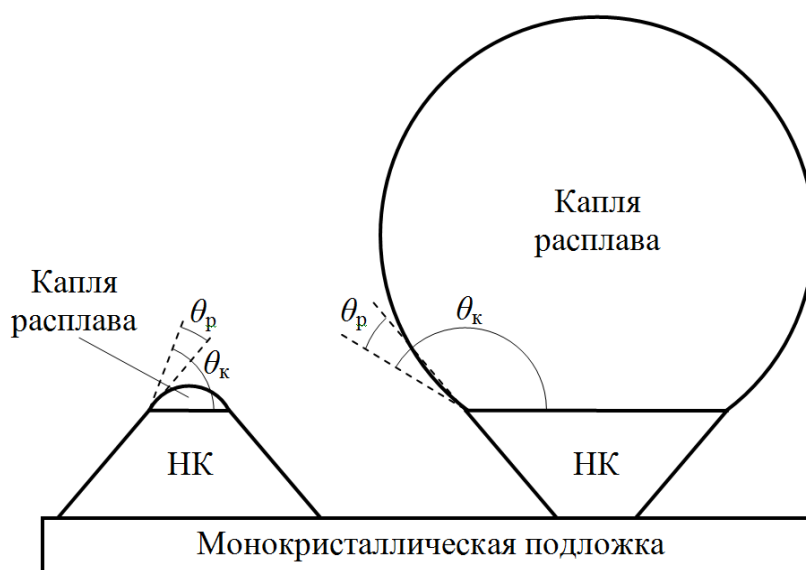


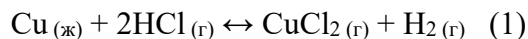
Рис. 2. Объем и форма капли расплава в зависимости от конусности кристалла

Fig. 2. Volume and shape of the melt drop, depending on the crystal's taper

В работе [18] была представлена модель формирования конусности у НК кремния и показана возможность формирования кристаллов с нулевой конусностью. Воспользуемся подходом, использованным в данной работе.

Рассмотрим рост НК кремния на подложке Si {111} в системе $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ с использованием меди, инициирующей формирование на подложке капли расплава кремний-медь, который приводит к росту кристалла. С учетом наличия меди в ростовой системе в газовой фазе имеется соединение CuCl_2 . Предположим, что реак-

ция взаимодействия меди с продуктами, образующимися в системе, идет по схеме



Анализ стадийности протекания реакции не входил в задачу авторов. Однако выбор данной схемы реакции требует пояснения. В литературе достаточно часто встречается подобная схема реакции, протекающая при температурах $T \approx 1000\text{--}1700\text{ K}$ для Cu, Ag, Au. Известно, что при достаточно высоких температурах проведения процесса роста НК 1300–1500 K хлористый водород частично диссоциирует на атомы водорода и хлора

[19]. Атомарный водород характеризуется высокой энергией ионизации 1312 кДж/моль, поэтому в газовой фазе при термической диссоциации водородных соединений не образуются протоны [20]. В работе [21; 22] для травления металлической меди и серебра хлористым водородом при высоких температурах используется схема, аналогичная приведенной выше (1).

Возможность протекания данной реакции, по мнению авторов, подтверждает термодинамический анализ системы $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$, проведенный в работе [23] при атмосферном давлении и в интервале температур 1300–1500 К, который показал присутствие в газовой фазе атомарного хлора с парциальным давлением 0,1–0,8 Па соответственно. Известно [19], что при температурах 1300–1500 К атомарный хлор является эффективным окислителем. Кроме того, реакция (1) является гетерогенной и протекает на границе жидкой и газовой фазы, что вносит дополнительные особенности в ее ход.

Приведенные выше факты указывают на возможность использования реакции (1), однако её ход требует дополнительного изучения.

Закон действующих масс и потоки прямой J_{Π} и обратной J_{O} реакции (1) имеют вид [7]

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} \frac{1}{V_p} &= -k_{1C} C_{01C} C_{02C}; \\ J_{\text{O}} &= \frac{dN}{dt} = -V_p k_{01C} C_{01C} C_{02C}; \\ \frac{dN}{dt} \frac{1}{V_p} &= -k_{02C} C_{03C}^2; \\ J_{\Pi} &= \frac{dN}{dt} = -V_p k_{02C} C_{03C}^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где dN – число частиц, вошедших (вышедших) в малый объем V_p у поверхности расплава толщиной ΔR порядка средней длины свободного пробега молекул за

время dt ; k_{1C} , k_{2C} – константы скоростей реакции (1) (соответственно обратной и прямой); C_{01} – концентрация водорода; C_{02} – хлорида меди II; C_{03} – концентрация хлористого водорода в объеме газа.

С учетом $V_p = 4\pi R^2 \Delta R$ и концентраций компонентов, выраженных через парциальные давления, выражение (2) примет вид

$$\begin{aligned} J_{\text{O}} &= -4\pi R^2 \Delta R k_{1C} \frac{P_{01C} P_{02C}}{(k_B T)^2}; \\ J_{\Pi} &= -4\pi R^2 \Delta R k_{2C} \frac{P_{03C}^2}{(k_B T)^2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где R – радиус шара, объем которого равен объему расплава на вершине НК; P_{01C} , P_{02C} , P_{03C} – соответствующие равновесные парциальные давления реагентов реакции (1) в объеме газовой фазы.

Поток испарения атомов меди с поверхности расплава $J_{\text{и}}$ с учетом эффекта Гиббса – Томсона [7] имеет вид

$$\begin{aligned} J_{\text{и}} &= 4\pi R^2 C_{\text{сс}} \frac{P_{0\text{нс}}}{k_B T} \times \\ &\times \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_C \alpha_{\text{жт}}}{R_{\text{жнк}} k_B T}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $C_{\text{сс}}$ – мольная доля меди в расплаве кремний – медь; $P_{0\text{нс}}$ – давление насыщенного пара над поверхностью с $R_{\text{жнк}} \rightarrow \infty$; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; m – масса атома меди; Ω_C – объем атома меди; $\alpha_{\text{жт}}$ – удельная энергия поверхности расплава кремний – медь; $R_{\text{жнк}}$ – радиус сферической капли на вершине НК.

Используя выражения (3) для потоков прямой J_{Π} и обратной J_{O} химической реакции (1) и потока испарения $J_{\text{и}}$ (4) с учетом уравнения Аррениуса для констант скоростей k_{1C} , k_{2C} реакции (1), запишем поток травления $J_{\text{тр}}$ меди с поверхности расплава кремний – медь

$$J_{\text{тр}} = \frac{4\pi R^2 \Delta R}{(k_B T)^2} \times \\ \times \left[P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{aC} + \Delta H_C}{k_B T}\right) + \right. \\ \left. + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sC} \frac{P_{0nC}}{\Delta R} \sqrt{\frac{8}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_C \alpha_{\text{жт}}}{R_{\text{жнк}} k_B T}\right) - \right. \\ \left. - P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{aC}}{k_B T}\right) \right], \quad (5)$$

где k_{02C} , k_{01C} – соответствующие предэкспоненциальные множители; E_{aC} – энергия активации гетерогенной химической реакции (1); ΔH_C – энтальпия реакции (1).

Из условия $J_{\text{тр}} = 0$ в выражении (5) определим выражение для R_p – равновесного радиуса кристалла в виде функции от температуры T ростового процесса. При равновесном радиусе достигается рост НК с нулевой конусностью в виде нити постоянного радиуса:

$$R_p = \frac{2\Omega_C \alpha_{\text{жт}}}{k_B T} \times \\ \times \ln \left[\frac{\frac{\Delta R}{(k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sC} P_{0nC}} \sqrt{\frac{\pi m}{8}} \times}{\left(P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) - \right.} \right]^{-1} \cdot \quad (6) \\ \times \left[\begin{array}{l} -P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{aC} + \Delta H_C}{k_B T}\right) \end{array} \right]$$

Такой рост может продолжаться сколь угодно долго при условии поддержания заданного состава газовой фазы и температуры.

Графический вид зависимости (6) равновесного радиуса НК R_p от абсолютной температуры T представлен на рисунке 3, а. С повышением равновесного

парциального давления CuCl_2 (P_{02}) в объеме газовой фазы от кривой 1 к 2 и 3 происходит расширение температурного интервала, в котором НК растут с постоянным поперечным сечением, при этом минимальный радиус нитевидного кристалла уменьшается.

Уменьшение минимального радиуса НК приводит к росту потока испарения атомов металла с поверхности расплава на вершине кристалла. Более высокий поток испарения компенсируется за счет более высокой концентрации CuCl_2 (P_{02}) в объеме газовой фазы. На рисунке 3, а пунктирными линиями показаны точки, в которых происходит разрыв функции (6). За точками разрыва функция отрицательна, а отрицательные радиусы НК не имеют физического смысла.

На рисунке 3, б представлен график зависимости потока травления атомов металла с поверхности расплава кремний-медь от температуры роста (5) для кристалла постоянного радиуса для трех значений равновесных парциальных давлений CuCl_2 (P_{02}) в объеме газовой фазы. Равновесная концентрация CuCl_2 в объеме газовой фазы увеличивается от кривой 1 к 2 и 3 (рис. 3, б). Поток травления $J_{\text{тр}}$ металла с поверхности расплава становится отрицательным (кривая 2, 3), что соответствует приходу атомов меди в расплав и росту объема расплава на вершине НК. Рост объема расплава приводит к росту радиуса кристалла из условия постоянства угла роста. Повышение равновесной концентрации CuCl_2 (P_{02}) (рис. 3, б, кривая 3) расширяет температурную область прихода атомов меди в расплав и сопровождается ростом интенсивности отрицательного потока травления $J_{\text{тр}}$.

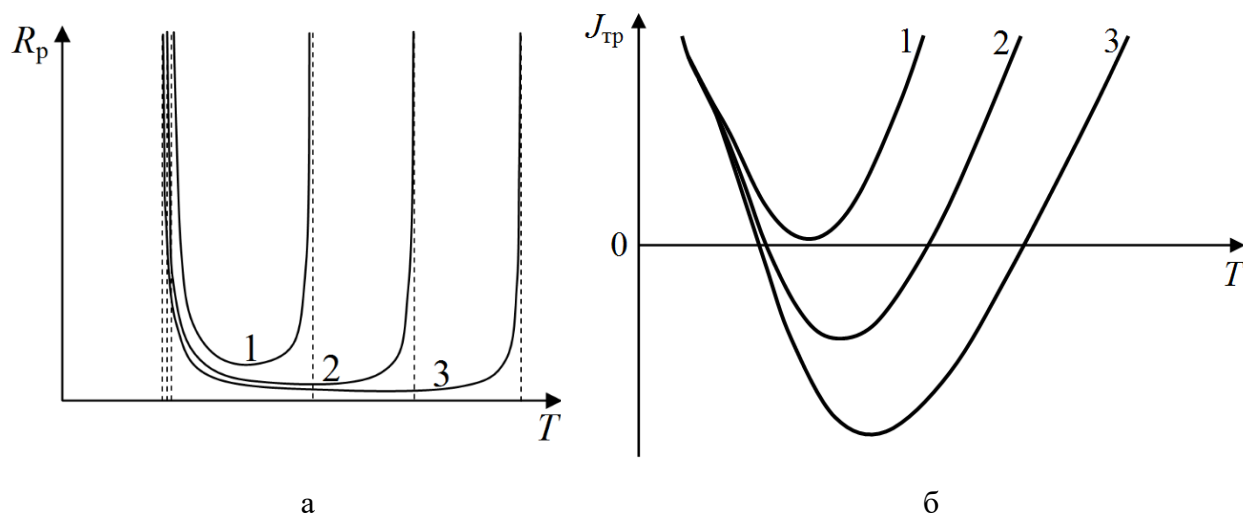


Рис. 3. Равновесный радиус НК кремния R_p в зависимости от температуры роста T (а). Равновесная концентрация CuCl_2 в объеме газовой фазы растет от кривой 1 к 2, 3 и поток травления атомов меди с поверхности расплава кремний-медь $J_{\text{тр}}$ в зависимости от температуры роста T для НК постоянного радиуса (б)

Fig. 3. Equilibrium radius of Si NC R_p as a function of growth temperature T (a). Equilibrium concentration of CuCl_2 in the volume of the gas phase grows from curve 1 to 2, 3; Etching flux of copper atoms from the surface of the silicon-copper melt $J_{\text{тр}}$ as a function of growth temperature T for NC of constant radius (б)

Практический интерес с точки зрения возникновения радиальной периодической неустойчивости представляют две точки (на рис. 3, б кривые 2, 3), в которых они пересекают горизонтальную температурную ось.

С точки зрения возможности развития радиальной периодической неустойчивости представляет интерес правая, растущая часть зависимости $J_{\text{тр}}$ от T (см. рис. 3, б, кривые 2, 3). На этом участке кривой поток атомов меди, приходящий в расплав кремний-медь, падает с ростом температуры и сменяется травлением, интенсивность которого растет с дальнейшим повышением температуры вершины НК. В результате травления объем капли расплава кремний-медь уменьшается и, соответственно, уменьшается радиус НК. Левая часть кривой зависимости $J_{\text{тр}}$ от T приводит к установлению равновесия по потоку травления меди при повышении температуры и не может сопровождаться развитием радиальной неустойчивости диаметра кристалла. В основе механизма развития периодической неустойчивости

диаметра НК лежит процесс повышения температуры системы кристалл – подложка. Скорость разогрева системы кристалл – подложка определяется величиной теплового потока, сопровождающего процесс кристаллизации. Тепловой поток возникает за счет выделения теплоты фазовых переходов газ – расплав, расплав – кристалл связан с кристаллизацией кремния при росте НК и конденсацией-травлением меди с поверхности расплава. Тепловой поток, разогревающий систему кристалл – подложка, определяется величиной скорости роста НК с учетом геометрии фронта кристаллизации и угла роста, который определяет геометрию капли расплава кремний-медь на вершине кристалла. Данный тепловой поток в процессе роста кристалла всегда сопровождается выделением тепла. Тепловой поток, сопровождающий процесс конденсации-травления меди на поверхности расплава на вершине НК, сопровождается выделением теплоты при конденсации или поглощением теплоты в результате протекания

обратного процесса травления меди с поверхности расплава. Данный тепловой поток может сопровождаться выделением или поглощением тепла из системы кристалл – подложка. Повышение температуры системы кристалл – подложка из отрицательной области возрастающего участка кривой 2, 3 (см. рис. 3, б) сопровождается увеличением радиуса НК. Переход кривой через ноль, при росте температуры вследствие разогрева системы кристалл – подложка, приводит к смене направления потока травления и к уменьшению результирующего теплового потока. Этот процесс сопровождается уменьшением объема капли расплава на вершине НК и, соответственно, уменьшением его радиуса, что также снижает тепловой поток в кристалл. Достигнув максимальной температуры, система кристалл – подложка начинает остывать, и при обратном переходе через ноль (см. рис. 3, б) возрастающий участок кривой 2, 3) достигает минимального радиуса. После перехода через ноль в отрицательной области потока $J_{тр}$ (см. рис. 3, б) возрастающий участок кривой 2, 3) поток меди в расплав растет с понижением температуры, а радиус НК при этом увеличивается, что приводит к росту теплового потока в подложку и росту температуры системы кристалл – подложка. Наличие тепловой инерции системы НК – подложка (толщина подложки на два порядка больше диаметра кристалла) приводит к возникновению автоколебательного процесса и развитию радиальной периодической неустойчивости у нитевидного кристалла.

Приращение объема $dV_p = \omega_k R^2 dR$ капли расплава на вершине кристалла за счет потока меди, уходящего (приходящего) в расплав, с учетом соотношения, связывающего радиус сферической поверхности капли расплава R с радиусом НК $R_{НК}$ [7]: $R = \frac{R_{НК}}{\sqrt{2\alpha}}$, имеет вид

$$dV_p = \omega_k \frac{R_{НК}^2}{2\alpha} dR, \quad (7)$$

где ω_k – телесный угол части сферической поверхности, ограничивающей каплю расплава на вершине НК; $R_{НК}$ – радиус нитевидного кристалла, $\alpha = 1 + \cos\theta_k$; θ_k – контактный угол капли расплава на вершине НК (угол между касательной к поверхности жидкой фазы, проведенной из тройной точки, и плоскостью фронта кристаллизации НК (см. рис. 2)).

Если θ_k – контактный угол капли расплава на вершине НК, то $\theta_k = \theta_c + \gamma$, а $\operatorname{tg} \gamma = dx/dR$ – конусность НК; θ_c – угол смачивания или угол роста (см. рис. 2).

Учитывая соотношение между плоским и телесным углом у вершины кругового конуса $\frac{\omega_k}{2} = \theta_k$, запишем выражение (7) в виде

$$dV_k = \frac{\theta_k}{\left[1 + \cos(\theta_c + \gamma)\right]} R_{НК}^2 dR. \quad (8)$$

Найдем приращение объема капли сплава на вершине НК за счет потока $J_{тр}$ (5):

$$\begin{aligned} dV_k = & \Omega_c \frac{\theta_k}{\left[1 + \cos(\theta_c + \gamma)\right]} R_{НК}^2 \frac{1}{(k_B T)^2} \times \\ & \times \left[\Delta R P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{ac} + \Delta H}{k_B T}\right) + \right. \\ & + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sC} P_{0HC} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_c \alpha_{жт}}{R_{жНК} k_B T}\right) - \\ & \left. - \Delta R P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{k_B T}\right) \right] dt. \quad (9) \end{aligned}$$

Учитывая равенство левых частей выражений (8) и (9), найдем приращение радиуса НК за время dt :

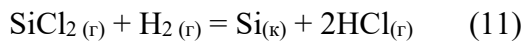
$$dR = \Omega_C \frac{1}{(k_B T)^2} \times$$

$$\times \left[\Delta R P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{aC} + \Delta H}{k_B T}\right) + \right.$$

$$\left. + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sC} P_{0nC} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_C \alpha_{жТ}}{R_{жНК} k_B T}\right) - \right.$$

$$\left. - \Delta R P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{aC}}{k_B T}\right) \right] dt. \quad (10)$$

Будем считать, что в соответствии с результатами, приведенными в работе [7], выделение кремния на поверхности расплава кремний-медь происходит в результате протекания гетерогенной реакции



Как показано в работе [7], скорость роста НК в стационарном кинетическом режиме, когда скоростью диффузионных процессов можно пренебречь, с учетом размерного эффекта имеет вид

$$V_{\text{НК}} = \frac{dx}{dt} = \frac{2\Omega_S}{1 + \cos(\theta_C + \gamma)} R_{\text{НК}}^2 \frac{1}{(k_B T)^2} \times$$

$$\times \left[\Delta R P_{03S}^2 k_{02S} \exp\left(-\frac{E_{aS} + \Delta H_S}{k_B T}\right) + \right.$$

$$\left. + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sS} P_{0nS} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_S \alpha_{жТ}}{R_{жНК} k_B T}\right) - \right.$$

$$\left. - \Delta R P_{01S} P_{02S} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{aS}}{k_B T}\right) \right], \quad (12)$$

где Ω_S – объем атома кремния; P_{01S} , P_{02S} , P_{03S} – парциальные давления компонентов газовой фазы H_2 , SiCl_2 , HCl соответственно; k_{01S} – предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса; E_{aS} – энергия активации химической реакции (11); ΔH_S – энтальпия реакции выделения кремния (11); C_{sS} – мольная доля атомов кремния в капле расплава на вершине НК; P_{0nS} – давление насыщенного пара атомов кремния над плоской поверхностью расплава; m – масса атома кремния.

С учетом выражений (10) и (12) найдем тангенс угла наклона касательной к поверхности НК в тройной точке (см. рис. 2):

$$\frac{dx}{dR} = \frac{\Omega_{\text{Si}}}{\Omega_{\text{Cu}}} \frac{1}{1 + \cos(\theta_C + \gamma)} R_{\text{НК}}^2 \frac{j_{\text{Si}}}{j_{\text{Cu}}}, \quad (13)$$

где J_{Si} – плотность ростового потока кремния через межфазную границу газ – расплав на вершине НК (выражение (12) в квадратных скобках); J_{Cu} – плотность потока травления (конденсации) меди через межфазную границу газ – расплав на вершине НК (выражение (10) в квадратных скобках).

Считая, что НК растет на подложке объемом $V_{\text{п}}$ с площадью поверхности $S_{\text{п}}$, найдем зависимость температуры кристалла от теплового потока, создаваемого в процессе роста, рассмотрев тепловой баланс в соответствии со схемой, представленной на рисунке 4. Из-за малости размеров НК и небольших размеров подложки допустим, что температура системы кристалл – подложка одинакова во всех точках системы.

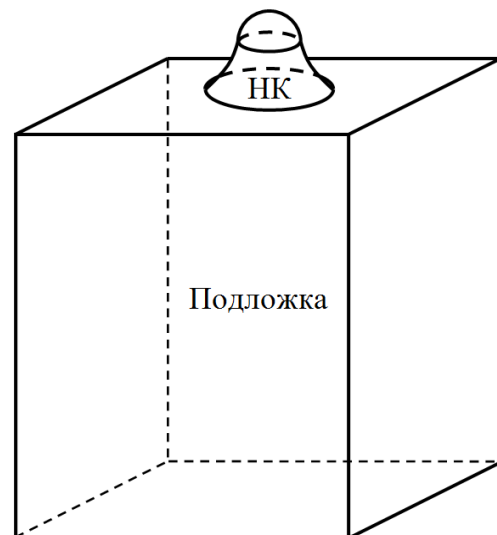


Рис. 4. Схема системы НК – подложка

Fig. 4. Diagram of the NK system – substrate

Объем НК $dV_{\text{НК}} = \pi R_{\text{НК}}^2 dx$, выросший за время dt , с учетом выражения (12) (считаем поперечное сечение кристалла круглым) запишем в виде

$$dV_{\text{НК}} = \pi R_{\text{НК}}^4 \frac{2\Omega_{\text{S}}}{1 + \cos(\theta_{\text{C}} + \gamma)} \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^2} \times \\ \times \left[\Delta R P_{03\text{S}}^2 k_{02\text{S}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}} + \Delta H_{\text{S}}}{k_{\text{B}}T}\right) + \right. \\ \left. + (k_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}} C_{\text{SS}} P_{0\text{HS}} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_{\text{S}}\alpha_{\text{жТ}}}{R_{\text{жНК}} k_{\text{B}}T}\right) - \right. \\ \left. - \Delta R P_{01\text{S}} P_{02\text{S}} k_{01\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right] dt. \quad (14)$$

Тепловой поток, выделяющийся в результате формирования объема НК $dV_{\text{НК}}$ с массой $dm = \rho dV_{\text{НК}}$ (ρ – плотность НК) и приходящий в объем системы кристалл – подложка $V_{\text{п}}$, имеет вид

$$\frac{dQ_{\text{BS}}}{dt} = J_{Q_{\text{BS}}} = \\ = \lambda_{\text{ЖКС}} \rho_{\text{S}} R_{\text{НК}}^4 \frac{2\Omega_{\text{S}}}{1 + \cos(\theta_{\text{C}} + \gamma)} \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^2} \times \\ \times \left[\Delta R P_{03\text{S}}^2 k_{02\text{S}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}} + \Delta H_{\text{S}}}{k_{\text{B}}T}\right) + \right. \\ \left. + (k_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}} C_{\text{SS}} P_{0\text{HS}} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_{\text{S}}\alpha_{\text{жТ}}}{R_{\text{жНК}} k_{\text{B}}T}\right) - \right. \\ \left. - \Delta R P_{01\text{S}} P_{02\text{S}} k_{01\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right], \quad (15)$$

где $\lambda_{\text{ЖКС}}$ – удельная теплота плавления и испарения кремния; ρ_{S} – плотность кремния.

Тепловой поток, выделяющийся в результате изменения объема капли расплава на вершине НК (9) за счет потока меди в расплав $J_{\text{тр}}$ (5), имеет вид

$$\frac{dQ_{\text{BC}}}{dt} = J_{Q_{\text{BC}}} = \\ = \lambda_{\text{ЖС}} \rho_{\text{C}} \frac{\Omega_{\text{C}} \theta_{\text{K}} R_{\text{НК}}^2}{\left[(1 + \cos(\theta_{\text{C}} + \gamma)) \right]} \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^2} \times \\ \times \left[\Delta R P_{03\text{C}}^2 k_{02\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aC}} + \Delta H}{k_{\text{B}}T}\right) + \right. \\ \left. + (k_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}} C_{\text{SC}} P_{0\text{HC}} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_{\text{C}}\alpha_{\text{жТ}}}{R_{\text{жНК}} k_{\text{B}}T}\right) - \right. \\ \left. - \Delta R P_{01\text{C}} P_{02\text{C}} k_{01\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aC}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right], \quad (16)$$

где $\lambda_{\text{ЖС}}$ – удельная теплота и испарение меди; ρ_{C} – плотность кремния.

Результирующее количество теплоты, приходящее в систему кристалл – подложка, запишем в виде

$$dQ_{\text{BS}} + dQ_{\text{BC}} = (J_{Q_{\text{BS}}} + J_{Q_{\text{BC}}}) dt. \quad (17)$$

Количество теплоты, уходящее с поверхности системы кристалл – подложка с площадью поверхности S в газовую фазу за время dt , имеет вид

$$dQ_{\text{y}} = S \alpha T dt, \quad (18)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; T – температура системы кристалл – подложка.

Количество теплоты, которое идет на нагрев системы кристалл – подложка, имеет вид

$$dQ_{\text{HK}} = c m dT, \quad (19)$$

где c – удельная теплоемкость кремния; m – масса системы кристалл – подложка. Уравнение стационарного теплового баланса запишем в виде

$$(J_{Q_{\text{BS}}} + J_{Q_{\text{BC}}}) dt - S \alpha T dt = c m dT. \quad (20)$$

После преобразования уравнение (20) примет вид

$$\frac{dT}{dt} + \frac{\alpha S}{cm} T = \frac{J_{Q_{\text{BS}}} + J_{Q_{\text{BC}}}}{cm}. \quad (21)$$

Решение уравнения (21), с учетом того, что в момент времени $t = 0$ температура системы кристалл – подложка $T = T_0$, имеет вид

$$T = \left(T_0 - \frac{J_{QBS} + J_{QBC}}{\alpha S} \right) \exp \left(-\frac{\alpha S}{cm} t \right) + \frac{J_{QBS} + J_{QBC}}{\alpha S}. \quad (22)$$

Уравнения (5), (13), (22) образуют систему, решение которой позволяет описать форму нитевидного кристалла. Численная оценка формы НК, представленная на рисунке 5, показала наличие периодического изменения его диаметра со временем в виде колебательного процесса.

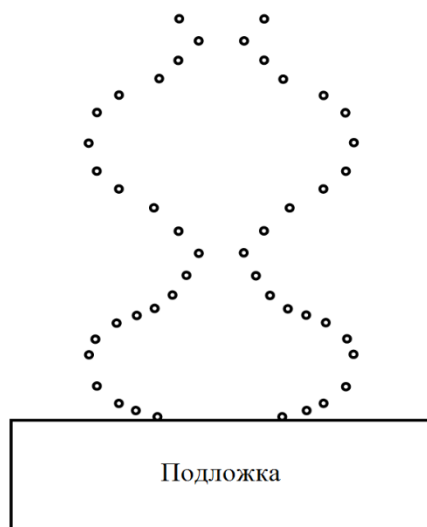


Рис. 5. Численная оценка формы нитевидного кристалла (точки соответствуют расчетным значениям радиуса НК)

Fig. 5. Numerical evaluation of the shape of a filamentous crystal (the dots correspond to the calculated values of the NC radius)

Развитие радиальной периодической неустойчивости рассмотрено для одиночного кристалла находящегося на подложке небольшого размера (см. рис. 4). Для НК, растущих на большой подложке с достаточно высокой плотностью расположения на ней (см. рис. 1, а), проблема развития радиальной периодической неустойчивости становится более сложной, тем не менее и в этом случае, по-видимому, работает тот же механизм, что и для одиночных кристаллов, рассмотренный в данной статье.

Выводы

Аналитическая запись потока травления (конденсации) атомов меди с поверхности межфазной границы газ – расплав

на вершине нитевидного кристалла при условии его равенства нулю и наличия компонента CuCl_2 в газовой фазе с постоянной концентрацией позволила определить интервал температуры, в пределах которого нитевидный кристалл растет в виде нити постоянного диаметра. При сохранении постоянства технологических параметров процесса роста диаметр кристалла не меняется.

Поток травления (конденсации) атомов меди с межфазной границы газ – расплав на вершине нитевидного кристалла в зависимости от температуры для заданного радиуса кристалла при наличии компонента CuCl_2 в газовой фазе с постоянной концентрацией становится отрицательным при определенной температуре,

при этом атомы меди приходят в расплав на вершине кристалла, увеличивая объем расплава и, соответственно, радиус НК. Если концентрация компонента CuCl_2 в газовой фазе увеличивается, то температурная область потока конденсации атомов меди расширяется с соответствующим ростом его интенсивности.

Рассмотрен процесс разогрева системы кристалл – подложка при условии, что температура системы одинакова во всех ее точках из-за малости размеров НК и небольших размеров подложки.

Радиальная периодическая неустойчивость развивается на возрастающем участке кривой зависимости потока травления меди с поверхности расплава от температуры при смене потока конденсации атомов меди к потоку травления в результате роста температуры системы кристалл – подложка. На этом растущем участке в результате увеличения температуры системы кристалл – подложка, за счет теплоты фазовых переходов, сопровождающих кристаллизацию, происходит

уменьшение потока атомов меди и кремния, приходящих в расплав. При дальнейшем повышении температуры конденсация атомов меди сменяется травлением, что уменьшает объем капли расплава и, соответственно, радиуса кристалла. При повышении температуры уменьшается кристаллизационный поток атомов кремния, что приводит к уменьшению теплового потока в систему кристалл – подложка и снижению ее температуры с возвращением в исходное состояние. Процесс замыкается, что приводит к развитию колебаний. Необходимое условие развития колебательного процесса – наличие тепловой инерции системы кристалл – подложка.

Определена система уравнений, описывающих развитие радиальной периодической неустойчивости. Сделана численная оценка, которая подтвердила возможность развития радиальной периодической неустойчивости нитевидных кристаллов.

Список литературы

1. Антипов С.А., Дрожжин А.И., Рощупкин А.М. Релаксационные явления в нитевидных кристаллах полупроводников. Воронеж: ВГУ, 1987. 192 с.
2. Дрожжин А.И. Преобразователи на нитевых кристаллах P-Si <111> / Воронеж. политехн. ин-т. Воронеж, 1984. Деп. в ВИНТИ. 29.06.1984. 241 с. № 6606-84.
3. Вагнер Р. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы / под ред. А.Т. Туманова. М.: Мир, 1973. 464 с.
4. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
5. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Рост нитевидных кристаллов. Воронеж: ВГУ, 2003. 620 с.
6. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Кинетика самопроизвольного формирования структуры ядро-оболочка в нитевидных нанокристаллах (In,Ga)As // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, № 12. С. 1585–1628.
7. Козенков О.Д., Жукалин Д.А., Бакланов И.О. Модель роста нитевидных кристаллов, контролируемого гетерогенной химической реакцией, с учетом размерного эффекта // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21, №4. С. 579-589.
8. Козенков О.Д., Сычев И.В., Журавлева Е.В. Модель роста нитевидного кристалла при физическом осаждении из пара // Вестник Воронежского института МВД России. 2019. № 2. С. 101-112.

9. Козенков О.Д., Сычев И.В., Журавлева Е.В. Экспериментальное подтверждение модели роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией // Вестник Воронежского института ФСИН России. 2021. № 2. С. 44-51.
10. Козенков О.Д., Козьяков А.Б., Щетинин А.А. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава газовой фазы при больших концентрациях тетрахлорида кремния // Известия вузов. Физика. 1986. Т. 29, № 9. С. 115-117.
11. Даринский Б.М., Козенков О.Д., Щетинин А.А. О зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от их диаметра // Известия вузов. Физика. 1986. Т. 32, № 12. С. 18-22.
12. Козенков О.Д., Щетинин А.А., Косырева Л.Г. Формирование фронта кристаллизации нитевидного кристалла // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. Т. 7, № 4. С. 31-35.
13. Козенков О.Д., Болдырева Я.А., Санников В.Г. Температурная зависимость скорости роста нитевидного кристалла кремния, контролируемого гетерогенной химической реакцией // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2023. № 4. С. 30-42.
14. Козенков О.Д., Горбунов В.В., Косырева Л.Г. Оценка температуры на вершине конусного нитевидного кристалла в точке перехода к цилиндрическому росту // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13, № 4. С. 125-130.
15. Козенков О.Д., Бакланов И.О., Сычев И.В. Модель теплового баланса нитевидного кристалла, растущего на толстой подложке // Вестник Воронежского института МВД России. 2021. № 4. С. 34-42.
16. Козенков О.Д., Болдырева Я.А., Санников В.Г. Модель роста, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, наноразмерных нитевидных кристаллов кремния, при высокой плотности их расположения на подложке // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2023. № 3. С. 5-17.
17. Козенков О.Д., Сычев И.В., Бакланов И.О. Модель роста, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, нитевидных кристаллов кремния при высокой плотности их расположения на подложке // Вестник Воронежского института МВД России. 2024. № 1. С. 60-67.
18. Козенков О.Д. Конусность нитевидного кристалла, обусловленная гетерогенной химической реакцией // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 3. С. 279-284.
19. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: КноРус, 2016. 746 с.
20. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997. 527 с.
21. Некрасов В.Б. Основы общей химии. М.: Химия, 1993. 255 с.
22. Никольский Б.П. Справочник химика. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1971. 600 с.
23. Козенков О.Д., Косырева Л.Г. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава газовой фазы // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 11. С. 1255–1259.

References

1. Antipov S.A., Drozhzhin A.I., Roshhupkin A.M. Relaxation phenomena in filamentous semiconductor crystals. Voronezh: VGU; 1987. 192 p. (In Russ.)
2. Drozhzhin A.I. P-Si <111> filament crystal transducers. Voronezh: Voronezh. Politekhn. in-t; 1984. Dep. v VINITI 29.06.84. 241 p. No 6606-84. (In Russ.)
3. Vagner R. Single crystal fibers and materials reinforced with them. Moscow: Mir; 1973. 464 p. (In Russ.)

4. Givargizov E.I. Growth of filamentous and lamellar crystals from steam. Moscow: Nauka; 1977. 304 p. (In Russ.)
5. Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A. Growth of filamentous crystals. Voronezh: VGU; 2003. 620 p. (In Russ.)
6. Dubrovskii V.G., Tsyrlin G.E., Ustinov V.M. Kinetics of spontaneous formation of the core-shell structure in filamentous nanocrystals (In,Ga)As. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and technology of semiconductors*. 2009;43(12):1585-1628. (In Russ.)
7. Kozenkov O.D., Zhukalin D.A., Baklanov I.O. A model of the growth of filamentous crystals controlled by a heterogeneous chemical reaction, taking into account the dimensional effect. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy = Condensed media and interphase boundaries*. 2019;21(4):579-589. (In Russ.)
8. Kozenkov O.D., Sychev I.V., Zhuravleva E.V. A model of the growth of a filamentous crystal during physical vapor deposition. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii = Proceedigs of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2019;(2):101-112. (In Russ.)
9. Kozenkov O.D., Sychev I.V., Baklanov I.O. Experimental confirmation of the growth model of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction. *Vestnik Voronezhskogo instituta FSIN Rossii = Proceedings of Voronezh Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia*. 2021;(2):44-51. (In Russ.)
10. Kozenkov O.D., Kozyakov A.B., Shchetinin A.A. Dependence of the growth rate of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction on the composition of the gas phase at high concentrations of silicon tetrachloride. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 1986;29(9):115-117. (In Russ.)
11. Darinskii B.M., Kozenkov O.D., Shchetinin A.A. On the dependence of the growth rate of filamentous crystals on their diameter. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 1986; 32(12):18-22. (In Russ.)
12. Kozenkov O.D., Shchetinin A.A., Kosyreva L.G. Formation of the crystallization front of a filamentous crystal. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Voronezh State Technical University*. 2011;7(4):31-35. (In Russ.)
13. Kozenkov O.D., Boldyreva Ya.A., Sannikov V.G. Temperature dependence of the growth rate of a filamentous silicon crystal controlled by a heterogeneous chemical reaction. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematika = Bulletin of the Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*. 2023;(4):30-42. (In Russ.)
14. Kozenkov O.D., Gorbunov V.V., Kosyreva L.G., Zhilyakov D.G. Estimation of the temperature at the tip of a conical filamentous crystal at the transition point to cylindrical growth. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Voronezh State University*. 2017;13(4):125-130. (In Russ.)
15. Kozenkov O.D., Baklanov I.O., Sychev I.V. A model of the thermal balance of a filamentous crystal growing on a thick substrate. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii = Proceedigs of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2021;(4):34-42. (In Russ.)
16. Kozenkov O.D., Boldyreva Ya.A., Sannikov V.G. A model of growth limited by a heterogeneous chemical reaction of nanoscale filamentous silicon crystals at a high density of their location on a substrate. *Vestnik Voronezhskogo University. Seriya: Fizika. Matematika = Bulletin of the Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics* 2023;(3):5-17. (In Russ.)
17. Kozenkov O.D., Baklanov I.O., Sychev I.V. A model of the growth, limited by a heterogeneous chemical reaction, of filamentous silicon crystals at a high density of their location on a substrate. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii = Proceedigs of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2024;(1):60-67. (In Russ.)

18. Kozenkov O.D. Taper of a filamentous crystal caused by a heterogeneous chemical reaction. *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. 2016;52(3):279-284. (In Russ.)
19. Glinka N.L. General chemistry. Moscow: KnoRus; 2016. 746 p. (In Russ.)
20. Ugai Ya.A. General and inorganic chemistry. Moscow: Vysshaya skola; 1997. 527 p. (In Russ.)
21. Nekrasov V.B. Fundamentals of general chemistry. Moscow: Khimiya; 1993. 255 p. (In Russ.)
22. Nikolsky B.P. Chemist's Handbook. Leningrad: Chemistry, Leningr. otd-nie; 1971. 600 p. (In Russ.)
23. Kozenkov O.D., Kosyreva L.G. Dependence of the growth rate of a whisker crystal limited by a heterogeneous chemical reaction on the composition of the gas phase. *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. 2015;51(11):1255-1259. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

Козенков Олег Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: kozenkov_w@mail.ru

Oleg D. Kozenkov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, Air Force Military Training and Science Center "Air Force Academy them. Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin", Voronezh, Russian Federation, e-mail: kozenkov_w@mail.ru

Игнатенко Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru

Nikolay M. Ignatenko, 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: inmkstu@bk.ru

Санников Владимир Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: v_sannikov@mail.ru

Vladimir G. Sannikov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: v_sannikov@mail.ru

Болдырева Яна Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: yana_alex9@mail.ru

Yana A. Boldyreva, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, Air Force Military Training and Science Center "Air Force Academy them. Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin", Voronezh, Russian Federation, e-mail: yana_alex9@mail.ru

Сычев Игорь Валерьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и радиоэлектроники, Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: mail.r.1964@mail.ru

Igor V. Sychev, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics and Radio Electronics, Voronezh Institute of the Ministry of the Interior of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation, e-mail: mail.r.1964@mail.ru

Лукин Анатолий Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры социально-гуманитарных, естественно-научных и общепрофессиональных дисциплин, филиал Ростовского государственного университета путей сообщения, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: ollukin@mail.ru

Anatoly A. Lukin, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department Social and Humanitarian, Natural Science and General Professional Disciplines, Branch of Rostov State University of Railways, Voronezh, Russian Federation, e-mail: ollukin@mail.ru

УДК 538.9

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-142-155>

Исследование технологии изготовления микрофлюидных чипов методом «мягкой» литографии

К.А. Матарыкин¹✉, Е.А. Соколов¹, Д.А. Калюжная¹, П.А. Ряполов¹

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

✉ e-mail: icedo132@gmail.com

Резюме

Цель. Исследовать особенности технологии производства микрофлюидных чипов методом «мягкой» литографии, включая этапы: проектирования структуры каналов; изготовления форм различными методами на подложках из стекла, фольгированного текстолита и кремния; подбора необходимого полимера, режимов его полимеризации, обработки формы антиадгезивом, заливки компаундом, и последующего отделения, «активации» и последующего склеивания полученной заготовки с подготовленным стеклом.

Методы. Проведение экспериментов по фотолитографии осуществлялось при использовании монохроматического источника светового излучения Anycubic Wash and Cure 2.0 на подложках фольгированного текстолита, предметного стекла и кремниевых пластин. Изготовление опалубки для конструктов было реализовано на принтере FDM – FlyingBear Ghost 5. В качестве полимерной основы использовался полидиметилсилоксан марок Силагерм 2104 и 2106. Для процесса склеивания применялась плазменная установка низкого давления Diener PICO с воздушной средой.

Результаты. Исследованы аспекты технологии изготовления микрофлюидных чипов методом «мягкой» литографии, рассмотрено влияние времени экспонирования, способа укрывания шаблоном для переноса, а также материала подложки. Проведены эксперименты с различными режимами полимеризации ПДМС, различными вариантами конструктов, исследованы их механические свойства. Изучено влияние давления газов в вакуумной камере при плазменной активации поверхности полимерной реплики на качество формирования структуры в микрофлюидном чипе.

Вывод. Результатом экспериментов стало определение кремниевой подложки как наилучшего материала мастер-формы для мягкой литографии. Определены параметры для упрощенного, удешевлённого и безопасного плазменного склеивания реплики из ПДМС и стекла. Полученные результаты могут быть применены как протоколы изготовления микрофлюидных устройств силами малых исследовательских лабораторий.

Ключевые слова: микрофлюидика; полимеризация; лаборатория; микрофлюидный чип; мягкая литография.

Финансирование: Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213).

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

Для цитирования: Исследование технологии изготовления микрофлюидных чипов методом «мягкой» литографии / К.А. Матарыкин, Е.А. Соколов, Д.А. Калюжная, П.А. Ряполов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 142–155. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-142-155>.

Поступила в редакцию 21.08.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Research into the technology of manufacturing microfluidic chips using soft lithography

Konstantin A. Matarykin^{1✉}, Evgeniy A. Sokolov¹, Daria A. Kalyuzhnaya¹,
Petr A. Ryapolov¹

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

✉ e-mail: icego132@gmail.com

Abstract

Purpose. To explore the specifics of microfluidic chip manufacturing technology using soft lithography, including the following stages: channel structure design; mold fabrication using various methods on glass, foil-clad PCB, and silicon substrates; selection of the required polymer, polymerization modes, mold treatment with a release agent, compound filling and subsequent separation, activation, and subsequent bonding of the resulting chip to the prepared glass.

Methods. Photolithography experiments were conducted using a monochromatic Anycubic Wash and Cure 2.0 light source on foil-clad PCB substrates, glass slides, and silicon wafers. Formwork for the constructs was fabricated using a FlyingBear Ghost 5 FDM printer. Silagerm 2104 and 2106 were used as PDMS. A Diener PICO low-pressure plasma system with an air environment was used for the bonding process.

Results. Photolithography studies were conducted to determine the exposure time, the method of covering the transfer template, and the substrate material. Experiments were conducted to create constructs and their viability. The effect of gas pressure in a vacuum chamber during plasma activation of the polymer replica surface was studied.

Conclusion. The experiments identified a silicon substrate as the best master mold material for soft lithography. Parameters for simplified, cost-effective, and safe plasma bonding of PDMS and glass replicas were determined. The results can be applied as protocols for the fabrication of microfluidic devices by small research laboratories.

Keywords: microfluidics; polymerization; laboratory; microfluidic chip; soft lithography.

Funding: The work was carried out within the framework of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority-2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

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

For citation: Matarykin K.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A., Ryapolov P.A. Research into the technology of manufacturing microfluidic chips using soft lithography. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):142–155. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-142-155>.

Received 21.08.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

В современных условиях развития науки и технологий микрофлюидные системы занимают особое место среди инновационных решений в области физики, аналитической химии, биологии и медицины. Такие преимущества, как низкое энергопотребление, экономичное расходование реагентов, компактные размеры устройств и возможность быстрого проведения анализов [1], делают их незаменимыми инструментами в исследователь-

ских лабораториях. Особое внимание уделяется совершенствованию методов изготовления микрофлюидных устройств в условиях ограниченных ресурсов исследовательских лабораторий [2]. Микрофлюидика представляет собой междисциплинарную науку, изучающую закономерности поведения жидкостей и газов, движущихся по узким каналам внутри герметичных миниатюрных устройств – микрочипов [3]. Данная технология позволяет работать с микроскопическими объемами

жидкостей, отдельными живыми клетками и наночастицами, обеспечивая высокую точность и воспроизводимость результатов [4]. Ключевым направлением исследований становится поиск альтернативных подходов к созданию мастер-форм, позволяющих существенно снизить затраты на производство и отказаться от использования дорогостоящего оборудования и чистых помещений [5].

Основным методом производства мастер-форм является мягкая литография (soft lithography), представленная группой исследователей под руководством Джорджа Вайтсайда в 1997 г. [6], которая стала революционным методом создания микроструктур. Технология базируется на использовании эластичных полимерных реплик, чаще всего изготовленных из полидиметилсилоксана (ПДМС), которые формируются с помощью жестких мастер-форм [7]. Метод нашел широкое применение при оперативном изготовлении прототипов микрофлюидных чипов для проведения исследований в различных областях [8]. При этом топология микрофлюидных чипов разрабатывается индивидуально под конкретные задачи исследования и включает сложную систему взаимосвязанных элементов: каналов, реакционных камер, клапанов, мембраны и функциональных микроструктур [9].

Традиционные методы создания мастер-форм, основанные на фотолитографии, несмотря на высокую точность, имеют существенные ограничения, в первую очередь высокую стоимость оборудования, необходимость работы в чистых помещениях [10]. Однако в настоящее время появился ряд работ, описывающих альтернативные методы производства мастер-форм без использования дорогостоящего оборудования [11]. Одним из популярных альтернативных методов

является 3D-печать микрофлюидных изделий [12].

Несмотря на большое количество работ, посвящённых данной тематике, они имеют ряд существенных недостатков: во-первых, в них используются оборудование и реактивы, не доступные или труднодоступные в современных условиях, во-вторых, описанные в них подходы не всегда приводят к положительным результатам в виде работающих чипов. Так что *целью данной работы* является экспериментальный обзор сложностей и технологических нюансов, возникающий при изготовлении микрофлюидных чипов методом «мягкой» литографии.

Материалы и методы

Изготовление мастер-форм для мягкой литографии проводилось с помощью фотолитографии. В качестве источника излучения использовалась полимеризационная камера Wash and Cure 2.0 от компании Anycubic с длиной волны 405 нм. Установка обладает поворотной платформой с рабочей плоскостью 115×115 мм, защитным кожухом от внешнего ультрафиолета. Несмотря на повсеместное применение негативных жидких фоторезистов типа SU-8 (недоступен на территории РФ) или отечественного аналога фн-11с-фд ключевой недостаток для исследовательских лабораторий – токсичность. Этим обоснован выбор в пользу плёночных версий. В качестве чувствительного слоя был применен негативный сухой плёночный фоторезист ALPHO LIP640F от компании Eternal Materials Co с толщиной фотослоя в 40 мкм, чувствительный к излучению с длиной волны в диапазоне 365–405 нм. В качестве подложек применены: предметные стёкла 75×25×1,1 мм от компании Arxlab, а также фольгированный стеклотекстолит, подверженный шлифованию зернистостью P2000 (фракция 5–7 мкм).

Поверхности подложек были очищены и обезжирены в среде изопропилового спирта от компании ООО АО «Реахим».

Перед экспонированием происходило нанесение фоторезиста на поверхность подложек. Слой полиэтилентерефталата отсоединялся и плёнка наносилась на очищенную плоскость без допущения складок и воздушных пузырей. После этого паяльным феном при температуре 90–120°C удалялись растворители и повышалась адгезия с подложкой. Совмещая негативную маску для фотолитографии (разрешением 50800Dpi) и подготовленную подложку, проходило экспонирование [13]. После завершения засвечивания с поверхности фоторезиста удалялась полиолефинная пленка, а после проводилось растворение неотвержденного полимера в ёмкости с раствором 2–5% Na₂CO₃.

Для процессов формирования реплик из полидиметилсилоксана применялась опалубка из PETG пластика в дополнение к мастер-формам. Её изготовление было выполнено с помощью 3D-принтера типа

FDM – Ghost 5 от компании FlyingBear. В качестве антиадгезивного / разделительного слоя был применен ВС-М от компании ООО «Пента Юниор». Его равномерное нанесение осуществлялось распылением на расстоянии по всей рабочей поверхности. В качестве материалов полимерной реплики микрофлюидного чипа использовался Силагерм 2104 и Силагерм 2106 – это прозрачные двухкомпонентные силиконовые компаунды. Их полимеризация происходит в течение 24 часов после смешивания частей при температуре не ниже 23°C. Для ускоренного процесса полимеризации применялось вакуумирование мембранным насосом Chemker 411 от компании Rocker Scientific в эксикаторе на протяжении 2-3 мин для удаления пузырей газов с последующим термическим отверждением в сушильном шкафу If 25/350 vs2 компании АО «ЛЮИП» при температуре 70°C в течение 1,5–2 часов [14]. Таблица 1 содержит основную информацию по свойствам применяемых полимеров.

Таблица 1. Технические характеристики Силагерм 2104 и 2106

Table 1. Technical characteristics of Silagerm 2104 and 2106

Техническая характеристика Technical specifications	Силагерм 2104 Silagerm 2104	Силагерм 2106 Silagerm 2106
Вязкость по вязкозиметру ВЗ-1 (сопло 5,4 мм), с Viscosity according to the VZ-1 viscosity meter (5.4 mm nozzle), s	241–600	90–150
Прочность связи компаунда с металлом по подслою при отслаивании, кгс/см Bond strength of the compound to the metal in the sub-layer upon peeling, kgf/cm	0,3	0,3
Относительное удлинение при разрыве, % Relative elongation at break, %	80	110
Условная прочность при растяжении, МПа Conventional tensile strength, MPa	0,25	0,25
Отношение мономера к отвердителю Monomer to hardener ratio	100 к 4	100 к 5

На этапе склеивания реплик ПДМС с предметным стеклом была использована обработка плазменной установкой низкого давления PICO от компании Diener Electronic. В условиях низкого вакуума воздушной среды предварительно подготовленные поверхности стеклянных подложек последовательно очищались от неорганических и органических загрязнений хромовой смесью ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$).

Разделяя на пункты создание микрофлюидного чипа, можно выделить 7 характерных этапов:

1) создание мастер-формы различными методами (фотолитография на стекле, меди; использование протравленных структур на фольгированном стеклотекстолите; 3D-печать на фотополимерном принтере);

2) подбор и нанесение антиадгезива на поверхность формы;

3) подбор необходимого полимера, режимов полимеризации;

4) заливка PDMS в мастер-форму и последующее отделение от шаблона, прорезание отверстий для каналов;

5) «активация» полученной реплики с очищенным (обезжиренным) предметным стеклом методом коронного разряда или кислородной плазмой (воздушной) в среде низкого вакуума;

6) «склеивание» активированных частей чипа;

7) установка креплений для капилляров.

Результаты и их обсуждение

В ходе подбора времени экспонирования на фольгированный текстолит был выявлен оптимальный режим 25 с. Полученные результаты по отверждению приведены в таблице 2. При проведении процесса соблюдалась слабая освещённость помещения, при этом использовался только монохроматический источник, не вызывающий активации процесса полимеризации фоторезиста.

Таблица 2. Определение времени экспонирования

Table 2. Determination of exposure time

Время экспонирования, с Exposure time, s	Реакция Reaction
5	Бледный неконтрастный полимеризованный участок, растворился на 100%
15	Контрастный полимеризованный участок, растворился на 70%
25	Контрастный полимеризованный участок, сохранил геометрию
35	Контрастный полимеризованный участок, проявилась область паразитного засвечивания (увеличенная геометрия)
45	Контрастный полимеризованный участок, не до конца растворимый не полимеризованный сектор

На рисунке 1, а продемонстрирована негативная маска для фотолитографии, используемая в процессе получения микрофлюидных чипов. Из представленного шаблона использовалась топология Т-образного чипа (рис. 1, б), что применимо

для генерации капель. Во время засветки и полимеризации фоторезиста исследованы режимы: в первом случае маска свободно располагалась над поверхностью подложки, в другом случае процесс протекал

под воздействием внешнего пресса, представляющего собой пластину оргстекла, размещенного поверх маски. Было установлено, что за счёт пресса контроль при-

легания лучше и минимально влияние паразитной засветки. В дальнейшем применялся этот режим.

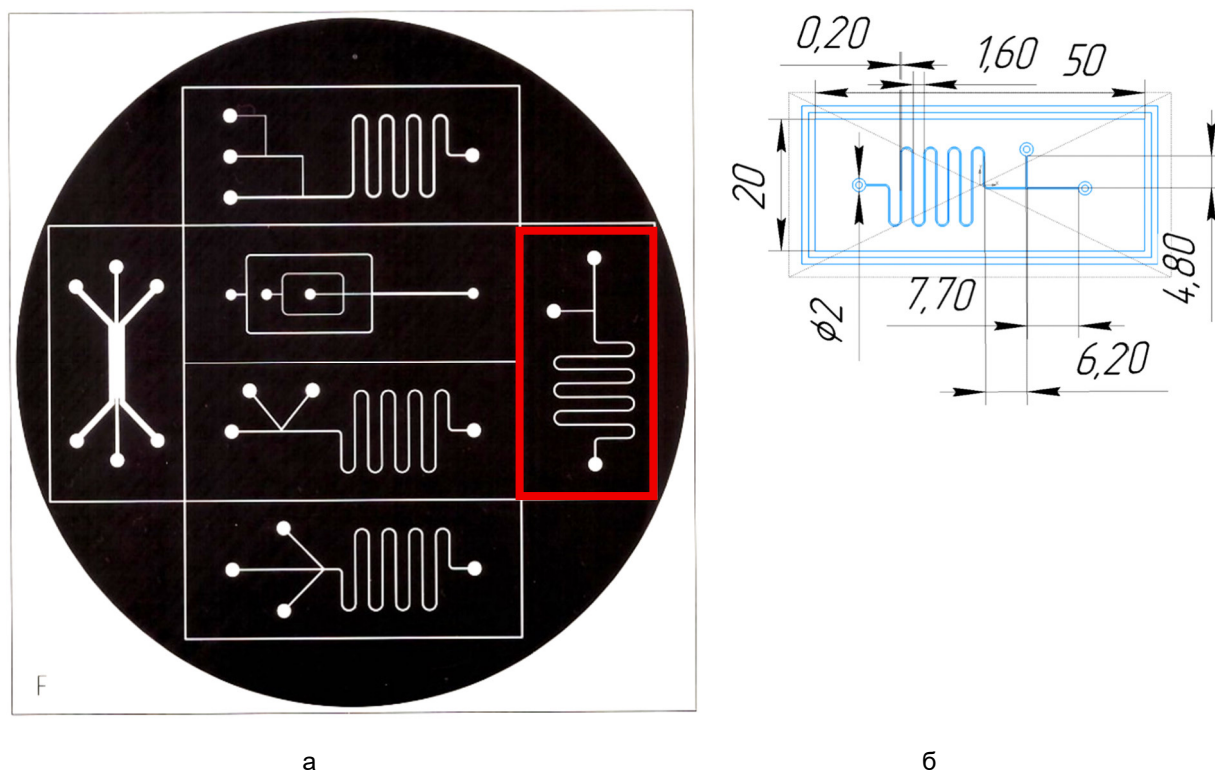


Рис. 1. Используемый шаблон: а – негативный шаблон; б – чертёж конфигурации

Fig. 1. The template used: а – negative template; б – configuration drawing

Полученные заготовки мастер-форм подвергались мокрому травлению, в результате чего на поверхности стеклотекстолита оставалась топология каналов из медной фольги, соответствующая размерам рисунка 1, б, с толщиной 100 мкм. Для формирования реплики ПДМС был собран конструктор, изображённый на рисунке 2, представляющий собой подготовленную мастер-форму, вложенную в опалубку, созданную при помощи FDM-печати с применением пластика PETG. Перед заливкой полимера конструктор обрабатывался разделительной восковой смазкой, после высыхания которой форму наполняли ПДМС.

По окончании процесса полимеризации опалубка разбиралась, силиконовая реплика отделялась от мастер-формы с помощью скальпеля и с помощью ручного пробойника прорезались отверстия. Внешний вид полученных реплик ПДМС изображён на рисунке 3. Поверхность характеризуется чёткими границами каналов и однородной структурой. Разводы связаны с типом литья полимера, а краевые изменения рельефа вызваны перемещением ещё не застывшего компаунда на заготовке, а также усадкой материала [15]. При многократном использовании заготовка постепенно становилась более шероховатой, а рельеф стеклоткани забивался воском с ВС-М.



Рис. 2. Конструкт из мастер-формы и опалубки, обработанный восковой разделительной смазкой и залитый ПДМС

Fig. 2. A construct made from a master mold and formwork, treated with a wax release agent and filled with PDMS



Рис. 3. Внешний вид полученных реплик

Fig. 3. Appearance of the obtained replicas

Для склеивания предметного стекла, очищенного от всех типов загрязнителей, и полимерной реплики применялась плазменная установка низкого давления Diener PICO. Процесс активации проведён в воздушной атмосфере, т. к. использование чистого кислорода взрывоопасно и повышает конечную стоимость изделия.

Процесс плазменного склеивания сводится к тому, что поверхность ПДМС окисляется. Это приводит к появлению силанольных групп (ОН), которые при соединении образуют ковалентные силоксановые связи (Si-O-Si). Таким образом, получается активированная полимерная поверхность, способная к связи с предметным стеклом, которое также было обработано плазмой [16].

Подготовленные поверхности подвергались плазменной обработке в течение 60 с при мощности генератора 160 Вт (рис. 4), после чего ещё 60 с установка возвращала давление в камеру. Было исследовано 2 режима: давление в 50 Па (рис. 4, а) и давление 100 Па (рис. 4, б). Из изображения 4, б видно, как в местах геометрического искривления (изгибы, кромки) наблюдается повышение плотности плазмы, что негативно сказывается на качестве обработки поверхности. В связи с этим применение повышенного давления из расчёта на больший процент содержания кислорода не оправдан. Помимо активации поверхности происходило дополнительное очищение поверхности с помощью механического выбивания молекул и атомов загрязнений высокоэнергетическими ионами плазмы.

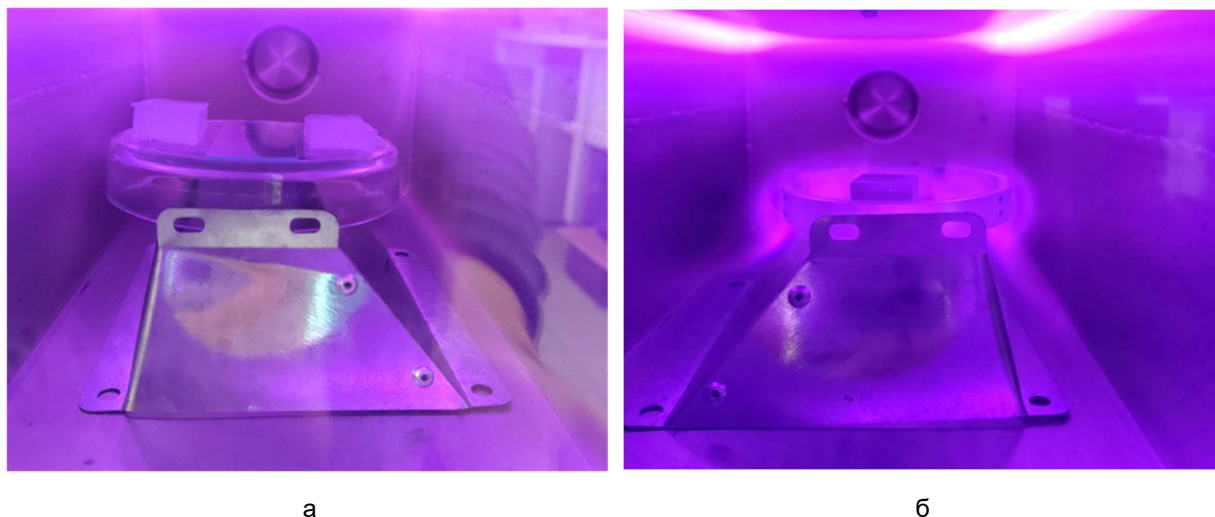


Рис. 4. Процесс активации в установке Diener PICO: а – активация при 50 Па; б – активация при 100 Па

Fig. 4. Activation process in the Diener PICO installation: а – activation at 50 Pa; б – activation at 100 Pa

В качестве маркера контроля функционализации поверхности служит естественное повышение гидрофильности поверхности силиконовой реплики. Изначально материал обладает гидрофобно-

стью (рис. 5, а), но после функционализации плазмой контактный угол меняется как на рисунке 5, б. При контакте с атмосферой в течение часа свойства возвращаются в исходное состояние.

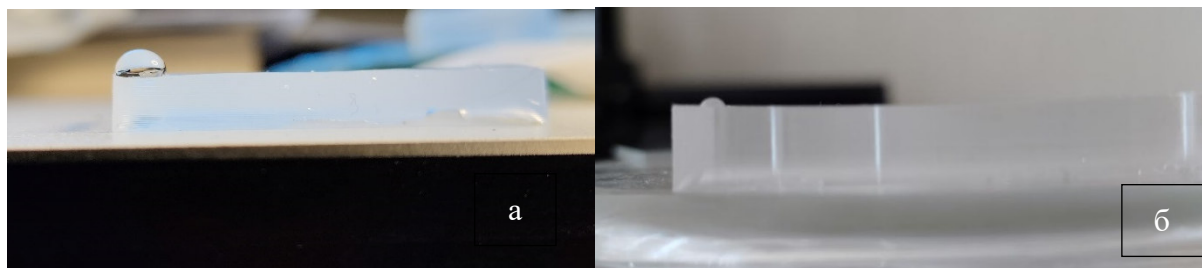


Рис. 5. Гидрофильность и гидрофобность поверхности PDMS: а – гидрофобность; б – гидрофильность

Fig. 5. Hydrophilicity and hydrophobicity of the PDMS surface: а – hydrophobicity; б – hydrophilicity

Для склеивания активированные поверхности реплики и предметного стекла совмещали обработанными сторонами, сначала с воздействием внешнего давления, а в поздних экспериментах без него. Приложение дополнительного давления негативно сказывается на качестве конечного изделия. Во время экспериментов было обнаружено, что давление распространяется неравномерно и приводит к склеиванию лишь части поверхности (рис. 6, в). Причина такого дефекта описана на рисунке 6, а, где изображён разрез

конструкта с залитым полимером. Вследствие сетчатой структуры стеклотекстолита (рис. 6, б) происходит перенос этой топологии на реплику. Это хорошо просматривается при отделении полимера от стекла. Такая особенность материала мастер-формы создавала ряд проблем с адгезией и топологией каналов.

После анализа результатов было принято решение использовать фольгированный текстолит без травления, а каналы формировать за счет слоя фоторезиста.

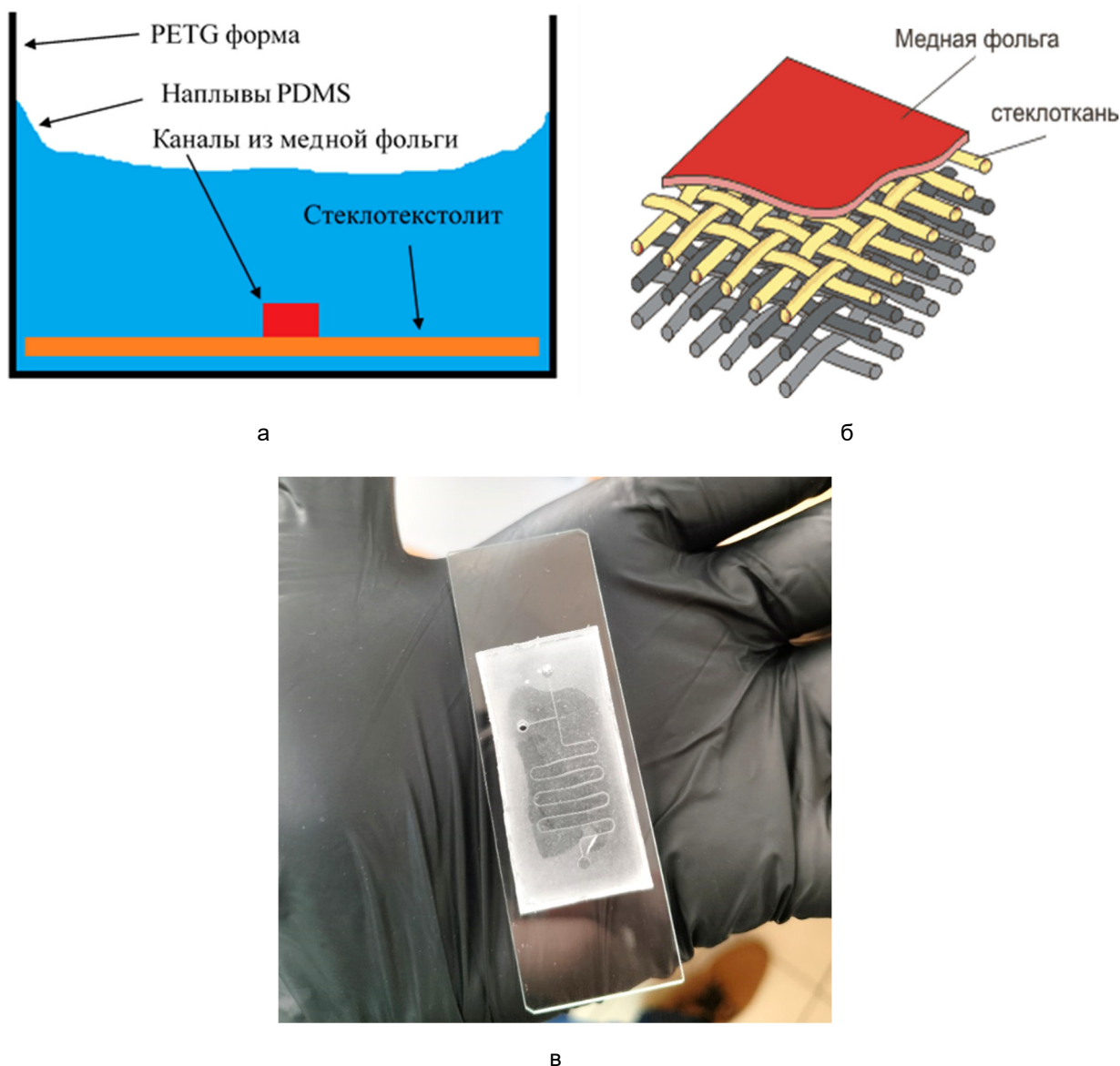
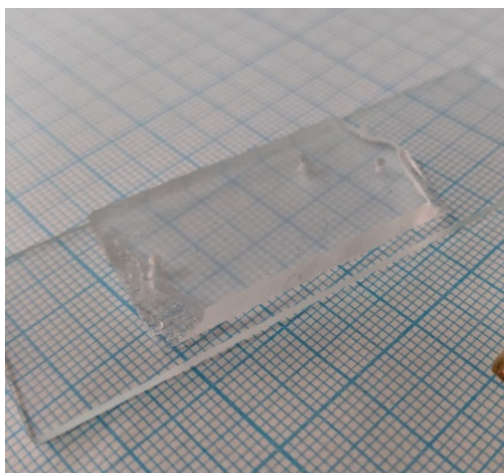


Рис. 6. Результаты склеивания чипа, дефекты конструкта с мастер-формой: а – проблема «наплывов» полимера; б – структура стеклотекстолита; в – первый изготовленный чип

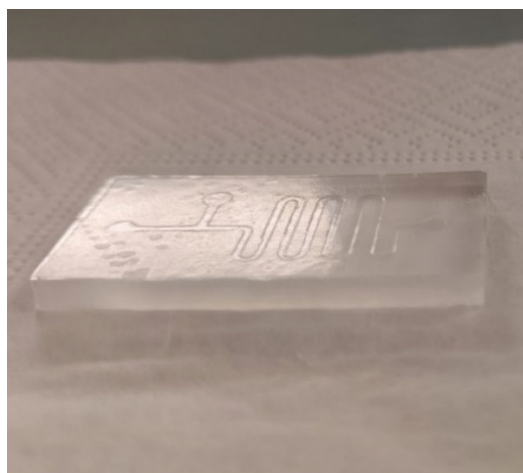
Fig. 6. Results of gluing the chip, defects of the design with the master mold: а – the problem of polymer “bursts”; б – the structure of the fiberglass; в – the first manufactured chip

Внешний вид топологии каналов представлен на рисунке 7. Доказано, что полученная шероховатость заготовки ПДМС была достаточна для равномерного бездефектного склеивания, что видно на рисунке 7, а. Разорванные торцы указывают на значительное приложение внешнего механического усилия. Помимо этого, появилась проблема антиадгезив-

ного слоя, частицы которого приводили к образованию мутной поверхности реплики и к дефекту рельефа (повышению шероховатости) (рис. 7, б). Сама высота канала в 40 мкм оказалась недостаточной для формирования структуры, при склеивании большая часть топологии слипалась с подложкой.



а



б

Рис. 7. Внешний вид каналов и адгезионные качества полученного чипа: а – полученный чип; б – вид топологии каналов.

Fig. 7. External appearance of the channels and adhesion properties of the obtained chip: а – obtained chip; б – view of the channel topology

Проблемой также стала подготовка подложки, что занимала много времени и имела не лучшие показатели адгезии с плёночным фоторезистом. Для повышения эффективности было предложено использование стеклянных поверхностей для фотолитографии. Проведённые экспе-

рименты, иллюстрированные рисунком 8, показывают ещё меньшую адгезию и меньшую полимеризацию в сравнении с предыдущими испытаниями. Позже выяснилось, что стеклянным и кремниевым поверхностям нужен слой адгезива – гексаметилдисилазан [17].

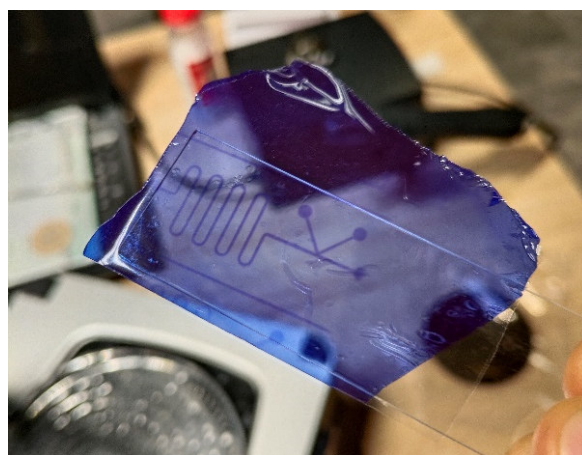
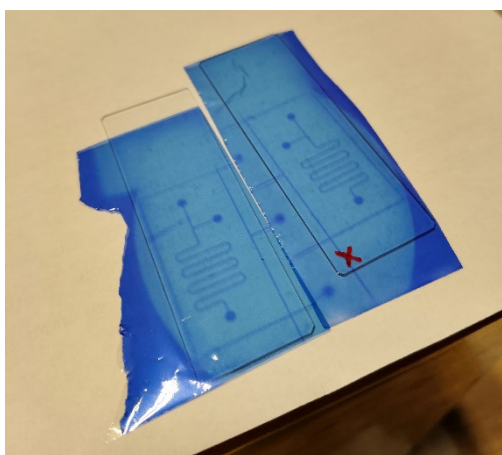


Рис. 8. Результат экспонирования на предметном стекле

Fig. 8. Result of exposure on a glass slide

С учётом двух предыдущих экспериментов предложено использование кремниевых подложек (рис. 9) в качестве мастер-форм. Удалось последовательно нанести три слоя фоторезиста и добиться

толщины ~120 мкм. Полученные реплики отличались большей прозрачностью и сохраняли топологию каналов после склеивания. Подобранная технология является оптимальной для изготовления мастер-

форм мягкой литографии с использованием плёночного сухого фоторезиста, а также применимой для упрощенного скле-

ивания полимерной реплики со стеклом плазменной активацией поверхности.

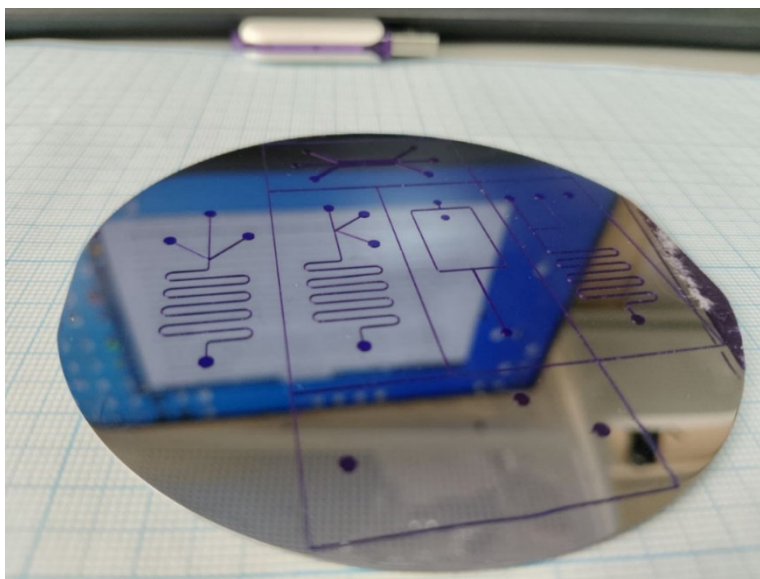


Рис. 9. Трёхслойная фотолитография плёночным фоторезистом на кремниевую пластину

Fig. 9. Three-layer photolithography with film photoresist on a silicon wafer

Выводы

Рассмотрены технологические аспекты изготовления микрофлюидных чипов на основе метода мягкой литографии. Первоначальная задача по определению подходящего режима и способа фотолитографии была достигнута применением дополнительного прижатия через оргстекло негативного шаблона, а также трёхслойного экспонирования сухого плёночного фоторезиста на кремниевую пластину. По-

добранный режим склеивания полимерной реплики с предметным стеклом на плазменной установке низкого давления в воздушной среде позволил удешевить, облегчить и обезопасить процесс.

Результаты исследований могут быть использованы для применения в производстве микрофлюидных устройств силами малых исследовательских лабораторий без дорогостоящего оборудования, отдельных норм к чистоте помещений и норм к безопасности процессов.

Список литературы

1. Microfluidic nanomaterials: From synthesis to biomedical applications Illath / K.K. Illath, S. Kar, P. Gupta, A. Shinde, S. Wankhar, F.-G. Tseng [et al.] // *Biomaterials*. 2022. Vol. 280. P. 121247. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2021.121247>.
2. Microfluidic chips: recent advances, critical strategies in design, applications and future perspectives / P. Pattanayak, S.K. Singh, M. Gulati, S. Vishwas, B. Kapoor, D.K. Chellappan // *Microfluidics and nanofluidics*. 2021. Vol. 25, no. 12. P. 99. <https://doi.org/10.1007/s10404-021-02502-2>.
3. Microfluidic devices: a tool for nanoparticle synthesis and performance evaluation / S. Gimondi, H. Ferreira, R.L. Reis, N.M. Neves // *ACS nano*. 2023. Vol. 17, no. 15. P. 14205-14228. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c01117>.

4. Fabrication and applications of microfluidic devices: A review / A.G. Niculescu, C. Chircov, A.C. Bircă, A.M. Grumezescu // *International journal of molecular sciences*. 2021. Vol. 22, no. 4. P. 2011. <https://doi.org/10.3390/ijms22042011>.
5. Modular microfluidics for life sciences / J. Wu, H. Fang, J. Zhang, S. Yan // *Journal of Nanobiotechnology*. 2023. Vol. 21, no. 1. P. 85. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-01846-x>.
6. High ZT and performance controllable thermoelectric devices based on electrically gated bismuth telluride thin films / D. Qin, F. Pan, J. Zhou, Z. Xu, Y. Deng // *Nano Energy*. 2021. Vol. 89. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106472>.
7. Frienda J., Yeo L. Fabrication of microfluidic devices using polydimethylsiloxane // *Biomicrofluidics*. 2010. Vol. 4, no. 2. 026502. <https://doi.org/10.1063/1.3259624>.
8. Materials and methods for droplet microfluidic device fabrication / K.S. Elvira, F. Gielen, S.S.H. Tsai, A.M. Nightingale // *Lab on a Chip*. 2022. Vol. 22, no. 5. P. 859-875. <https://doi.org/10.1039/D1LC00836F>.
9. Niculescu A.G., Mihaiescu D.E., Grumezescu A.M. A review of microfluidic experimental designs for nanoparticle synthesis // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23, no. 15. P. 8293. <https://doi.org/10.3390/ijms23158293>.
10. Scott S.M., Ali Z. Fabrication methods for microfluidic devices: An overview // *Micro-machines*. 2021. Vol. 12, no. 3. P. 319. <https://doi.org/10.3390/mi12030319>.
11. Альтернативные подходы при создании мастер-форм для изготовления микрофлюидных чипов методом «мягкой» литографии / Я.С. Посмитная, А.С. Букатин, Д.А. Макаров, К.В. Юдин, А.А. Евстранов // *Научное приборостроение*. 2017. Т. 27, № 2. С. 13-20.
12. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers / S. Waheed, J.M. Cabot, N.P. Macdonald, T. Lewis, R. M. Guijt, B. Paull, M.C. Breadmore // *Lab Chip*. 2016. Vol. 16. P. 1993-2013. <https://doi.org/10.1039/C6LC00284F>.
13. Photo and soft lithography for organ-on-chip applications / E. Ferrari, F. Nebuloni, M. Rasponi, P. Occhetta // *Organ-on-a-chip: methods and protocols*. New York, NY : Springer US, 2021. P. 1-19. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1693-2_1.
14. Fabrication and characterization of a PDMS–glass hybrid continuous-flow PCR chip / J.A. Kim, J.Y. Lee, S. Seong, S.H. Cha, S.H. Lee, J.J. Kim [et al.] // *Biochemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 29, no. 1-2. P. 91-97. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.02.032>.
15. Accounting for PDMS shrinkage when replicating structures / M.H. Madsen, N. Feidenhans'l, P.-E. Hansen, J. Garnaes, K. Dirscherl // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2014. Vol. 24, no. 12. P. 127002. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/12/127002>.
16. Xiong L., Chen P., Zhou Q. Adhesion promotion between PDMS and glass by oxygen plasma pre-treatment // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2014. Vol. 28, no. 11. P. 1046-1054. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.883774>.
17. Resolution and sensitivity of a resist with and without hexamethyldisilazane determined using profilometry / H. Horibe, M. Yamamoto, S. Takamatsu, T. Ichikawa // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2006. Vol. 19, no. 1. P. 75-80. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.19.75>.

References

1. Illath K., Kar K.S., Gupta P., Shinde A., Wankhar S., Tseng F.-G., et al. Microfluidic nanomaterials: From synthesis to biomedical applications. *Biomaterials*. 2022;280:121247. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2021.121247>.
2. Pattanayak P., Singh S.K., Gulati M., Vishwas S., Kapoor B., Chellappan D.K., et al. Microfluidic chips: recent advances, critical strategies in design, applications and future perspectives. *Microfluidics and Nanofluidics*. 2021;25(12):99. <https://doi.org/10.1007/s10404-021-02502-2>.
3. Gimondi S., Ferreira H., Reis R.L., Neves N.M. Microfluidic devices: a tool for nanoparticle synthesis and performance evaluation. *ACS nano*. 2023;17(15):14205-14228. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c01117>.

4. Niculescu A.G., Chircov C., Bîrcă A.C., Grumezescu A.M. Fabrication and applications of microfluidic devices: A review. *International journal of molecular sciences*. 2021;22(4):2011. <https://doi.org/10.3390/ijms22042011>.
5. Wu J., Fang H., Zhang J., Yan S. Modular microfluidics for life sciences. *Journal of Nanobiotechnology*. 2023;21(1):85. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-01846-x>.
6. Qin D., Pan F., Zhou J., Xu Z., Deng Y. High ZT and performance controllable thermoelectric devices based on electrically gated bismuth telluride thin films. *Nano Energy*. 2021;89:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106472>.
7. Frienda J., Yeo L. Fabrication of microfluidic devices using polydimethylsiloxane. *Biomicrofluidics*. 2010;4(2):026502. <https://doi.org/10.1063/1.3259624>.
8. Elvira K.S., Gielen F., Tsai S.S.H., Nightingale A. M. Materials and methods for droplet microfluidic device fabrication. *Lab on a Chip*. 2022;22(5):859-875. <https://doi.org/10.1039/D1LC00836F>.
9. Niculescu A.G., Mihaiescu D.E., Grumezescu A.M. A review of microfluidic experimental designs for nanoparticle synthesis. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022;23(15):8293. <https://doi.org/10.3390/ijms23158293>.
10. Scott S.M., Ali Z. Fabrication methods for microfluidic devices: An overview. *Micro-machines*. 2021;12(3):319. <https://doi.org/10.3390/mi12030319>.
11. Posmitnaya Ya.S., Bukatin A.S., Makarov D.A., Yudin K.V., Evstranov A.A. Alternative approaches to creating master molds for the production of microfluidic chips using soft lithography. *Nauchnoe priborostroenie = Scientific Instrument Engineering*. 2017;27(2):13-20. (In Russ.)
12. Waheed S., Cabot J.M., Macdonald N.P., Lewis T., Guijt R.M., Paull B., M.C. Breadmore 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers. *Lab Chip*. 2016;16:1993-2013. <https://doi.org/10.1039/C6LC00284F>.
13. Ferrari E., Nebuloni F., Rasponi M., Occhetta P. Photo and soft lithography for organ-on-chip applications. *Organ-on-a-chip: methods and protocols*. New York, NY: Springer US; 2021. P. 1-19. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1693-2_1.
14. Kim J.A., Lee J.Y., Seong S., Cha S.H., Lee S.H., Kim J.J., et al. Fabrication and characterization of a PDMS–glass hybrid continuous-flow PCR chip. *Biochemical Engineering Journal*. 2006;29(1-2):91-97. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.02.032>.
15. Madsen M.H., Feidenhans'l N., Hansen P.-E., Garnaes J., Dirscherl K. Accounting for PDMS shrinkage when replicating structures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2014;24(12):127002. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/12/127002>.
16. Xiong L., Chen P., Zhou Q. Adhesion promotion between PDMS and glass by oxygen plasma pre-treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2014;28(11):1046-1054. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.883774>.
17. Horibe H., Yamamoto M., Takamatsu S., Ichikawa T. Resolution and sensitivity of a resist with and without hexamethyldisilazane determined using profilometry. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2006;19(1):75-80. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.19.75>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Матарыкин Константин Александрович, инженер кафедры нанотехнологий, микро-электроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: icego132@gmail.ru

Konstantin A. Matarykin, Engineer of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: icego132@gmail.ru

Соколов Евгений Александрович, преподаватель кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

Evgeniy A. Sokolov, Lecturer, Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

Калюжная Дарья Анатольевна, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, Российская Федерация, e-mail: kalyuzhnaya.dariya@yandex.ru

Daria A. Kalyuzhnaya, Postgraduate Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kalyuzhnaya.dariya@yandex.ru

Ряполов Петр Алексеевич, доктор физико-математических наук, доцент, декан естественно-научного факультета, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: r-piter@yandex.ru

Petr A. Ryapolov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Dean of the Faculty of Natural Sciences, Southwest State University, Kursk, Russian Federation e-mail: r-piter@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 537.523.2

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-156-172>

Исследование микроплазменной струи в системе игла – воздух – жидкость – плоскость. Обзор и эксперимент

В.Н. Лесных¹✉, А.И. Жакин¹, А.Е. Кузько¹

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

✉ e-mail: liesnykh.00@mail.ru

Резюме

Цель исследования – экспериментальное изучение физических процессов в межэлектродном пространстве системы игла – воздух – жидкость – плоскость в сильно неоднородном электрическом поле при положительной игле.

Методы. Используется анализ видеоизображений развития коронного разряда и микроплазменной струи; производится измерения ВАХ, синхронизированных с видеоизображением.

Результаты. Обнаружен способ получения стабильного потока холодной плазмы в системе электродов игла – плоскость, покрытый слоем слабо проводящей жидкости. Измерены вольт-амперные характеристики в окрестности зажигания коронного разряда. Визуальный анализ спектра свечения позволил оценить ионный состав коронного разряда и микроплазменной струи. Измерены ВАХ на начальной стадии развития МПС. Изучен механизм образования геометрии МПС.

Заключение. Проведённое исследование показало, что система ИВЖП позволяет реализовать новый способ получения устойчивой МПС при положительной игле. Показано, что МПС образуется только при положительной игле. Установлено, что зажигание КР в такой конфигурации происходит при $E \approx 3,6$ кВ/см и сопровождается плавным ростом тока, тогда как в системе игла – воздух – плоскость наблюдается участок флуктуаций, обусловленный неустойчивым формированием ионного облака.

Сравнительный анализ напряжённости поля у острия показал сопоставимость критических значений зажигания КР при различных полярностях, однако механизмы их зажигания различны. Визуальный анализ спектра свечения КР и МПС позволил оценить ионный состав КР и МПС: в системе ИВЖП замечен вклад ОН и O_2^+ , что отлично от ИВП, где преобладает свечение N_2 и N_2^+ . Зарождение МПС в системе ИВЖП происходит без предварительного зажигания статичного КР, так как КР сразу перерастает в МПС. Полученные результаты открывают перспективы применения метода для управляемой генерации ХП и расширяют понимание механизмов ионизации при положительной игле.

Ключевые слова: микроплазменная струя; коронный разряд; ион; высокое напряжение; холодная плазма; вольтамперная характеристика.

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

Для цитирования: Лесных В.Н., Жакин А.И., Кузько А.Е. Исследование микроплазменной струи в системе игла – воздух – жидкость – плоскость. Обзор и эксперимент // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 156–172. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-156-172>.

Поступила в редакцию 11.08.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Study of microplasma jet in the needle-air-liquid-plane system. Review and experiment

Vasily N. Lesnykh^{1✉}, Anatoly I. Zhakin², Andrey E. Kuzko

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

✉ e-mail: liesnykh.00@mail.ru

Abstract

The purpose of the research is to experimentally investigation of physical processes in the interelectrode space of the needle-air-liquid-plane system in a strong non-uniform electric field with a positive tip.

Methods. Video images of the development of a corona discharge and a microplasma structure are analyzed; I-V characteristics are measured, synchronized with the video image.

Results. An external method for obtaining a stable cold circuit flow in a needle-plate electrode system coated with a layer of weakly conductive liquid is used. Current-voltage characteristics are measured in a corona discharge environment. Visual analysis of the CR and MPS glow allows one to evaluate the ionic composition of the CR and MPS. CVCs are measured at the initial stage of MPS development. The mechanism of MPS formation is studied.

Results. The study demonstrated that the IVLP system enables a new method for producing stable ion-flux-discharge with a positive tip. The IFD is shown to be consumed only with a positive tip. It was found that IR ignition in this configuration occurs at $E^* \approx 3.6$ kV/cm and a gradual, smooth increase in current, as the tip-air-flux-discharge system exhibits fluctuations due to unstable ion cloud states.

A comparative analysis of the tip field strengths demonstrated that the latest IR ignition parameters are comparable at different polar states, but their ignition mechanisms differ. Visual analysis of the IR and IFD glow spectra allows one to evaluate the ionic composition of the IR and IFD: in the IVLP system, the contribution of OH and O₂⁺ is noticeable, which differs from the IAF system, where N₂ and N₂⁺ emission predominate. The generation of a micro-electron-like particle in the IVZhP system occurs without preliminary ignition of a static CR, as the CR immediately develops into a micro-electron-like particle. The obtained results reveal the potential of this method for the controlled generation of CP and expand our understanding of the principle of ionization with a positive tip.

Keywords: microplasma jet; corona discharge; ion; high voltage; cold plasma; current-voltage characteristic.

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

For citation: Study of microplasma jet in the needle-air-liquid-plane system. Review and experiment. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):156–172. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-156-172>.

Received 11.08.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Изучение процессов ионизации в сильно неоднородных электрических полях представляет значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных задач биомедицины, стерилизации и т. д. Наиболее часто такие процессы возникают в окрестности электродов с малым радиусом кривизны, например иглах, где наблюдаются форми-

рования коронного разряда (КР) и струйных ионизационных потоков. При положительной (отрицательной) полярности игл КР называют положительным (отрицательным). По описанию отрицательного КР накоплен обширный материал [1; 2], описана модель образования аэроионов [2, с. 827–828], установлены основные закономерности инициализации разряда. Однако ионизационные процессы вблизи положительной иглы изучены значительно

меньше, что оставляет открытыми вопросы о механизме порогового зажигания и характере развития микроплазменной струи (МПС).

Современные исследования показывают, что ХП, формируемая в системах с сильно неоднородным полем, способна генерировать активные формы кислорода и азота, обладающие высоким потенциалом в дезактивации биологических объектов и стимуляции физиологических процессов [3]. В этом случае вблизи границы воздух – жидкость появляются дополнительные компоненты, что отличает его от газоразрядных процессов в системе игла – воздух – плоскость (ИВП) задачей. Наши эксперименты показали, что при положительной полярности иглы в системе игла – воздух – жидкость – плоскость (ИВЖП) появляется устойчивая микроплазменная струя, тогда как при отрицательной полярности подобной струи не возникает. Этот эффект можно использовать в медицинских целях, например, при кожных операциях, т. к. локализует воздействия микро-разряда.

Таким образом, цель данной работы заключается в экспериментальном изучении вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектральных особенностей КР при положительной игле в системе ИВЖП, выявлении условий формирования устойчивой МПС и сопоставлении критических напряжённостей поля с характеристиками отрицательного коронного разряда. Приводится также сравнение ВАХ и КР в системах ИВП с ИВЖП.

Холодная плазма (ХП) – частично ионизированный газ, содержащий электроны, ионы, нейтралы и радикалы, при этом температура ионов и нейтральных частиц остаётся близкой к температуре окружающей среды. Исходя из уникальных физических свойств, данное явление нашло широкое применение в биомедицинских и технологических сферах, особое внимание уделяется генерации ХП в

условиях атмосферного давления. Рубежом между ХП и дуговым разрядом является равновесие температур между электронами и тяжёлыми частицами:

$$T_e \gg T_i \approx T_g, \quad (1)$$

где T_e – температура электронов; T_i – температура ионов; T_g – температура газа.

Неравенство (1) соответствует условиям существования ХП, тогда как при дуговом разряде температуры T_e , T_i , T_g приблизительно равны. Также к ХП относятся стримерные разряды, удовлетворяющие неравенству (1). Это свойство важно для взаимодействия с биологическими или деликатными материалами.

Существует несколько механизмов генерации ХП, одним из которых является КР, который образуется при наличии сильного неоднородного электрического поля вблизи металлизированного электрода, на поверхности которого присутствуют неровности с малым радиусом кривизны [2, с. 824]. Генерация ХП при активном положительном электроде возможна при относительном удалении от противоэлектрода, вблизи электрода или жидкости положительный КР не существует в статичном состоянии, а перерастает в другую форму разряда. Это подтверждается исследованием импульсного положительного разряда вблизи поверхности воды [4] и дальнейшими результатами нашего исследования, отражёнными в данной статье. Описанный метод используется для стерилизации биологически активных сред [5, с. 26], ионизации воздуха и генерации аэроионов.

Диэлектрический барьерный разряд (ДБР) является одной из наиболее широко применяемых технологий для генерации ХП при атмосферном давлении на площади. В такой системе разряд формируется между двумя электродами, разделёнными диэлектрическим экраном, что ограничивает ток и предотвращает развитие дуги. Это позволяет получать стабильную,

равномерную плазму, подходящую для обработки поверхностей, газов и жидкостей. Для преодоления носителями заряда диэлектрического барьера используют переменное электрическое поле.

ДБР-системы особенно активно используются в стерилизации упаковок и медицинских изделий, а также для генерации активных форм кислорода и азота в гибридных генераторах [7; 8]. Отдельное внимание уделяется резистивно-барьерным модификациям, позволяющим эффективно работать с малыми разрядными зазорами – такие подходы исследуются в контексте систем игла – плоскость [9, с. 64–72].

Помимо классических барьерных разрядов, в последние годы стремительно развиваются плазменные струи и микроплазменные источники. Эти устройства создают направленные потоки ХП, которые могут использоваться для локального воздействия на ткани, жидкости или поверхности. Гибкие и миниатюрные источники описаны в [10, с. 738–751], где они рассматриваются как инструменты для безболезненной антисептической терапии и стимуляции заживления ран.

Плазменные струи также демонстрируют высокую эффективность в системах доставки лекарств. Например, гибридная методика с использованием ХП и двойной электропорации позволяет достичь высокой эффективности трансдермальной доставки активных веществ [11]. Воздействие микроплазмы на структуру кожи приводит к временному повышению проницаемости эпидермиса без нарушения его барьерных функций [12].

Особую нишу занимают технологии генерации плазменно-активированной жидкости (ПАЖ). Взаимодействие ХП с жидкостью создаёт среду, насыщенную пероксидом водорода, нитритами, синглетным кислородом и супероксид-анионами. Эти активные компоненты придают жидкости выраженные антисептические и

биомодулирующие свойства. Эффективность ПАЖ подтверждена в стерилизации оборудования и очистке продуктов [13], а также в разрушении биоплёнок [14; 15].

ПАЖ становится ключевым элементом в разработке систем доставки биоактивных веществ в ткани, одним из примеров является работа [16], где экспериментально проводится оценка влияния ПАЖ на скорость всасывания маркерного вещества в кишечные эпителиальные клетки, а потенциал её медицинского применения активно изучается [17].

Параллельно с этим развиваются высоковольтные источники ХП. В статье [18] представлен миниатюрный анодный источник ионов, обладающий высоким КПД и длительным сроком службы. Его применение в вакуумной и ионной технике даёт возможность управлять параметрами ионного потока. Катодные системы, включающие лазерно-модифицированные инжектирующие поверхности [19], а также структурированные электроды [20], позволяют реализовать устойчивые и управляемые ионные выбросы. Эти подходы тесно связаны с исследованиями инъекционных процессов в системах типа «отрицательная игла – плоскость», где ионизационные процессы происходят на границе с вязкой жидкостью. Все перечисленные технологии, включая ДБР, плазменные струи, ПАЖ и высоковольтные источники, применяются в различных приложениях – от ветеринарии [21] до молекулярной доставки [22] и комплексной ионотерапии [23].

Материалы и методы

Электроды и жидкости. КР создавался стальной иглой с радиусом закругления кончика $r = 30$ мкм. На поверхности плоского медного электрода располагался тонкий слой медицинского глицерина с проводимостью $6,4 \cdot 10^{-6}$ См/м, толщина слоя 10 мм. Расстояние от кончика иглы до поверхности глицерина изменялась в

пределах от 20 мм до касания поверхности жидкости.

Установка. Измерение ВАХ производилось в системе ИВЖП при атмосферном давлении. Схема измерительной установки представлена на рисунке 1, а. Стальная игла A5 через диэлектрическую проставку фиксируется на штативе A6. На основании штатива установлена ёмкость A4 из органического стекла с глицерином, дно ёмкости изготовлено из стеклотекстолита с полированным слоем меди. Расстояние между головкой штатива с иглой и основанием штатива изменяется с помощью линейного координатного механизма с ценой деления 20 мкм. В роли источника высокого напряжения A11 выступает модернизированный HVLP-6-6000P-A-A-N-A. Доработка источника проводилась в части защиты от разряда, данную цепь отключили, т. к. сама суть эксперимента заключается в исследовании разрядных про-

цессов, а данная защита, даже с учётом плавности нарастания тока, могла аварийно прервать процесс эксперимента. Ток в цепи измерялся с помощью мультиметра UNI-T UT61E+ A10. Напряжение в системе измерялось стрелочным вольтметром A9 с ценой деления 200 В, с встроенным шунтом R1 и внешним сопротивлением шунта $R2 = 198 \text{ МОм}$, калибровка проводилась с помощью цифрового осциллографа Micsig MDO5004 и высоковольтного щупа Tektronix P6015A. Видеосъёмка межэлектродного пространства производилась на фотокамеру Canon EOS 1200D с объективом Canon EF-S 18-55mm f/3.5-5.6. Для уменьшения фокусного расстояния от объектива до электродной системы с 250 мм до 20 мм дополнительно установлены поставочные кольца между матрицей и объективом с общей длиной 60 мм.

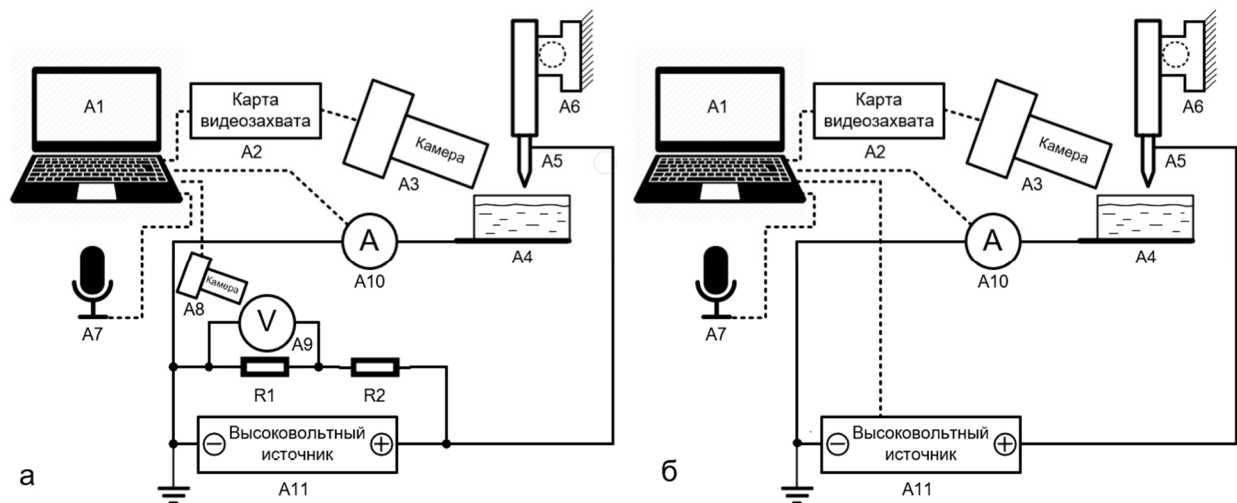


Рис. 1. Общая схема установки: а – с использованием HVLP-6-6000P-A-A-N-A; б – с использованием HVMP-10-30000PN-D-A-A-C

Fig. 1. General installation diagram: а – using HVLP-6-6000P-A-A-N-A; б – using HVMP-10-30000PN-D-A-A-C

Для удобства считывания ВАХ изображение с основной камеры и показания вольтметра и амперметра синхронно фиксировались на персональном компьютере (ПК) A1 с помощью программы OBS Studio. Пример интерфейсного окна программы представлен на рисунке 2. Изоб-

ражение с камеры A3 считывалось с помощью карты видеозахвата HDMI–USB A2, значение вольтметра A9 фиксировалось с помощью веб-камеры A8, а значение с амперметра A10 считывалось непосредственно через встроенный USB-оптический интерфейс.

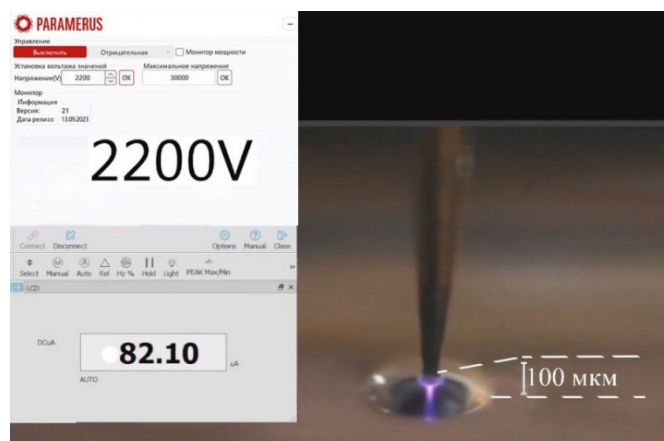


Рис. 2. Пример синхронного отображения значения напряжения и тока системы в реальном времени

Fig. 2. Example of synchronous display of system voltage and current values in real time

Также через микрофон А7 с видеопотоком синхронизировался звук. Для получения ВАХ в окрестности зажигания КР аналоговый высоковольтный источник А11 был заменён на цифровой HVMP-10-30000PN-D-A-A-C, а показания напряжения поступали на ПК непосредственно через USB-интерфейс источника (см. рис. 1, б).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе эксперимента исследован процесс зажигания КР на расстоянии от поверхности жидкости 10 и 20 мм и измерены ВАХ при положительной игле при наличии слоя глицерина и без глицерина. Результаты измерений ВАХ при толщине жидкого слоя глицерина $h_1 = 10$ мм и различных расстояниях h_2 от кончика иглы до свободной поверхности жидкости показаны на рисунке 3.

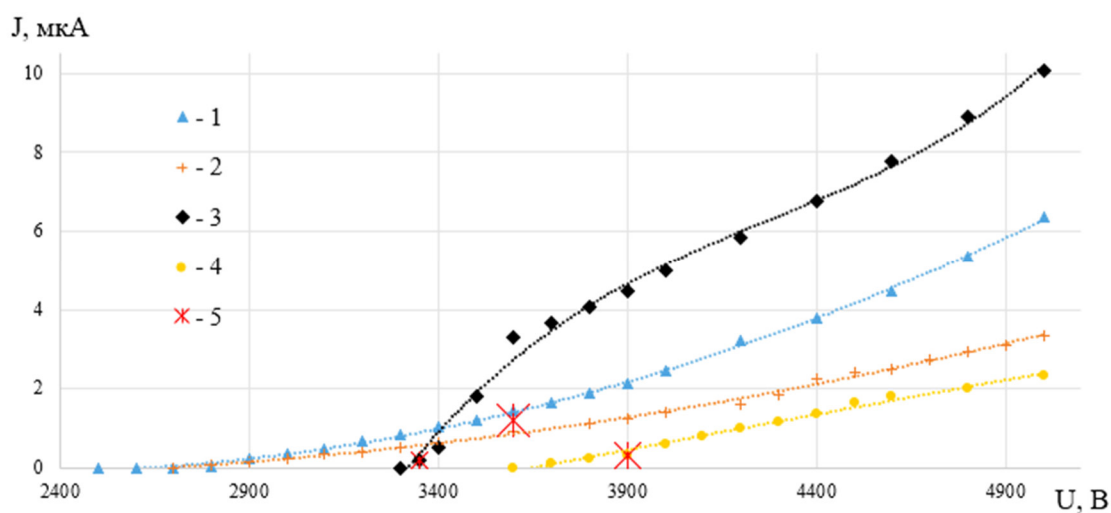


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики, полученные в окрестности зажигания КР в системе ИВЖП и ИВП: 1 – $h_2 = 5$ мм; 2 – $h_2 = 10$ мм; 3 – без глицерина, $h_2 = 10$ мм; 4 – без глицерина, $h_2 = 20$ мм; 5 – напряжение зажигания КР

Fig. 3. High-voltage characteristics obtained in the vicinity of the ignition of the CR in the NALP and NAP system: 1 – $h_2 = 5$ mm; 2 – $h_2 = 10$ mm; 3 – without glycerin, $h_2 = 10$ mm; 4 – without glycerin, $h_2 = 20$ mm; 5 – ignition voltage of the CR

Измерения показали отличия в напряжениях зажигания U^* при наличии и без слоя глицерина. Так при $h_2 = 10$ мм в системе с глицерином $U^* \approx 3,6$ кВ, в системе с воздушным зазором обнаружена нестабильность в зарождении КР при $U^* \approx 3,35$ кВ вплоть до $U \approx 3,6$ кВ. Нестабильность наблюдалась флуктуациями тока и свечения, а при дальнейшем увеличении напряжения КР стабилизировался. Аналогичная закономерность имеет место при расстоянии 20 мм, но в большем диапазоне: от $U^* \approx 3,9$ кВ и до $U \approx 4,8$ кВ.

Здесь следует отметить, что появление КР обуславливается не напряжением на электродах, а напряженностью электрического поля на кончике иглы. Для иглы с малым радиусом кривизны в модели полусферы над плоским электродом можно оценить по формуле [1]

$$E = \frac{U}{r \ln(4d/r)}, \quad (2)$$

где d – зазор. Тогда при $d = 10$ мм и наличии глицериновой пленки имеем $U^* \approx 3,6$ кВ, что согласно (2) дает $E^* = 167$ кВ/см. Для системы игла – плоскость при $d = 10$ мм порог появления нестабильной короны $U^* = 3,35$ кВ, $E^* = 155$ кВ/см. Отсюда видно, что глицериновая пленка приводит к стабилизации E^* с некоторым увеличением напряженности зажигания КР. Из рисунка 3 также следует, что при $d = 20$ мм: порог появления нестабильной короны $U = 3,9$ кВ, $E = 165$ кВ/см; устойчивый КР при $U = 4,8$ кВ, $E = 203$ кВ/см.

Геометрия свечения в начальный момент зарождения КР показана на рисунке 4. Из рисунка видно, что КР формируется в различных локациях относительно острия иглы.

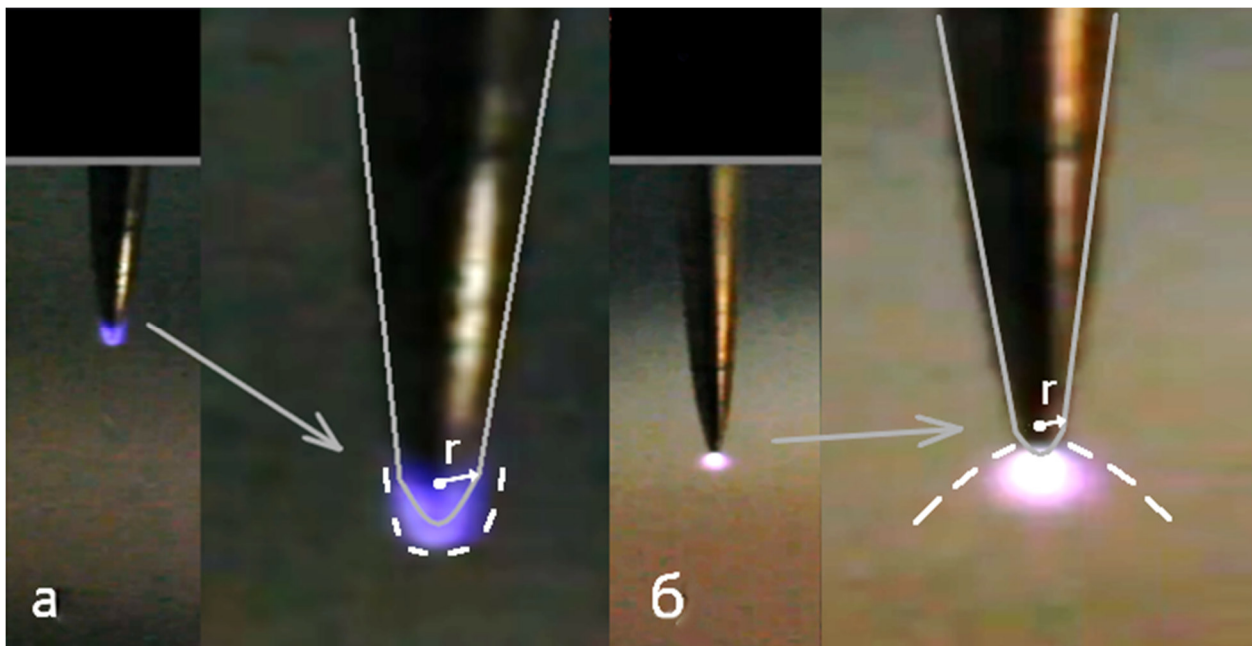


Рис. 4. Положительный КР на игле $r = 30$ мкм в системе ИВЖП (а) при расстоянии иглы в 10 мм над уровнем глицерина, расположенного в виде 10 мм слоя при $U = 8,5$ кВ, $J = 16,19$ мкА; в системе ИВП (б), игла расположена в 10 мм над плоским электродом при $U = 8,5$ кВ, $J = 45,02$ мкА

Fig. 4. Positive CR on the needle $r = 30 \mu\text{m}$ in the NALP (a) system at a needle distance of 10 mm above the glycerol level, located in the form of a 10 mm layer at $U = 8.5$ kV, $J = 16.19 \mu\text{A}$; in the NAP system (b), the needle is located 10 mm above the flat electrode at $U = 8.5$ kV, $J = 45.02 \mu\text{A}$

В системе ИВЖП корона тонким слоем покрывает поверхность электрода (см. рис. 4, а). При отсутствии слоя глицерина, т. е. в системе ИВП, корона формируется вблизи кончика острия (рис. 4, б). Различие можно объяснить следующим образом. В случае ИВЖП поверхность жидкости под действием электронного ветра прогибается, образуя своеобразную лунку, глубина которой увеличивается с ростом поля или приближением иглы к

поверхности. На поверхности лунки появляются поверхностные заряды, концентрация которых значительно больше, чем на плоской части жидкости. Это приводит к перераспределению силовых линий напряженности электрического поля так, что плазменное облако прижимается к острию (рис. 5, а). При отсутствии жидкого слоя эффекта прижатия нет, и облако плазмы распределяется на большем участке перед электродом (рис. 5, б).

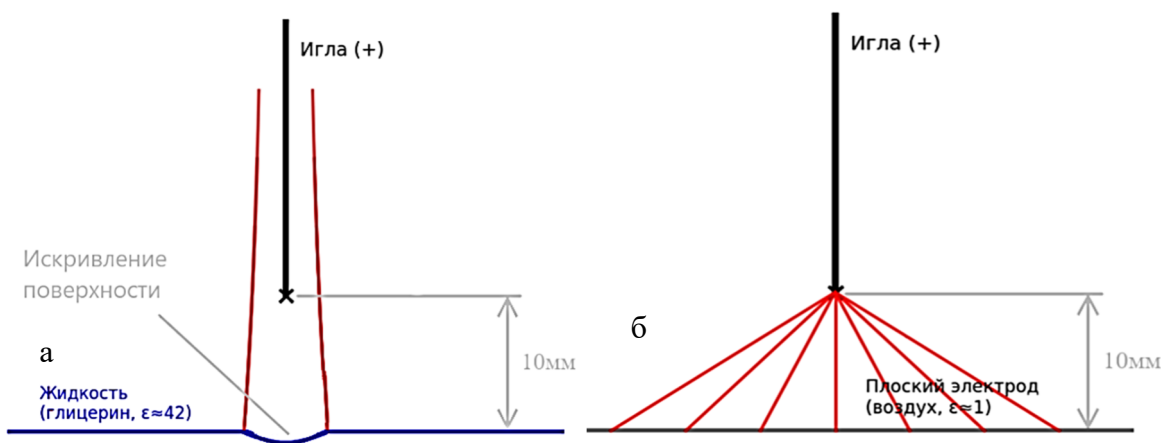


Рис. 5. Силовые линии электрического поля в системе: а – ИВЖП; б – ИВП

Fig. 5. Electric field lines in the system: а – Needle – Air – Liquid – Plane; б – needle–plane

Исследование системы ИВЖП. Динамика развития МПС при различных толщинах h_1 глицерина и различных расстояниях h_2 представлена на рисунках 6–8. Графики измеренных ВАХ показаны на рисунке 9. В момент появления МПС наблюдались флуктуации тока, поэтому показания определялись средним арифметическим по максимальным и минимальным значениям. Появление неустойчивостей обусловлено возникновением автоколебаний тока, описанных для отрицательного КР [1] и для положительной МПС по структуре резистивно-барьерного разряда [9]. В статье [24] рассматриваются механизмы, которые вызывают неустойчиво-

сти свечения и развития стримерного разряда.

Вначале исследовалось образование МПС при контакте иглы с поверхностью глицерина. Фото развития МПС показано на рисунке 6. Из рисунка 6, а видно, что при напряжении $U = 1,8$ кВ наблюдается слабый прогиб поверхности, а по мере увеличения напряжения до 2 кВ появляется МПС, формирующий лунку на поверхности жидкости (рис. 6, б). Отметим, что при расположении электрода вблизи поверхности жидкости ≤ 1 мм КР не существует в статичном состоянии, он сразу развивается до МПС.

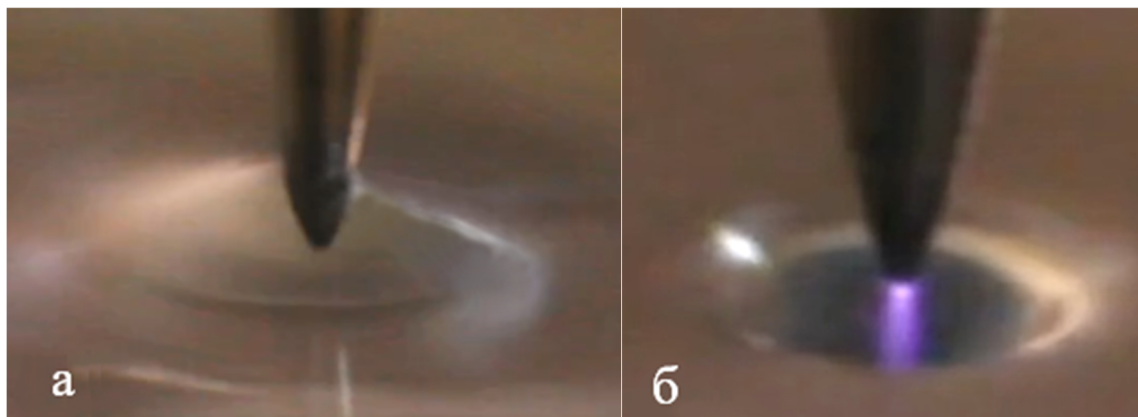


Рис. 6. Развитие МПС при начальном контактном положении иглы с глицерином ($h_2 = 0$): а – $U = 1,8$ кВ, $J = 105$ мкА; б – $U = 2$ кВ, $J = 25$ мкА

Fig. 6. Development of the MPS at the initial contact position of the needle with the liquid: а – $U = 1.8$ kV, $J = 105$ μA; б – $U = 2$ kV, $J = 25$ μA

Далее проводились исследования МПС при зазоре 1 мм. Результаты показаны на рисунке 7. Появление МПС происходит на напряжении $U^* \approx 1,4$ кВ (рис. 7, б). По мере повышения напряжения до 4,6 кВ происходит увеличение размеров МПС и лунки с соответствующим увеличением тока (рис. 7, в-д). Здесь следует отметить,

что зарождение струи с зазором 0,5 мм происходит при напряженности поля на кончике иглы $E^* = 159$ кВ/см, а при зазоре 1 мм – при $E^* \sim 165$ кВ/см. Из этого наблюдения видна тенденция увеличения E^* по мере удаления иглы от поверхности жидкости.

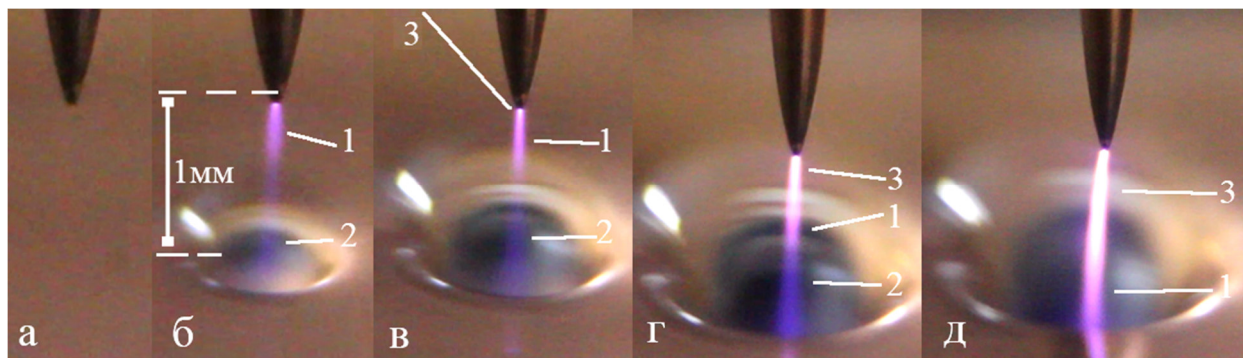


Рис. 7. Развитие МПС и цвета свечений при $h_2 = 1$ мм: а – $U = 1,2$ кВ, $J < 1$ мкА; б – $U = 1,4$ кВ, $J = 22$ мкА; в – $U = 3,4$ кВ, $J = 53$ мкА; г – $U = 4$ кВ, $J = 120$ мкА; д – $U = 4,6$ кВ, $J = 280$ мкА; 1 – пурпурно-фиолетовое; 2 – фиолетово-синее; 3 – белое свечение

Fig. 7. Development of the magnetic flux density and glow colors at $h_2 = 1$ mm: а – $U = 1.2$ kV, $J < 1$ μA; б – $U = 1.4$ kV, $J = 22$ μA; в – $U = 3.4$ kV, $J = 53$ μA; д – $U = 4$ kV, $J = 120$ μA; г – $U = 4.6$ kV, $J = 280$ μA; 1 – purple-violet; 2 – violet-blue; 3 – white glow

Важным методом идентификации типов ионов и характера плазмохимических реакций является наблюдение цветовой окраски МПС. В этой связи снимки, представленные на рисунках 7 и 8, делались в

затемненном помещении. Кроме того, получены цветные фото развития МПС при постоянном напряжении 8 кВ, но при различных межэлектродных расстояниях (рис. 8).

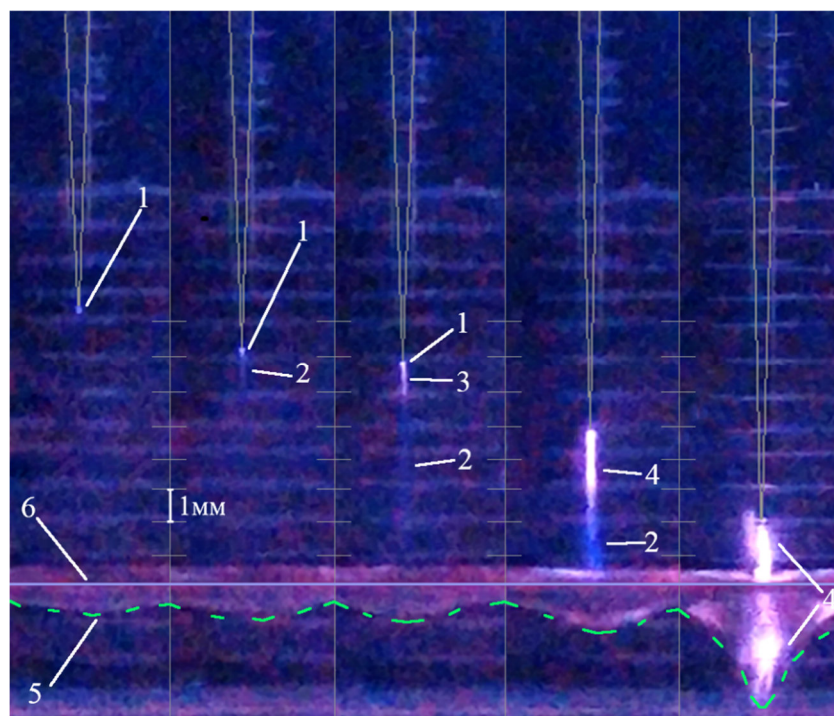


Рис. 8. Цветовая картина свечения МПС при положительном постоянном напряжении на игле 8 кВ, расстояние между горизонтальными метками ~1 мм: 1 – зарождение КР; 2 – фиолетово-синее свечение; 3 – пурпурно-фиолетовое свечение; 4 – белое свечение; 5 – образование воронки на поверхности жидкости; 6 – поверхность жидкости

Fig. 8. Color pattern of the MPS glow at a positive constant voltage of 8 kV on the needle, the distance between the horizontal marks is ~1 mm: 1 – initiation of the CR; 2 – violet-blue glow; 3 – purple-violet glow; 4 – white glow; 5 – formation of a funnel on the surface of the liquid; 6 – liquid surface

Тот факт, что в системе с глицерином зажигание положительной короны происходит плавно и устойчиво, связан с появлением лунки на поверхности жидкости (см. крайний слева рис. 8 и рис. 5). В свою очередь, образование лунки, на наш взгляд, связано с малой подвижностью положительных ионов в МПС в отличие от подвижности электронов при отрицательной игле. Дополнительными факторами могут быть приповерхностная влага и кислородсодержащие ионы, подавляющие колебания и исключающие флуктуации пространственного заряда. В системе без жидкости поле у острия слабее сфокусировано и сильнее зависит от межэлектродного расстояния d ; при зарождении КР поток ионов меньше, и периодическое формирование положительного ионного облака приводит к нестабильному участку ВАХ.

Анализ свечений КР показывает различие цветовой окраски МПС в исследованных электродных системах. Так в случае ИВП цвет пурпурно-фиолетовый (см. рис. 4, б), тогда как при ИВЖП характерен интенсивный фиолетово-синий (см. рис. 4, а). Разный цвет свечения говорит о различном составе возбужденных молекул и ионов. В первом случае доминирует спектр молекулярного азота N_2 фиолетово-синего (337–406 нм) и красно-оранжевого (600–700 нм) диапазона, а также ионизированных молекул азота N_2^+ (391 нм), что формирует визуально пурпурный оттенок. Во втором случае спектр смещён в более коротковолновую область: помимо азотного диапазона УФ-излучения, проявляются излучения ОН радикала (306–310 нм) и O_2^+ (427,8 нм),

связанные с наличием влаги и кислородсодержащих ионов на границе воздух – жидкость, что и определяет «фиолетово-синий» характер свечения [1; 25]. Отметим также, что свечение в лунке, как показано на рисунке 6, г, имеет выраженный фиолетово-синий цвет. Это согласуется с повышенной концентрацией паров жидкости в межэлектродной области и указывает на усиление вклада кислородсодержащих компонентов, что делает спектр свечения МПС отличным от спектра коронного разряда в системе ИВП.

Результаты измерений токов J при разных напряжениях U и разных межэлектродных расстояниях представлены графиками ВАХ (рис. 9). Из рисунка видно, что при малых расстояниях h_2 ВАХ не отличаются. По мере удаления иглы от поверхности жидкости до $h_2 \leq 0,5$ мм токи плавно уменьшаются. Резкое увеличение тока наблюдается при $h_2 = 1$ мм и напряжении $U = 3,9$ кВ. Это можно объяснить проникновением МПС в лунку глицерина, в которой происходит его сильная ионизация (см. рис. 8).

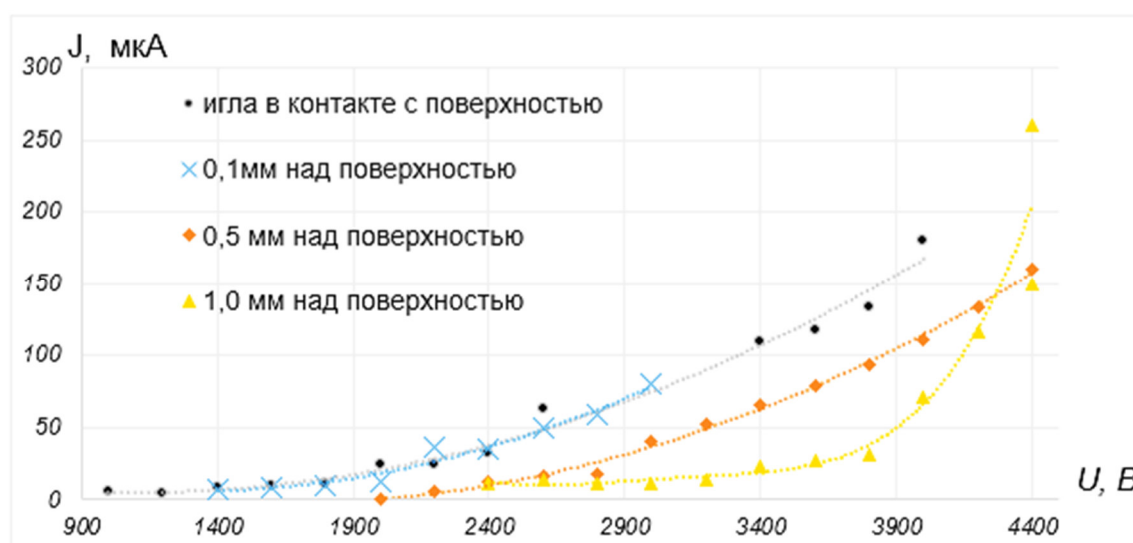


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики системы ИВЖП на различном расстоянии между остриём электрода и поверхностью жидкости от контактного начального состояния до зазора в 1 мм

Fig. 9. High-voltage characteristic of the Needle–Air–Liquid–Plane system at different distances between the electrode tip and the liquid surface from the initial contact state to a gap of 1 mm

Отсутствие микроплазменной струи в случае отрицательной полярности иглы можно объяснить тем, что плазменный поток обогащен электронами и отрицательными ионами с высокой подвижностью, что приводит к расплыванию потока на начальном участке струи и к более широкой деформации свободной поверхности

жидкости (рис. 10). Разумеется, эти качественные рассуждения требуют подтверждения численным расчетом. Заметим, что на рисунке 10 при $h_2 = 1,9$ мм и $E = 315$ кВ/см, что в $\sim 1,5$ раза больше напряжённости зарождения МПС при положительной игле, наблюдаем КР без дальнейшего развития МПС.

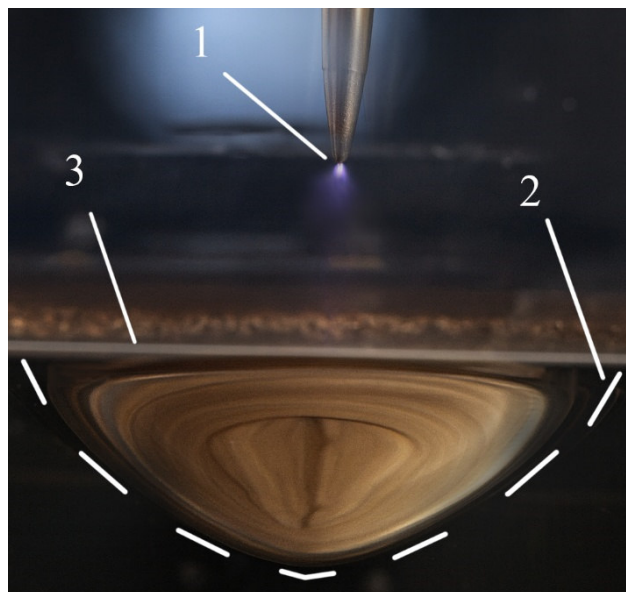


Рис. 10. Отрицательная игла $h_2 = 1,9$ мм, $U = 5$ кВ, $E = 315$ кВ/см: 1 – КР; 2 – поверхность жидкости; 3 – контур воронки

Fig. 10. Negative needle $h_2 = 1.9$ mm, $U = 5$ kV, $E = 315$ kV/cm: 1 – CR; 2 – liquid surface; 3 – funnel contour

В заключение обсудим биологическое действие микроплазменной технологии и пути ее усовершенствования в связи с проведенными исследованиями.

Во-первых, при формировании КР в системе игла – плоскость в воздушной среде при атмосферном давлении формируются активные кислородные и азотные формы, определяющие его биологическое действие. Ионы кислорода O^+ при рекомбинации дают начало образованию озона и супероксида, а в присутствии влаги – пероксиду водорода; эти соединения в низких концентрациях оказывают выраженный бактерицидный эффект [3, с. 27], однако в избытке способны вызывать раздражение дыхательных путей и окислительный стресс [25, с. 221]. Азотные ионы N^+ и возбужденные молекулы N_2 инициируют образование оксида и диоксида азота (NO , NO_2): оксид азота выполняет физиологическую функцию сигнальной молекулы и стимулирует микроциркуляцию и регенерацию тканей, тогда как диоксид азота при превышении пороговых доз проявляет токсическое действие [17]. Недостатком подобных технологий является тот факт, что при высоких значениях

напряжения не учитывается образование вредных компонентов: озона O_3 , окислов азота и др.

Проведенные исследования показали, что наличие тонкой пленки специальных жидкостей (в данном случае глицерин) при сравнительно низких напряжениях позволяет генерировать полезные компоненты, такие как: гидроксильный радикал OH или органические пары и др. Это обеспечивает быструю инактивацию микроорганизмов и активацию процессов заживления. Высокие напряжения повышают концентрации вредных компонент и повреждают ДНК и клеточные мембраны.

Выводы

1. Проведённое исследование показало, что использование прослойки глицерина в системе ИВЖП позволяет реализовать новый способ получения устойчивой микроплазменной струи в положительном сильно неоднородном электрическом поле.

2. Установлено, что зажигание положительного коронного разряда в такой конфигурации происходит при напряжён-

ности электрического поля в межэлектродном зазоре $E^* \approx 3,6$ кВ/см и сопровождается плавным и стабильным ростом тока, тогда как в системе ИВП наблюдается участок флуктуаций тока и свечения, обусловленный неустойчивым формированием ионного облака.

3. Сравнительный анализ напряжённостей поля у острия показал сопоставимость критических значений для положительной и отрицательной короны (~ 160 – 200 кВ/см), однако физические механизмы их зажигания различны: для отрицательной короны устойчивость обеспечивается эмиссией электронов с катода, тогда как для положительной ключевую роль играют затравочные ионы и предионизация в межэлектродном промежутке. В случае системы с глицерином высокая диэлектрическая проницаемость жидкости приводит к концентрации силовых линий вдоль оси и формированию прижатого разряда, что обеспечивает стабильность короны и последующее развитие МПС.

4. Визуальная оценка спектра свечения показывает различие в ионном составе: в системе с жидкостью замечен вклад ОН и O_2^+ , что отличает её от разряда в воздушном промежутке.

5. Зарождение МПС с зазором 1 мм происходит на напряжении $U^* \approx 2,4$ кВ, напряжённость поля у острия $E^* = 163$ кВ/см, зарождение струи с зазором 0,5 мм на напряжении $U^* \approx 2$ кВ, напряжённость поля у острия $E^* = 159$ кВ/см.

6. При расстоянии от иглы до поверхности жидкости ≤ 1 мм струя зарождается без предварительного зажигания статического КР, т. к. КР сразу перерастает в микроплазменный разряд. Данный факт подтверждается совпадением напряжённости поля для зарождения КР и микроплазменной струи $E^* \sim 165$ кВ/см. Полученные результаты открывают перспективы применения метода для управляемой генерации ХП или устойчивых стримеров и расширяют понимание механизмов ионизации в сильно неоднородном поле при положительной игле.

Список литературы

1. Жакин А.И., Кузько А.Е. Ионизационные процессы в электродной системе отрицательная игла – плоскость. Эксперимент // Теплофизика высоких температур. 2024. Т. 62, № 5. С. 643–654. <https://doi.org/10.31857/S0040364424050016>.
2. Жакин А.И., Кузько А.Е. Ионизационные процессы в электродной системе отрицательная игла – плоскость. Инжекционные процессы // Теплофизика высоких температур. 2024. Т. 62, № 6. С. 823–831. <https://doi.org/10.31857/S0040364424060032>.
3. Kristof J., Blajan M.G., Shimizu K. A review on advancements in atmospheric plasma-based decontamination and drug delivery // Journal of Electrostatics. 2025. Vol. 157. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2025.104083>.
4. Herrmann A., Margot J., Hamdan A. Influence of voltage and gap distance on the dynamics of the ionization front, plasma dots, produced by nanosecond pulsed discharges at water surface // Journal of Physics D: Applied Physics. 2022. Vol. 55, no. 27. P. 275202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5c24>.
5. Validation of an indirect nonthermal plasma sterilization process for disposable medical devices packed in blisters and cartons / P. Seri, S. Nici, M. Cappelletti, S.G. Scaltriti, A. Popoli, A. Cristofolini [et al.] // Plasma Processes and Polymers. 2023. Vol. 20, no. 8. P. e2300012. <https://doi.org/10.1002/ppap.20230012>.
6. Laroussi M. The resistive barrier discharge: A brief review of the device and its biomedical applications // Plasma. 2021. Vol. 4, no. 1. P. 75–80. <https://doi.org/10.3390/plasma4010004>.

7. Hybrid dielectric barrier discharge reactor: Production of reactive oxygen–nitrogen species in humid air / D. Korzec, F. Freund, C. Bäuml, P. Penzkofer, O. Beier, A. Pfuch [et al.] // *Plasma*. 2025. Vol. 8, no. 2. P. 27.
8. Inactivation of bioaerosol particles in a single-pass multi-stage non-thermal plasma and ionization air cleaner / J. Masionis, D. Ciužas, E. Krugly, M. Tichonovas, T. Prasauskas, D. Martuzevičius // *Plasma*. 2025. Vol. 8, no. 2. P. 22. <https://doi.org/10.3390/plasma8020022>.
9. Маношкин Ю.В., Плотников А.А. Резистивно-барьерный разряд в атмосфере при малых разрядных промежутках для системы электродов «игла – плоскость» // *Труды Московского физико-технического института*. 2017. Т. 9, № 2. С. 64–72.
10. Becker S., Kornilov P. Flexible sources of cold atmospheric plasma jet // *Plasma*. 2024. Vol. 7, no. 4. P. 738–751. <https://doi.org/10.3390/plasma7040041>.
11. Highly efficient transfection effect of transdermal drug delivery via skin by hybrid bipolar arc plasma stimulation and dual pulse electroporation technique / E.-S. Kim, G. Enkhzaya, H.-S. Hwang, J. Han, C.-S. Kim, J.-W. Shin [et al.] // *IEEE Access*. 2021. Vol. 9. P. 21679–21688. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3056723>.
12. Effect of plasma discharge on epidermal layer structure in pig skin / A.G. Yahaya, J. Kristof, M. Blajan, F. Mustafa, K. Shimizu // *Plasma Medicine*. 2021. Vol. 11, no. 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2021039887>.
13. Plasma-activated liquid as a potential decontaminant in healthcare: assessment of antibacterial activity and use with cleaning cloths / M. Fallon, S. Kennedy, S. Daniels, H. Humphreys // *Journal of Hospital Infection*. 2024. Vol. 145. P. 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2024.01.008>.
14. A combination of high-voltage atmospheric cold plasma and cinnamaldehyde significantly increases inactivation of *Salmonella enterica* and *Escherichia coli* O157:H7 in raw pineapple juice / B. Lewis, A. Mendonca, P. Fortes-Da-Silva, T. Boylston, A. Little, Brehm-Stecher B. [et al.] // *SSRN Preprint*. 2024. 35 p. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4819317or>. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4819317>.
15. Superoxide anion in plasma-activated water triggers the removal of *Escherichia coli* biofilm / D. Xia, Y. Zhu, Y. Tang, Y. Yang, X. Chen // *Plasma Processes and Polymers*. 2023. Vol. 20, no. 5. Art. e2200229. 11 p. <https://doi.org/10.1002/ppap.202200229>.
16. Absorption of FD-150 into intestinal cells by microplasma / J. Kristof, A.G. Yahaya, M. Blajan, F. Mustafa, K. Shimizu // *Plasma Medicine*. 2023. Vol. 12, no. 4. P. 11–28. <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2023047884>.
17. Grebennikov S., Malinovskaya E., Litvinova O. Cold atmospheric plasma medicine: applications, challenges, and opportunities for predictive control // *Plasma*. 2025. Vol. 8, no. 2. Art. 26. <https://doi.org/10.3390/plasma8020026>.
18. Dudnikov V., Dudnikov A. Highly efficient small anode ion source // *Plasma*. 2021. Vol. 4, no. 2. P. 214–221. <https://doi.org/10.3390/plasma4020013>.
19. Лазерно- и магнетронно-модифицированные инжектирующие поверхности электродов для ЭГД-преобразователей / А.Е. Кузько, А.И. Жакин, А.П. Кузьменко, А.В. Кузько, А.А. Прибылов, В.В. Юшин // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2022. Т. 12, № 3. С. 147–168. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-147-168>.
20. Структурирование катодных электродов для ЭГД-насосов / В.Н. Лесных, А.Д. Паньков, И.В. Пульников, В.Р. Неведров // *Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства (НТ-04): материалы 3-й Международной конференции*. Курск: Университетская книга, 2023. С. 89–93.
21. Application of cold plasma therapy for managing subclinical mastitis in cows induced by *streptococcus agalactiae*, *streptococcus uberis* and *escherichia coli* / V. Juozaitienė, V. Jonikė, D. Mar-dosaitė-Busaitienė, L. Gričiuvienė, E. Kaminskienė, J. Radzijeuskaja [et al.] // *Veterinary and Animal Science*. 2024. Vol. 25. Art. 100378. 12 p. <https://doi.org/10.1016/j.vas.2024.100378>.

22. Antibacterial approaches in tissue engineering using metal ions and nanoparticles: From mechanisms to applications / M. Godoy-Gallardo, U. Eckhard, L.M. Delgado, Y.J.D. de Roo Puente, M. Hoyos-Nogués, F.J. Gil [et al.] // *Bioactive Materials*. 2021. Vol. 6. P. 4470–4490. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.042>.

23. Аэроионотерапия в программах комплексной медицинской реабилитации / А.В. Червинская, М.А. Хан, И.И. Иванова, Е.В. Филатова // *Восстановительные биотехнологии, профилактическая, цифровая и предиктивная медицина*. 2025. Т. 2, № 1. С. 46–65. <https://doi.org/10.17116/rbpdpm2025201146>.

24. Positive corona discharge of rod-plate electrodes in high-speed airflow / Q. Wu, Y. Wang, Z. Du, Z. Wu, Y. Deng, X. Wen // *High Voltage*. 2024. Vol. 9, no. 4. P. 337–350. <https://doi.org/10.1049/hve2.12416>.

25. Investigating the influence of free-electron pulses and neutral excited species formation on discharge development: by PD quantum optics analysis and plasma simulation / Y. Feng, Z. Cai, S. Yuan, S. Ma, E. Hui // *IEEE Access*. 2024. Vol. 12. P. 54510–54523. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3394272>.

26. Thomas J., Volkov A.G. Electrochemical reactions at the boundary areas between cold atmospheric pressure plasma, air, and water // *Plasma*. 2024. Vol. 7. P. 891–903. <https://doi.org/10.3390/plasma7040049>.

References

1. Zhakyn A.I., Kuzko A.E. Ionization processes in the electrode system “negative needle–plane”. Experiment. *High Temperature*. 2024;62(5):643–654. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0040364424050016>.

2. Zhakyn A.I., Kuzko A.E. Ionization processes in the electrode system “negative needle–plane”. Injection processes. *High Temperature*. 2024;62(6):823–831. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0040364424060032>.

3. Kristof J., Blajan M.G., Shimizu K. A review on advancements in atmospheric plasma-based decontamination and drug delivery. *Journal of Electrostatics*. 2025. Vol. 137. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2025.104083>.

4. Herrmann A., Margot J., Hamdan A. Influence of voltage and gap distance on the dynamics of the ionization front, plasma dots, produced by nanosecond pulsed discharges at water surface. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2022;55(27):275202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5c24>.

5. Seri P., Nici S., Cappelletti M., Scaltriti S.G., Popoli A., Cristofolini A., et al. Validation of an indirect nonthermal plasma sterilization process for disposable medical devices packed in blisters and cartons. *Plasma Processes and Polymers*. 2023;20(8):e2300012. <https://doi.org/10.1002/ppap.20230012>.

6. Laroussi M. The resistive barrier discharge: A brief review of the device and its biomedical applications. *Plasma*. 2021;4(1):75–80. <https://doi.org/10.3390/plasma4010004>.

7. Korzec D., Freund F., Bäuml C., Penzkofer P., Beier O., Pfuch A., et al. Hybrid dielectric barrier discharge reactor: production of reactive oxygen–nitrogen species in humid air. *Plasma*. 2025;8(2):27.

8. Masionis J., Ciužas D., Krugly E., Tichonovas M., Prasauskas T., Martuzevičius D. Inactivation of bioaerosol particles in a single-pass multi-stage non-thermal plasma and ionization air cleaner. *Plasma*. 2025;8(2):22. <https://doi.org/10.3390/plasma8020022>.

9. Manoshkin Yu.V., Plotnikov A.A. Resistive-barrier discharge in atmosphere at small discharge gaps for the “needle–plane” electrode system. *Trudy Moskovskogo fiziko-tehnicheskogo instituta = Proceedings of the Moscow Institute of Physics and Technology*. 2017;9(2):64–72. (In Russ.)

10. Becker S., Kornilov P. Flexible sources of cold atmospheric plasma jet. *Plasma*. 2024;7(4):738–751. <https://doi.org/10.3390/plasma7040041>.
11. Kim E.-S., Enkhzaya G., Hwang H.-S., Han J., Kim C.-S., Shin J.-W., et al. Highly efficient transfection effect of transdermal drug delivery via skin by hybrid bipolar arc plasma stimulation and dual pulse electroporation technique. *IEEE Access*. 2021. P. 21679–21688. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3056723>.
12. Yahaya A.G., Kristof J., Blajan M., Mustafa F., Shimizu K. Effect of plasma discharge on epidermal layer structure in pig skin. *Plasma Medicine*. 2021;11(1):1–13. <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2021039887>.
13. Fallon M., Kennedy S., Daniels S., Humphreys H. Plasma-activated liquid as a potential decontaminant in healthcare: assessment of antibacterial activity and use with cleaning cloths. *Journal of Hospital Infection*. 2024;145:218–223. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2024.01.008>.
14. Lewis B., Mendonca A., Fortes-Da-Silva P., Boylston T., Little A., Brehm-Stecher B., et al. A combination of high-voltage atmospheric cold plasma and cinnamaldehyde significantly increases inactivation of *Salmonella enterica* and *Escherichia coli* O157:H7 in raw pineapple juice. *SSRN Preprint*. 2024. 35 p. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4819317> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4819317>.
15. Xia D., Zhu Y., Tang Y., Yang Y., Chen X. Superoxide anion in plasma-activated water triggers the removal of *Escherichia coli* biofilm. *Plasma Processes and Polymers*. 2023;20(5):e2200229. <https://doi.org/10.1002/ppap.202200229>.
16. Kristof J., Yahaya A.G., Blajan M., Mustafa F., Shimizu K. Absorption of FD-150 into intestinal cells by microplasma. *Plasma Medicine*. 2023;12(4):11–28. <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2023047884>.
17. Grebennikov S., Malinovskaya E., Litvinova O. Cold atmospheric plasma medicine: applications, challenges, and opportunities for predictive control. *Plasma*. 2025;8(2):26. <https://doi.org/10.3390/plasma8020026>.
18. Dudnikov V., Dudnikov A. Highly efficient small anode ion source. *Plasma*. 2021;4(2):214–221. <https://doi.org/10.3390/plasma4020013>.
19. Kuzko A.E., Zhakyn A.I., Kuzmenko A.P., Kuzko A.V., Pribylov A.A., Yushin V.V. Laser- and magnetron-modified injecting electrode surfaces for EHD converters. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022;12(3):147–168. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-147-168>.
20. Lesnykh V.N., Pankov A.D., Pulnikov I.V., Nevedrov V.R. Structuring of cathode electrodes for EHD pumps. In: *Aktual'nye voprosy nauki, nanotekhnologii, proizvodstva (NT-04): materialy 3-i Mezhdunarodnoi konferentsii = Current Issues in Science, Nanotechnology, and Production (NT-04): Proceedings of the 3rd International Conference*. Kursk: Universitetskaya kniga; 2023. P. 89–93. (In Russ.)
21. Juozaitienė V., Jonikė V., Mardosaitė-Busaitienė D., Gričiuvienė L., Kaminskienė E., Radzijevskaja J., et al. Application of cold plasma therapy for managing subclinical mastitis in cows induced by streptococcus agalactiae, *Streptococcus uberis* and *Escherichia coli*. *Veterinary and Animal Science*. 2024;25:100378. <https://doi.org/10.1016/j.vas.2024.100378>.
22. Godoy-Gallardo M., Eckhard U., Delgado L.M., de Roo Puente Y.J.D., Hoyos-Nogues M., Gil F.J., et al. Antibacterial approaches in tissue engineering using metal ions and nanoparticles: From mechanisms to applications. *Bioactive Materials*. 2021;6:4470–4490. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.042>.
23. Chervinskaya A.V., Khan M.A., Ivanova I.I., Filatova E.V. Aeroionotherapy in comprehensive medical rehabilitation programs. *Vosstanovitel'nye biotekhnologii, profilakticheskaya, tsifrovaya*

i prediktivnaya meditsina = Restorative Biotechnologies, Preventive, Digital and Predictive Medicine. 2025;2(1):46-65. (In Russ.) <https://doi.org/10.17116/rbpdpm2025201146>.

24. Wu Q., Wang Y., Du Z., Wu Z., Deng Y., Wen X. Positive corona discharge of rod-plate electrodes in high-speed airflow. *High Voltage*. 2024;9(4):337-350. <https://doi.org/10.1049/hve2.12416>.

25. Feng Y., Cai Z., Yuan S., Ma S., Hui E. Investigating the influence of free-electron pulses and neutral excited species formation on discharge development: by PD quantum optics analysis and plasma simulation. *IEEE Access*. 2024;12:54510-54523. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3394272>.

26. Thomas J., Volkov A.G. Electrochemical reactions at the boundary areas between cold atmospheric pressure plasma, air, and water. *Plasma*. 2024;7:891-903. <https://doi.org/10.3390/plasma7040049>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Лесных Василий Николаевич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: liesnykh.00@mail.ru, ORCID: 0009-0001-5400-0431, Researcher ID: NNG-1550-2025

Vasily N. Lesnykh, Postgraduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: liesnykh.00@mail.ru, ORCID: 0009-0001-5400-0431, Researcher ID: NNG-1550-2025

Жакин Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

Anatoly I. Zhakin, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

Кузько Андрей Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kuzko@mail.ru, Researcher ID: 7801324495

Andrey E. Kuzko, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kuzko@mail.ru, Researcher ID: 7801324495

УДК 537.523.2

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-173-180>



Частотно-размерные магнитоупругие эффекты в магнетике с учетом смещений ДГ

Л.П. Петрова¹, Н.М. Игнатенко^{1✉}, А.А. Солдатов¹

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

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Резюме

Цель. Расчетным путем выявить закономерности, связанные с частотно-размерными магнитоупругими эффектами в магнетике с учетом смещений ДГ. Выполнить описание частотно-размерных эффектов, обусловленных геометрическими параметрами доменных границ относительно длины волны напряжений. Поскольку доменные границы обладают определенной инертностью, то это приводит к некоторым особенностям при их смещении под действием силовых полей.

Методы. В работе изложен алгоритм расчета составляющих потерь, основанный на макроскопическом подходе, и выяснена причина их уменьшения при критических частотах в случае малых напряжений σ . Рассмотрение ведется на основе модели гибкой доменной границы. Предложенные методы аналитического описания диссипации магнитоупругой энергии и машинного моделирования соответствующих процессов будут полезны и для научных, и для практических целей, например, при создании специальных электро- и радиотехнических ферромагнитных материалов.

Результаты. Анализ показал, что магнитоупругие потери, возникающие при упругих колебаниях на критических частотах в магнетике, достигают минимума при условии, что волновой фронт не будет совпадать с плоскостью доменной границы в ее первоначальном положении. Это справедливо для доменных границ, закрепленных точечными или линейными дефектами.

Заключение. Приближение собственных частот колебаний ДГ к критическим значениям приводит к резкому росту резонансной составляющей внутреннего трения. Результирующее же её значение под влиянием этой составляющей изменяется незначительно. Выявленные в работе особенности диссипации магнитоупругой энергии представляют интерес в лабораторных исследованиях и перспективны для практики при определении ориентировки кристаллов и описании текстуры, а также при создании новых перспективных магнитных материалов.

Ключевые слова: магнетики; упругие волны; доменные границы; вектор спонтанной намагниченности; внутреннее трение; коэффициент поглощения; механострикция.

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

Для цитирования: Петрова Л.П., Игнатенко Н.М., Солдатов А.А. Частотно-размерные магнитоупругие эффекты в магнетике с учетом смещений ДГ // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 173–180. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-173-180>.

Поступила в редакцию 20.08.2025

Подписана в печать 03.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Frequency-dimensional magnetoelastic effects in a magnet taking into account the DG offsets

Lyudmila P. Petrova¹, Nikolay M. Ignatenko¹✉, Andrey A. Soldatov¹

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

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Abstract

Purpose. It is calculated to identify patterns related to frequency-dimensional magnetoelastic effects in a magnet, taking into account DG displacements. To describe the frequency-dimensional effects caused by the geometric parameters of the domain boundaries relative to the voltage wavelength. Since domain boundaries have a certain inertia, this leads to some peculiarities when they shift under the influence of force fields.

Methods. The paper describes an algorithm for calculating the loss components based on a macroscopic approach, and elucidates the reason for their decrease at critical frequencies in the case of low voltages σ . The review is based on the flexible domain boundary model. The proposed methods for the analytical description of magnetically elastic energy dissipation and machine modeling of the corresponding processes will be useful for both scientific and practical purposes, for example, when creating special electro- and radio-technical ferromagnetic materials.

Results. The analysis showed that magnetically elastic losses arising from elastic vibrations at critical frequencies in a magnet reach a minimum, provided that the wavefront does not coincide with the plane of the domain boundary in its initial position. This is true for domain boundaries fixed by point or linear defects.

Conclusion. The approximation of the natural oscillation frequencies of the DG to critical values leads to a sharp increase in the resonant component of internal friction. The resulting value, under the influence of this component, changes slightly. The revealed features of magnetically elastic energy dissipation are of interest in laboratory research and are promising for practice in determining crystal orientation and texture description, as well as in creating new promising magnetic materials.

Keywords: magnetics; elastic waves; domain boundaries; spontaneous magnetization vector; internal friction; absorption coefficient; mechanostriiction.

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

For citation: Petrova L.P., Ignatenko N.M., Soldatov A.A. Frequency-dimensional magnetoelastic effects in a magnet taking into account the DG offsets. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):173–180. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-173-180>.

Received 20.08.2025

Accepted 03.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Работа М. Киттеля [1] является одной из первых теоретических работ по теории магнитных доменов и их поведению в магнитных полях. В исследовании В.В. Волкова и В.А. Бокова [2] рассмотрена динамика доменной стенки, а в работе Б.В. Петухова [3] рассчитывается скорость движения ДГ в квазидоменной наносистеме, в [4] исследуется динамика ДГ в ультратонких магнитных материалах, в работе В.Г. Барьяхтара и др. [5], также приве-

дены исследования динамики ДГ, но уже в слабых ферромагнетиках, работа О.Ю. Комина и др. [6] посвящена экспериментальному исследованию скорости ДГ в магнитных полях, а в [7] приводятся исследования магнитомеханических свойств эластичных магнитных композитов. В работе В.Г. Шаврова и В.И. Щеглова [8] исследуется динамика намагниченности магнетика при изменении ориентации равновесного состояния вектора намагниченности, а в монографии В.Г. Шаврова и др.

[9] приведены исследования взаимодействия спиновых, упругих и электромагнитных волн в магнитных материалах с разными типами магнитного упорядочения. В [10] для описания движения доменной стенки GdFeCo используется метод двукратной высокоскоростной фотографии. В работе [11] рассмотрены особенности магнитоупругой СВЧ динамики трехслойной структуры, в [12] – магнитоупругие аномалии в динамике доменных границ.

Как оказалось, закономерности, связанные с частотно-размерными магнитоупругими эффектами в магнетике с учетом смещений ДГ, в открытых источниках не были раскрыты.

Рассмотрим особенности обратимых смещений ДГ, связанные с геометрией последних, с учетом исследований, приведенных в [13] и [14], и спецификой воздействий на них упругих волн.

В работе [14] рассматривались эффекты, связанные с осцилляцией ДГ под действием упругих воздействий (при критических частотах). Исследования показали, что когда волновой фронт не совпадает с начальным положением плоскости ДГ, потери, не зависящие от амплитуды, минимальны¹. Однако, если частоты колебаний ДГ приближаются к критическим, внутреннее трение Q^{-1} резко возрастает. При этом эффективное значение Q^{-1} (обусловленное первой составляющей) практически не меняется [15].

Обозначим задачи:

– из адекватной опыту модели гибкой ДГ в случае линейного отклика найти особенности изменения величин $Q^{-1}(\omega)$, $\alpha(\omega)$ и $\Delta(E^{-1})$;

– предложить алгоритм расчёта составляющей $Q^{-1}(\omega)$, $\alpha(\omega)$, обнаруживающей максимум в интервале частот вблизи ω_K и резонансных.

Рассмотрим идеологию нахождения двух составляющих магнитоупругих потерь в магнетике, влияние на них геометрии ДГ, а также направления волнового вектора упругой волны к плоскости ДГ.

Материалы и методы

Рассмотрение будем вести с использованием модели гибкой границы. Для этого случая нечетные гармоники при описании осцилляций ДГ зануляются, а четные нет. Четные гармоники и дают среднюю нулевую механострикцию и значение $\alpha = 0$ и $Q^{-1} = 0$. Возникновение резонансных колебаний ДГ может привести к значительным потерям в области высоких частот (за счет потерь энергии ДГ на процессы излучения).

Для 90° ДГ в плоскости (110), задав граничные условия для её уравнения:

$$\ddot{u} + \frac{\beta_c}{m_e} \dot{u} - \frac{\gamma}{m_e} (u''_{x'x'} + u''_{z'z'}) + \frac{k'}{m_e} u = g(x', z, t) = F \sin\left(\omega t - \frac{kx'}{\sqrt{2}}\right), \quad (1)$$

$$\text{с силой } F = \frac{3\lambda_{100}}{2m_e} (\cos^2 \beta_1 - \cos^2 \beta_2) \sigma_0 e^{-\alpha r}$$

для одноосного напряжения σ вдоль $\vec{r}(\beta_i)$, разлагаем в ряд искомую функцию $u(x', z, t)$ по синусам. Откуда с учетом граничных условий находим искомые коэффициенты (в ряде Фурье):

$$g_{mn}(t) = 2n\pi B \left\{ \begin{aligned} &\sin \omega t [\cos \alpha' \cos n\pi - 1] - \\ &-\cos \omega t \sin \alpha' \cos n\pi \end{aligned} \right\},$$

¹ Игнатенко Н.М. Механизмы релаксационных явлений в макро- и наноразмерных магнитоэлектроупорядоченных системах в

области линейного отклика: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Курск, 2009. 384 с.

где $B = \frac{4F(1 - \cos m\pi)}{2m\pi(\alpha'^2 - n^2\pi^2)}$, $\alpha' = \frac{k\ell_{x'}}{\sqrt{2}} = \frac{\ell_{x'}\omega}{\sqrt{2}v}$.

Отсюда вытекает, что когда $\alpha' = 0$ (волновой вектор упругой волны совпадает с нормалью к ДГ), значения $g_{nm} = 0$ (для четных n), $g_{nm} \neq 0$ (для четных n). Для случая $\alpha' \neq 0$ и $\alpha' = (2N + 1)\pi$, где $N = 0, 1, 2, \dots$, будут отличны от нуля g_{nm} и с четными и с нечетными значениями n . Для произвольного случая (для значения α') для четных n коэффициенты Фурье находятся из

$$g_{nm} = -4\pi n B \cos\left(\omega t - \frac{\alpha'}{2}\right) \sin \frac{\alpha'}{2} = C_{nm} \cos\left(\omega t - \frac{\alpha'}{2}\right).$$

Из гармонического анализа следует, что по найденным компонентам Фурье $U_{nm}(x', z, t)$ можно найти фазовые запаздывания δ_{nm} и nm -составляющую Q_{nm}^{-1} .

Отсюда можно сделать вывод, что основной вклад во внутреннее трение определяется низшими гармониками, причем вблизи резонансных частот Q_{nm}^{-1} максимальны.

Таким образом, в случае критических частот, близких к резонансным, для четных гармоник с учетом резонанса ДГ результирующее значение Q^{-1} может быть значительным, что затрудняет выявление (экспериментально) спада $Q^{-1}(\omega)$. Следует иметь в виду, что наличие в магнетиках разных типов ДГ и разброса по их размерам расширяет области как критических частот ω_k , так и резонансных ω_p , к их взаимному перекрытию. В [13; 14] решалась задача о более строгом нахождении резонансной составляющей внутреннего трения, связанного с рассеиванием энергии сегментами ДГ (с учетом его составляющих Q_{nm}^{-1}) за период $T = 2\pi/\omega$, которая равна

$$\Delta W = \int_0^T \dot{U} F \sin(\omega t - \chi) dt, \quad (2)$$

где $U = \sum U_{nm}$, а $\chi = kx' / \sqrt{2}$. Окончательно получается резонансная составляющая

$$Q^{-1} = \frac{\sum_{nm} \dot{U} \sin \delta'_{nm}}{\left[\left(\sum_{nm} \dot{U}_{nm} \cos \delta'_{nm} \right)^2 + \left(\sum_{nm} \dot{U}_{nm} \sin \delta'_{nm} \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (3)$$

где $\delta'_{nm} = \delta_{nm} + \frac{\alpha'}{2} - \chi$, $m = 0, 1, 2, 3, \dots$, а $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Здесь учтено, что для любых частот будут отличаться от нуля и четные, и нечетные гармоники по n в $g_{nm}(t)$, которые и формируют результирующее внутреннее трение, связанное с осцилляциями ДГ.

Результаты и их обсуждение

Вследствие частотно-размерных эффектов динамический ΔE -эффект оказывается связанным только с процессами обратимых вращений. Это объясняется тем, что для четных n усредненная по ДГ механострикция не оказывает влияния на результат (равна нулю). По усредненной для ДГ компоненте Фурье U_{nm} (при нечетных n) и соответствующей ей механострикции для всех типов не 180° ДГ получается уравнение для нахождения скорости волны через $V_0(\beta_i) = (E_0 / \rho)^{1/2}$ и параметры магнетика и для коэффициента поглощения α и динамического ΔE -эффекта. Отсюда следует, что при $\omega \rightarrow \omega_k$ величина $\alpha \rightarrow 0$, $V \rightarrow V_0$, $\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$, как и $Q^{-1} \rightarrow 0$, без учета процессов вращения векторов спонтанной намагниченности. Это имеет место, когда длина упругой волны становится соизмеримой с размером доменной

границы. Тогда нечетные гармоники в разложении смещения ДГ в двойной ряд Фурье обращаются в ноль, а четные приобретают ненулевые значения, способствуя увеличению резонансных потерь. Это, а также большая дисперсия ДГ по их размерам и типу приводят к тому, что результирующее значение Q^{-1} в этой области ω_k и ω_p частот не будет резко изменяться. Частотно-размерные эффекты более детально можно рассмотреть и с нескольких иных позиций. Так как в модели гибкой ДГ её смещение u отстает по фазе от упругого напряжения на некоторый угол, то с учетом этого вводится усредненное фазовое запаздывание для нее по всем гармоникам $\varphi_{\text{ср}}$.

В этом случае ДГ рассматриваем в виде мембраны, которая колеблется под действием только упругой силы $g(x', z, t)e^{-i\varphi_{\text{ср}}}$ без учета диссипации

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{\beta_c}{m} \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\gamma}{m} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} \right) + \frac{k}{m} U = g(x', z, t). \quad (4)$$

Уравнение (4) для ДГ $\parallel (110)$ дает собственные решения, соответствующие убыли магнитоупругих потерь. Зануление их возможно при одновременном выполнении условий

$$\sin\left(\frac{k\ell_{x'}}{\sqrt{2}} \pm n\pi\right) = 0 \text{ и } \cos\left(\frac{k\ell_{x'}}{\sqrt{2}} \pm n\pi\right) = 0, \quad (5)$$

что нереально, т. е. реально $g_{nm} = 0$ либо при четных, либо нечетных n . Аналогичное имеет место и для 90° ДГ $\parallel (010)$ для σ -волны с $\vec{k} \parallel [100]$, когда условия зануления среднего смещения этой ДГ примут вид $\ell_x = (2N + 1)\lambda/2$, где $N = 0, 1, 2$. Если Δ – разность хода для крайних точек ДГ волнового фронта, то условие для частот, отвечающих минимумам Q^{-1} , будет справедливо при $\alpha\Delta \ll 1$ и определяются эти частоты только размерами ДГ. Условие $\alpha\Delta \ll 1$ в реальных магнетиках достаточно

хорошо выполняется, но с ростом N оно теряет силу и среднее смещение ДГ не равно нулю.

Для железа можно взять $\gamma \approx 0,9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $m_s \approx 10^{-9}$ кг/м² и $a = \left(\frac{\gamma}{m_s}\right)^{1/2} \approx 0,95 \cdot 10^3$ м/с. В этом случае при $N = 0$, $\ell_{x'} \approx 10^{-2}$ м (наибольший реальный размер) граничная частота будет равна $\nu_{\text{гр}} \cong \frac{a}{2\ell_{x'}} \approx 0,47 \cdot 10^5$ Гц.

Таким образом, границей применимости теории магнитоупругих потерь, связанных с осцилляциями ДГ для случая $\lambda \gg l_x$, будет выполнение условия $\nu \leq \nu_{\text{гр}}$.

Следует иметь в виду, что в реальных кристаллах имеется значительный разброс ℓ_x , ℓ_y , ℓ_z , отличающийся на порядки, что приводит к значительному уширению области граничных частот $\nu_{\text{гр}}$.

Выводы

Исходя из модели жестко закрепленных ДГ, можно заключить, что при определенных частотах, которые обусловлены только размером доменных границ, скоростью упругой волны и ее волновым вектором, в магнетиках происходит минимизация магнитоупругих потерь. В этом случае динамический ΔE -эффект будет приближаться к значению, соответствующему заблокированным ДГ.

Есть также основания считать, что даже при нежестком закреплении доменных границ дефектами частотно-размерные эффекты, описанные выше, будут иметь место и для модели локального закрепления. Следовательно, можно ожидать, что аналогичные эффекты, приводящие к обнулению среднего смещения ДГ в поле асинфазной упругой волны, будут наблюдаться и при отрыве ДГ от мест их закрепления.

Список литературы

1. Киттель М. Физическая теория доменной структуры ферромагнетиков // Успехи физических наук. 1950. Т. XLI, вып. 4. С. 452-544.
2. Волков В.В., Боков В.А. Динамика доменной стенки в ферромагнетиках (Обзор) // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, вып. 2. С. 193-221.
3. Петухов Б.В. Эффективная скорость движения доменной границы в квазиодномерной наносистеме при множественном рождении доменов новой фазы // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, вып. 6. С. 1238-1242.
4. Сукстанский А.Л., Тарасенко В.В. Динамика доменных границ в ультратонких магнитных пленках // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1977. Т. 12, вып. 4(10). С. 1476-1489.
5. Барьяхтар В.Г., Иванов Б.А., Четкин М.В. Динамика доменных границ в слабых ферромагнетиках // Успехи физических наук. 1985. Т. 146, вып. 3. С. 417-458. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0146.198507b.0417>.
6. Комина О.Ю., Жуков Е.А., Щербаков Ю. Измерение скорости движения доменных границ в YFeO₃ во внешних постоянных магнитных полях // Вестник Тихоокеанского государственного университета. 2016. № 1(40). С. 13-18.
7. Borin D., Stepanov G. Magneto-mechanical properties of elastic hybrid composites // Physical Sciences Reviews. 2020. Vol. 7, is. 10. <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0126>.
8. Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамика намагниченности в условиях изменения её ориентации. М.: Физматлит, 2019. 472 с.
9. Шавров В.Г., Бучельников В.Д., Бычков И.В. Связанные волны в магнетиках: монография. М.: Физматлит, 2019. 480 с.
10. Исследование динамики доменной границы GdFeCo методом двукратной высокоскоростной фотографии / К.Н. Prabhakara, Т.Б. Шапаева, В.В. Юрлов, К.А. Звездин, А.К. Звездин, С.С. Davies [и др.] // Физика твердого тела. 2023. Т. 65, вып. 2. С. 248-253.
11. Особенности магнитоупругой СВЧ-динамики трехслойной структуры / Л.Н. Котов, М.Ю. Дианов, В.С. Власов, Ф.Ф. Асадуллин // Известия РАН. Серия физическая. 2022. Т. 86, № 9. С. 1363-1368.
12. Звездин Л.К., Мухин А.А., Попков А.Ф. Магнитоупругие аномалии в динамике доменных границ в слабых ферромагнетиках: препринт ФИАН СССР. М., 1982. №108. 65 с.
13. Родионов А.А., Сергеева О.В. О наклонном падении упругих волн на доменные границы // Релаксационные явления в твердых телах: тезисы докладов XX Международной конференции. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1999. С. 191-192.
14. Родионов А.А., Сергеева О.В. О резонансе доменных границ в упругих полях // Известия Курского государственного технического университета. 2000. № 4. С. 169-176.
15. Игнатенко Н.М. Особенности диссипации энергии и упругих явлений в магнетиках в области линейного отклика: монография / Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2013. 154 с.

References

1. Kittel M. The physical theory of the domain structure of ferromagnets. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk = Physics Uspekhi*. 1950;XLI(4):452-544.
2. Volkov V.V., Bokov V.A. Dynamics of the domain wall in ferromagnets (review). *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*. 2008;50(2):193-221. (In Russ.)
3. Petukhov B.V. Effective velocity of the domain boundary in a quasi-one-dimensional nnosystem at multiple birth of domains of a new phase. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*. 2018;60(6):1238-1242. (In Russ.)

4. Sukstansky A.L., Tarasenko V.V. Dynamics of domain boundaries in ultrathin magnetic films. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1977;12(4):1476-1489. (In Russ.)
5. Baryatinsky V.G., Ivanov B.A., Chetkin M.V. Dynamics of domain faces in weak ferromagnets. *Achievements of the Physical Sciences*. 1985;146(3):417-458. (In Russ.) <https://doi.org/10.3367/UFNr.0146.198507b.0417>.
6. Komina O.Yu., Zhukov E.A., Shcherbakov Yu.I. Measuring of domain wall speed in YFeO₃ in external permanent magnetic fields. *Vestnik Tikhookeanskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Pacific State University*. 2016;(1):13-18. (In Russ.)
7. Borin D., Stepanov G. Magneto-mechanical properties of elastic hybrid composites. *Physical Sciences Reviews*. 2020;7(10). <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0126>. (In Russ.)
8. Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Dynamics of magnetization in conditions of changing its orientation. Moscow: Fizmatlit; 2019. 472 p. (In Russ.)
9. Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Bychkov I.V. Related waves in magnets. Moscow: Fizmatlit; 2019. 480 p. (In Russ.)
10. Prabhakara K.H., Shapaeva T.B., Yurlov V.V., Zvezdin K.A., Zvezdin A.K., Davies C.S., et al. Investigation of the dynamics of the GdFeCo domain boundary by the method of double high-speed photography. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*. 2023;65(2):248-253. (In Russ.)
11. Kotov L.N., Dianov M.Yu., Vlasov V.S., Asadullin F.F. Features of magnetically elastic microwave dynamics of a three-layer structure. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya = Izvestia of the Russian Academy of Sciences. Physical series*. 2022;86(9):1363-1368. (In Russ.)
12. Zvezdin L.K., Mukhin A.A., Popkov A.F. Magnetoelastic anomalies in the dynamics of domain boundaries in weak ferromagnets: preprint of the Institute of Physics and Technology of the USSR. No. 108. Moscow; 1982. 65 p. (In Russ.)
13. Rodionov A.A., Sergeeva O.V. On the oblique incidence of elastic waves on domain boundaries. In: *Relaksatsionnyy yavleniya v tverdykh telakh: tezisy dokladov XX Mezhdunarodnoi konferentsii = Relaxation Phenomena in Solids. Abstracts of the XX International conference*. Voronezh: Izd-vo Voronezh. gos. un-ta; 1999. P. 191-192. (In Russ.)
14. Rodionov A.A., Sergeeva O.V. On the resonance of domain boundaries in elastic fields. *Izvestiya Kurskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of the Kursk State Technical University*. 2000;(4):169-176. (In Russ.)
15. Ignatenko N.M. Features of energy dissipation and elastic phenomena in magnetics in the linear response region. Kursk: Yugo-Zap. gos. un-t; 2013. 154 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

Петрова Людмила Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: petrovalp@inbox.ru,
ORCID: 0009-0007-8883-5983,
SPIN-код: 7656-4073

Lyudmila P. Petrova, Candidat of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: petrovalp@inbox.ru,
ORCID: 0009-0007-8883-5983,
SPIN-код: 7656-4073

Игнатенко Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru

Солдатов Андрей Александрович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: SoldatovAndAl@gmail.com, ORCID: 0009-0003-1108-8511

Nikolay M. Ignatenko, 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: inmkstu@bk.ru

Andrey A. Soldatov, Postgraduate Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: soldatovandal@gmail.com, ORCID: 0009-0003-1108-8511

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.975

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-181-194>

Коррозионная стойкость токоотводов с магнетронным покрытием из Ti на положительных электродах свинцово-кислотных аккумуляторов

А.П. Кузьменко^{1✉}, В.В. Родионов¹, А.И. Колпаков¹, Е.А. Гречушников^{1,2},
М.А. Пугачевский¹, А.В. Кочура¹

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

² Курский аккумуляторный завод
пр-т Ленинского Комсомола, д. 40, г. Курск 305026, Российская Федерация

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Комплексная характеристика положительных электродов свинцово-кислотного аккумулятора с двухсторонним коррозионностойким магнетронным покрытием из титана.

Методы. Магнетронное распыление особо чистой мишени из Ti на обе стороны серийных типоразмеров токоотводов положительных электродов 2-вольтовой модельной ячейки свинцово-кислотного аккумулятора (два токоотвода отрицательных и между ними один положительный электрод) осуществлялось при мощности $P = 300$ Вт в течение $t = 10$ мин. Характеризация магнетронных пленок проводилась методами рентгенофазового анализа, сканирующей (растровой) электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа. Сравнивались коррозионная устойчивость и электрические характеристики 2-вольтовых модельных ячеек с токоотводами положительных электродов с покрытием из Ti и без него.

Результаты. По результатам рентгенофазового анализа в магнетронных титановых покрытиях обнаружено формирование оксидной пленки из диоксида титана, которая не изменяла измеряемые электрические характеристики и играла роль дополнительной химической пассивации. Емкости полностью заряженных 2-вольтовых модельных ячеек, определенные в испытаниях при разряде током 20-часового режима 0,75 А и током холодной прокрутки 50 А при температурах минус 18°C и минус 30°C, были сопоставимы с серийно выпускаемыми аккумуляторами.

Заключение. Свинцовые токоотводы положительных пластин с магнетронным покрытием титана показали высокую коррозионную стойкость по сравнению с серийно выпускаемыми свинцово-кислотными аккумуляторами после 26-дневного нагрева при 60°C, в том числе при заряде при постоянном напряжении 2,33 В в течение 13 суток без изменения первоначальных электрических характеристик. После проведенных испытаний модельных ячеек по визуальному сравнению токоотводов положительных электродов с покрытием из Ti и без него отмечено отсутствие разрывов в сегментах решеток и повышенная развитость поверхностей, что свидетельствует о повышении их коррозионной стойкости, что крайне важно при производстве таких аккумуляторов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор; коррозионная стойкость; токоотводы; положительные электроды; магнетронное распыление.

Финансирование: Статья подготовлена в рамках государственного задания на 2025 год № 075-03-2025-526.

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

Для цитирования: Коррозионная стойкость токоотводов с магнетронным покрытием из Ti на положительных электродах свинцово-кислотных аккумуляторов / А.П. Кузьменко, В.В. Родионов, А.И. Колпаков, Е.А. Гречушников, М.А. Пугачевский, А.В. Кочура // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 181–194. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-181-194>.

Поступила в редакцию 19.08.2025

Подписана в печать 03.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Corrosion resistance of current leads of positive electrodes with a Ti magnetron coating of lead-acid batteries

Aleksander P. Kuzmenko¹✉, Vladimir V. Rodionov¹, Artem I. Kolpakov¹, Evgeny A. Grechushnikov^{1,2}, Maksim A. Pugachevskii¹, Aleksey V. Kochura¹

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

² Kursk Battery Plant
40 Leninskogo Komsomola Ave., Kursk 305026, Russian Federation

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose of the research. Comprehensive characterization of lead-acid battery positive electrodes with a double-sided corrosion-resistant Titanium magnetron coating.

Methods. Magnetron sputtering of a high-purity Ti target onto both sides of standard-sized positive electrode current leads of a 2-volt model cell of the lead-acid battery (two negative current leads and one positive electrode between them) was performed at a power of $P = 300$ W for $t = 10$ min. Magnetron films were characterized using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive analysis. The corrosion resistance and electrical characteristics of 2-volt model cells with positive electrode current leads coated with and without Ti were compared.

Results. X-ray diffraction analysis revealed the formation of a titanium dioxide oxide film in the magnetron titanium coatings. This film did not alter the measured electrical characteristics and acted as additional chemical passivation. The capacities of fully charged 2-volt model cells, determined in tests under 20-hour discharge conditions with a 0.75 A current and a 50 A cold cranking current at temperatures of -18°C and -30°C , were comparable to those of commercially available batteries.

Conclusion. Lead current leads of positive plates with a titanium magnetron coating demonstrated high corrosion resistance compared to commercially available lead-acid batteries after 26 days of heating at 60°C , including charging at a constant voltage of 2.33 V for 13 days without changing their initial electrical characteristics. Following testing of 2-volt model cells, visual comparison of positive electrode current leads with and without a Ti coating revealed no discontinuities in the grid segments and increased surface development, indicating increased corrosion resistance, which is crucial for the production of such batteries.

Keywords: lead-acid battery; corrosion resistance; positive electrode; current leads; magnetron sputtering.

Funding: The article was prepared as part of the state assignment for 2025 No. 075-03-2025-526.

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

For citation: Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Kolpakov A.I., Grechushnikov E.A., Pugachevskii M.A., Kochura A.V. Corrosion resistance of current leads of positive electrodes with a Ti magnetron coating of lead-acid batteries. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):181-194. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-181-194>.

Received 19.08.2025

Accepted 03.08.2025

Published 30.09.2025

Введение

Стартерные свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) являются наиболее востребованными и широко распространенными вторичными источниками питания и обладают множеством преимуществ, среди которых можно выделить технологичность производства [1], высокую безопасность эксплуатации [2], работоспособность при низких температурах, степень переработки (более 99%) и низкую себестоимость [3]. С быстрым развитием возобновляемых источников энергии [4] (таких как солнечная и ветровая энергия [5]) и электромобилей [6] растет спрос на надежные и долговечные аккумуляторные батареи для хранения энергии [7]. Однако срок службы СКА резко уменьшается после глубоких циклов заряда-разряда [8] вследствие плохой коррозионной стойкости (КС) [9] сплава токоотвода положительного электрода (ТПЭ) [10]. Во время процесса зарядки СКА положительный электрод с диоксидом свинца поляризуется до более высокого потенциала, в результате чего положительный электрод из свинцового сплава как основного тела окисляется до оксида свинца. Это приводит к коррозии и повреждению решетки ТПЭ, что делает ее неспособной поддерживать активный материал [11]. В настоящее время сплавы свинца с сурьмой (Pb–Sb) и свинца с кальцием (Pb–Ca) являются основными материалами положительного электрода, используемыми в СКА [12]. Сплавы Pb–Sb обладают хорошими механическими свойствами и эффективностью в циклах глубокого заряда-разряда. Однако Sb растворяется в электролите и осаждается на отрицательном электроде [13], что приводит к выделению водорода, а затем к потере воды аккумулятором и снижению емкости [14].

Перспективным подходом к повышению срока эксплуатации СКА является замена обычных свинцовых токоотводов на более легкие металлы: Mo, Zr, Ti и Al, а также углерод с полу- или металлической проводимостью. Для имитации токоотвода из свинцового сплава на углеродные подложки [15], включая вспененный углерод [16], сотовый углерод [17], сетчатый стекловидный углерод [18] и графит [19], наносят свинцовый слой. Хотя материалы на основе углерода демонстрируют хорошую электропроводность, они обладают низкой механической прочностью. Кроме того, даже при гальваническом покрытии слоем свинца положительные решетки на основе углерода подвержены окислению. Опыт показывает, что использование токоотводов из металлов, отличных от свинца, сильно удорожает конечную продукцию. Таким образом, проблема типовых СКА, связанная с низкой КС ТПЭ, требует существенных изменений в технологическом процессе и(или) химическом составе сплавов с разработкой соответствующих мер, включая изготовление этих электродов из металлов с высокой стойкостью к коррозии даже в кислотной среде.

Титан привлекателен такими физико-химическими свойствами, как металлическая электропроводность, механическая прочность, электрохимическая стойкость к коррозии и легкость, однако его применение для изготовления ТПЭ достаточно затратно, поэтому применяют тонкие фольги из Ti [20]. Формирование защитного слоя из титана на поверхности электрода из Pb ($T_{пл} = 327^\circ\text{C}$) методом окунания в расплавленную массу Ti ($T_{пл} = 1668^\circ\text{C}$) исключено [21].

В данной работе комплексно изучена КС серийных ТПЭ на 2-вольтных модельных ячейках (МЯ) СКА в составе:

один ТПЭ с пленочным титановым покрытием (ПТП) или без него и два токоотвода отрицательных электродов (ТОЭ). Покрытия из Ti наносились методом магнетронного распыления (МР). По результатам испытаний, предусмотренных для стартерных батарей по ГОСТ Р 53165-2020 (МЭК 60095-1) проведено сравнение КС и рабочих характеристик МЯ СКА с ПТП и без покрытия.

Материалы и методы

Серийно выпускаемые СКА (ООО «Курский аккумуляторный завод») отрицательные и положительные электроды, изготавливаемые методом гравитационного литья из свинцово-сурьмянистого сплава (с содержанием Sb 1,8%, Sn 0,3%), имели характерные размеры 142, 135, 1,15 мм без учёта части токоотвода, не погружённого в электролит ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$). Двустороннее магнетронное покрытие из Ti на всю рабочую поверхность ТПЭ наносилось на малогабаритной вакуумной установке «МВУ ТМ – Магна Т» с распылением титановой мишени (99,99 %) диаметром 10 см. Время МР при мощности 300 Вт составляло 10 мин, что обеспечило формирование сплошного ПТП на поверхности токоотвода. Усредненная по всей поверхности электрода толщина покрытия составляла порядка 1,5 мкм. Оно имело радиально-осевую симметрию относительно центра и параболически убывало на краях ТПЭ. Перед нанесением защитного покрытия их поверхности тщательно промывались изопропиловым спиртом и осушались. При МР не применялся ИК-нагрев и ионная очистка поверхности из-за низкой $T_{\text{пл}}$ свинца.

Морфология и структура поверхности ТПЭ с ПТП исследовалась с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM6610LV,

энергодисперсионного анализа (ЭДА) Oxford Instruments X-Max 20 мм², рентгенофазового анализа (РФА) GBC ЕММА. Для измерения их толщины, ЭДА и металлографического анализа готовились поперечные шлифы из токоотводов ПТП. После горячей запрессовки (200°C, 250 бар) на установке Opal 460 они полировались до 13 квалитета по шероховатости поверхности по методике, применяемой для сплавов из Pb.

Для проведения испытаний, исследований и сравнения всех изменений в МЯ СКА обоих типов в заводских условиях методом одностороннего пастирования на полуавтоматической линии наносились положительный и отрицательный электродные материалы, используемые в серийном производстве СКА. Положительный электродный материал состоял из порошка оксида свинца, воды, серной кислоты и органических волокон. Отрицательный электродный материал, кроме указанных компонентов, также содержал технический углерод, барий серноокислый и органический расширитель. Созревание и сушка осуществлялись в промышленных климатических камерах в соответствии с действующими на заводе технологическими режимами, способствующими формированию трехосновного сульфата свинца $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Каждая МЯ СКА состояла из положительного электрода (анода) в полиэтиленовом сепараторе и двух серийных отрицательных электродов (катода). Массы активного материала электродов в обоих модельных ячейках с титановым напылением и без него были равными. Все испытания и измерения 2-вольтовых аккумуляторов производились параллельно на парах МЯ (с серийными анодом и с анодом с ПТП и двумя катодами), как в испытательной заводской лаборатории, так и в Региональ-

ном центре нанотехнологий. Формирование аккумуляторов выполнено ступенчатым зарядным током 1, 3, 5, 4, 3 и 2 А в течение 2, 1, 3, 6, 6 и 2 ч до стабилизации напряжения $U = 2,66$ В. Выполнено 3 цикла 20-часового разряда до программно заданного напряжения $U = 1,75$ В на постоянной нагрузке и восстановление зарядкой до первоначального напряжения. Проведены испытания на высокотоковый разряд (ток холодной прокрутки) после 24-часового охлаждения полностью заряженных МЯ в климатической камере СМ-75/180-74 при температурах -18°C и -30°C , имитирующие запуски автомобильного стартера при низких температурах окружающей среды [22] с разрядом до напряжения $U = 1,0$ В.

В наших условиях были частично выполнены испытания МЯ СКА на устойчивость к коррозии, включающие 13-суточный заряд при постоянном напряжении $U = 2,33$ В в водяной горячей ванне при 60°C и такой же продолжительности их нахождения при разомкнутых контактах СКА. После 20-часовой паузы при $T = 25^{\circ}\text{C}$ выполнены 6-часовой заряд до $U = 2,66$ В и последующая 20-часовая выдержка этого U в таких же условиях. На этом этапе испытания были остановлены с последующим анализом поэлементных и структурных изменений поверхности ТПЭ методами СЭМ и ЭДА. Сравнение внешнего вида электродов МЯ СКА проводилось до и после испытаний высокими токами и КС. Следует отметить, что полный цикл испытаний МЯ СКА в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53165-2020 (МКЭ 60095-1:2018) в настоящее время продолжается в испытательной заводской лаборатории.

Результаты и их обсуждение

Общий вид ТПЭ с нанесенным магнетронным покрытием из титана в исходном состоянии представлен его фотографией (рис. 1). На ней отмечены отдельные фрагменты токоотводов, на которых были получены СЭМ-изображения поверхностей, представленные на вставках с I по VI. На вставке I приведено микроэлектронное изображение поверхности магнетронной пленкой из Ti на ПТП, полученное в режиме вторичной эмиссии с увеличением $1,5 \times 10^5$ раз, с размерами нанокластеров в интервале от 50 до 150 нм. Из вставки II с поверхности фрагмента ТПЭ можно видеть, что его морфология характеризуется высокой сплошностью покрытия естественных неровностей, характерной для гравитационного литья ТПП СКА. На вставке III приведено СЭМ-изображение этой же области с твердофазными включениями Sb по данным ЭДА, что отвечает Pb-Sb сплаву ТПЭ. На вставках IV – VI показаны СЭМ-изображения и ЭДА распределения Ti и Pb в поперечном шлифе фрагмента токоотвода. Следует отметить, что МР обеспечивает сплошное заполнение не только неровностей, но и пор.

По вставке V на рисунке 1 были измерены толщины ПТП, покрывающей обе поверхности ТПЭ. Толщина ПТП, определенная по отношению интенсивностей линий Ti и Pb на ЭДА спектре, изменялась от 0,9 мкм на краях электрода до 1,85 мкм в точке, смещенной вправо от геометрического центра на 24 мм (рис. 2). Наблюдаемое неравномерное распределение толщины ПТП обусловлено режимами распыления мишени с диаметром (100 мм) меньшим размеров решётки (~140 мм), а также асимметричным расположением в ТМ-МАГНА положительного электрода из свинцово-сурьмянистого сплава.

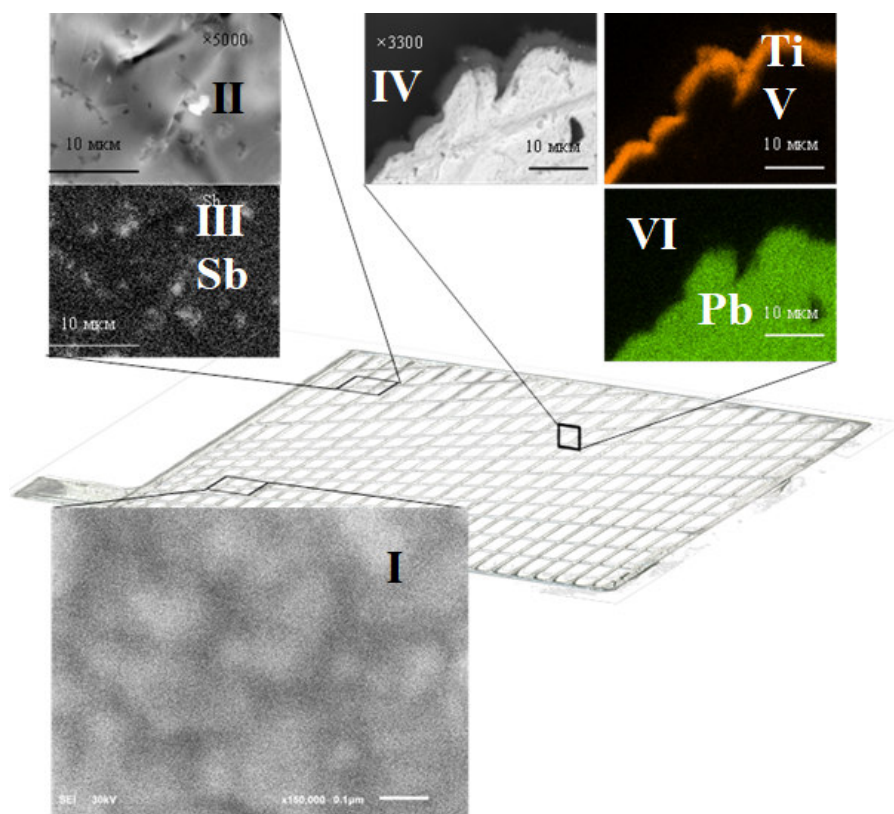


Рис. 1. Токоотвод положительного электрода с магнетронным пленочным титановым покрытием и его СЭМ-изображения: I – титановой магнетронной пленки ($\times 1,5 \cdot 10^5$); II и III – морфология поверхности ($\times 5 \cdot 10^3$) с ЭДА распределением сурьмы; IV – VI – поперечное сечение токоотвода с титановой магнетронной пленкой ($\times 3,3 \cdot 10^3$) и ЭДА распределением титана и свинца

Fig. 1. Current collector of the positive electrode with a magnetron film titanium coating SEM images: I - titanium magnetron film ($\times 1,5 \cdot 10^5$); II and III - surface morphology ($\times 5 \cdot 10^3$) with EDA distribution of antimony; IV - VI - cross-section of the current collector with a titanium magnetron film ($\times 3,3 \cdot 10^3$) and EDA distribution of titanium and lead

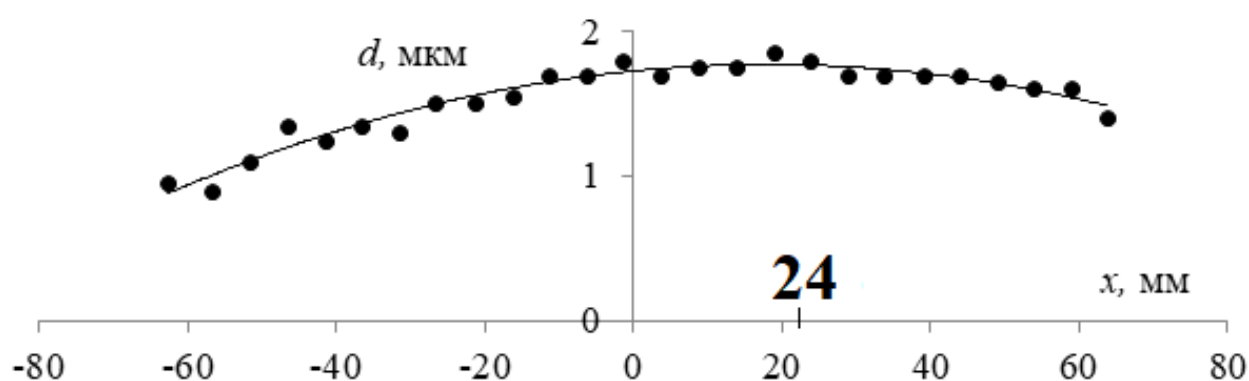


Рис. 2. Измеренные изменения толщины магнетронной пленки из титана на поверхности пленочного титанового покрытия на токоотводе положительного электрода СКА с параболической аппроксимацией

Fig. 2. Measured changes in the thickness of the titanium magnetron film on the surface of the titanium coating on the current collector of the positive electrode of the SKA with parabolic approximation

Значения толщины титанового магнетронного покрытия согласовывались с расчётом максимальной глубины генерации характеристического рентгеновского излучения Pb в рамках скорректированного выражения Канайа – Окаяма [23]

$$R_x = \frac{0.0276 \cdot A \cdot (E_0^{1,67} - E_c^{1,67})}{\rho \cdot Z^{0.889}}, \quad (1)$$

где A и Z – атомные масса и номер Ti; E_0 и E_c – энергии первичного пучка электронов и M -серии Pb, кэВ; ρ – плотность титана, г/см³. При ускоряющем напряжении 30 кВ и энергиях характеристического рентгеновского излучения $K\alpha_1(\text{Ti})$ 4,511 кэВ и $M\alpha_1(\text{Pb})$ 2,345 кэВ максимально возможная толщина ПТП, рассчитанная по (1), равна 5,4 мкм, что почти в 3 раза превышает наибольшее экспериментально измеренное 1,85 мкм (см. рис. 2). Таким рас-

хождением подтверждается применимость моделирования с помощью программного обеспечения «Casino v2.48».

Формирование ПТП на поверхности ТПЭ подтверждено РФА. На дифрактограмме (рис. 3), помимо рефлексов Pb от плоскостей (111), (200), (202), (311) и (222), наблюдался Ti (002), а также его оксидные фазы в виде рутила (110) и анатаза (101). Образование пассивирующих пленок из диоксидов титана на поверхности ТПЭ, с одной стороны, может выступать в качестве дополнительного ингибирующего фактора, однако, с другой стороны, ухудшать электропроводность. Наблюдаемая толщина возникающей диэлектрической оксидной пленки на титановом покрытии с микронной толщиной, очевидно, минимальна, что не должно существенно влиять на рост сопротивления ТПЭ.

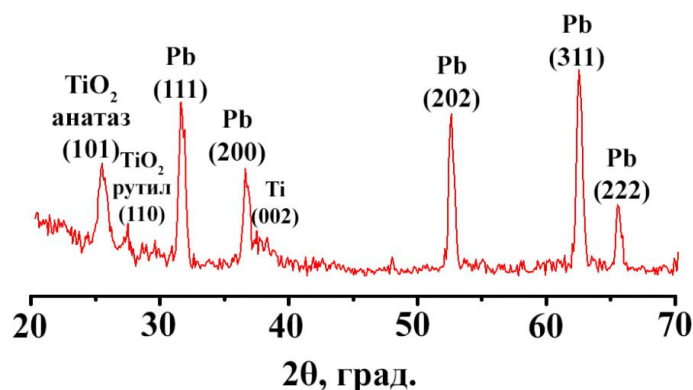


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ на поверхности пленочного титанового покрытия на токоотводе положительного электрода СКА

Fig. 3. X-ray phase analysis of the surface of the titanium coating on the current collector of the positive electrode of a lead-acid battery

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик вторичных источников электрической энергии является электрическая ёмкость, характеризующая максимальный объём электрической энергии, передаваемый устройством потребителю при контролируемом разряде постоянным током до установленного нижнего предела напряжения. Определение величины указанной ёмкости проводится в строгом соответствии с требованиями ГОСТ Р

53165-2020 (МЭК 60095-1:2018), согласно которому осуществляется предварительный заряд МЯ до заданного значения напряжения 2,66 В перед проведением измерений. Значение номинальной ёмкости испытуемых элементов рассчитывалось по результатам 20-часового разряда до напряжения 1,75 В, которое составило 15,5 А·ч в МЯ СКА с серийными (обозначим его «1») и ТОЭ и 15,2 А·ч – для анало-

гичных образцов отрицательных электродов и с ПТП, нанесенном на ТПЭ (обозначим «2»). Высотокковые испытания, имитирующие холодную прокрутку автомобильного двигателя стартером, МЯ СКА «1» и «2» при низких температурах -18°C

и -30°C [24] согласно ГОСТ Р 53165-2020 (МКЭ 60095-1:2018) проводились в два этапа разрядами длительностью 10 с при токе 70 А и через стабилизированную нагрузку до напряжения 1 В.

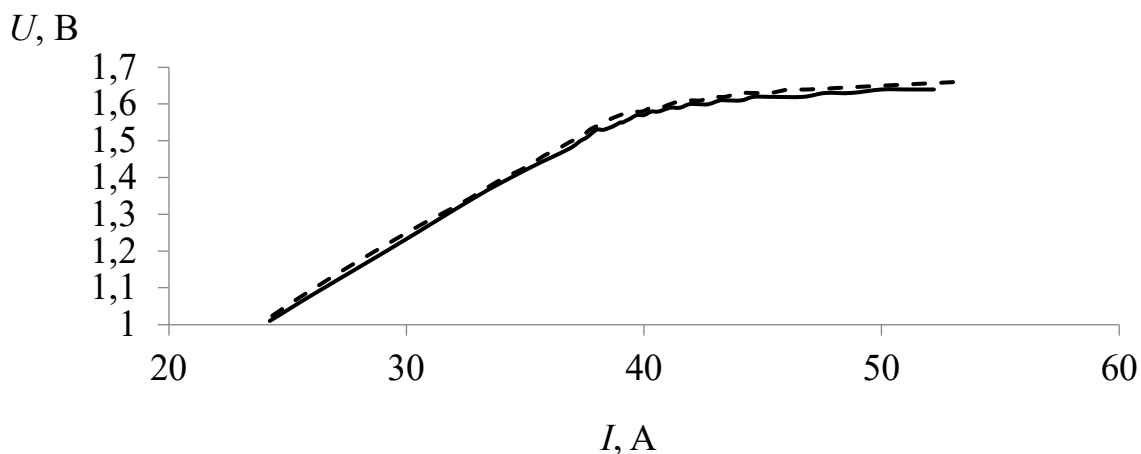


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики разряда стабилизированной нагрузкой ячеек СКА без (сплошная) и с напылением (штриховая)

Fig. 4. Volt-ampere characteristics of discharge with a load of LAB cells without (solid) and with sputtering (dashed)

Полученные вольт-амперные характеристики разряда стабилизированной нагрузкой МЯ СКА без (рис. 4, *сплошная*) и с напылением (рис. 4, *штриховая*) имели два участка. Первый продолжался примерно 300 с и сопровождался постепенным уменьшением U от начального значения 1,64 В до конечного 1,44 В для МЯ «1» и от 1,66 В до 1,43 В – для МЯ «2». Параллельно измерялась динамика снижения силы тока (I) при разряде обоих МЯ на стабилизированной нагрузке. Наблюдалось уменьшение амплитуды I в диапазоне от исходных значений 52,2 А и 53,0 А до конечных 24,25 А и 24,07 А соответственно. На этом этапе испытаний емкость МЯ СКА составила в «1» – 4,0 А·ч, а в «2» – 3,9 А·ч. Следует отметить, что аналогичные результаты на этом же этапе, полученные в испытательной заводской лаборатории в соответствии с применяе-

мыми техническими условиями, по величине емкости оказались следующими: «1» – 3,7 А·ч, а в «2» – 4,1 А·ч.

После завершения электрических испытаний проводился визуальный осмотр поверхностей рабочих пластин МЯ СКА «1» и «2», внешний вид которых приведен на рисунке 5.

Поверхностные слои серийных ТПЭ «1» оказались интенсивно окисленными, содержали слои PbO_2 с характерным коричневатым оттенком (рис. 5, а). Напротив, образцы «2» с ПТП сохранили ярко выраженный металлический блеск и гладкую структуру, т. е. на нем отсутствовали признаки электрохимического разрушения металла под действием кислорода, серной кислоты и окислительного потенциала при комнатной температуре (рис. 5, б).

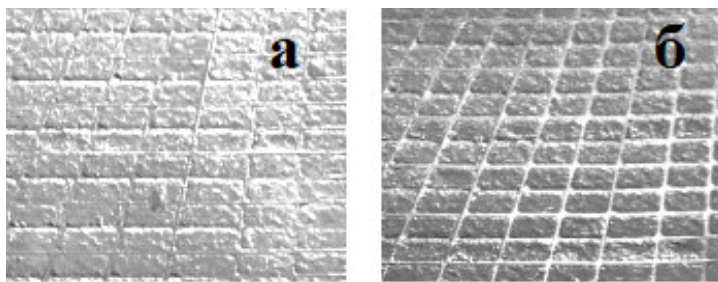


Рис. 5. Внешний вид токоотводов положительных электродов макетной ячейки свинцово-кислотного аккумулятора после высокотоккового разряда: а – «1»; б – «2»

Fig. 5. External view of the positive electrode leads of a prototype lead-acid battery cell after a high-current discharge: а – “1”; б – “2”

После проведения испытаний на устойчивость к коррозии ТПЭ очищались от активного материала. Токоотводные жилки ТПЭ с титановым покрытием ПТП (рис. 6, а и б) сохранили свой первоначальный поперечный размер вплоть до 1,3 мм и целостность по сравнению с серийными ТПЭ (рис. 6, в и г), на которых

отмечено их утонение в среднем на 20% и возникли разрывы. Развитость поверхности у обоих типов ТПЭ обеспечивала удержание активной массы. Однако ТПЭ с ПТП характеризовался явно более высокой коррозионной стойкостью после частичных испытаний в критических условиях работы СКА.

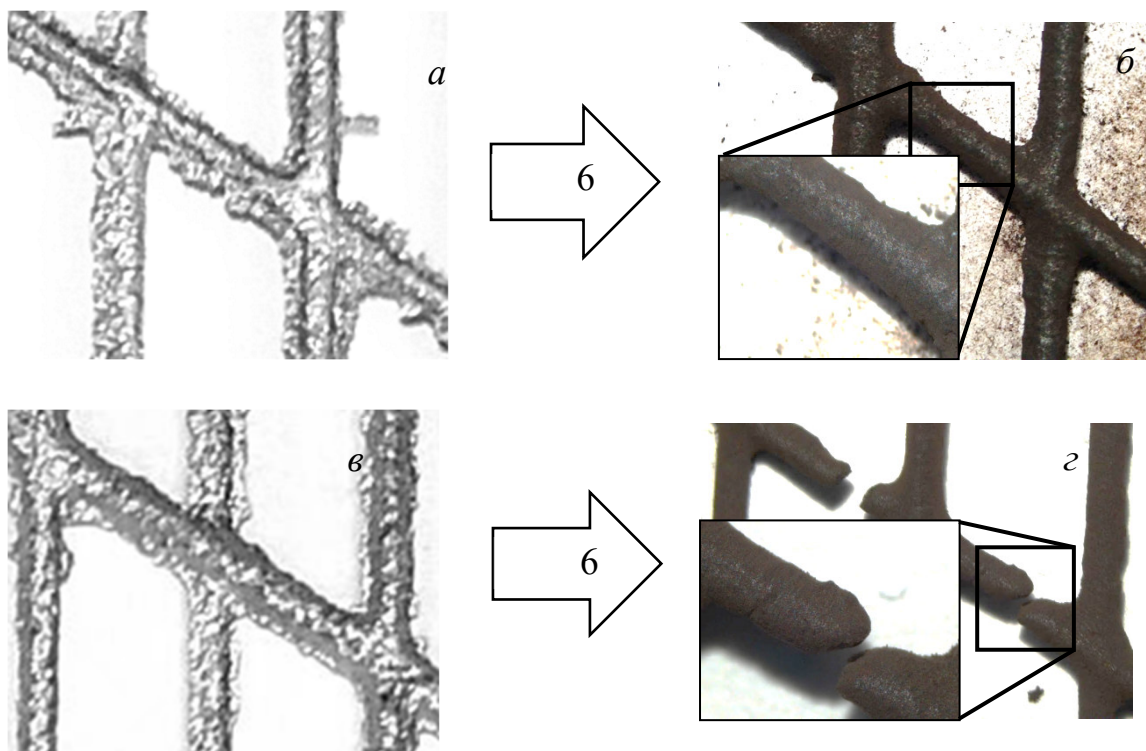


Рис. 6. Внешний вид токоотводов положительных электродов с пленочным титановым покрытием и без него в исходном состоянии (а) и (в) и после 26-суточного нагрева при 60°C (б) и (г)

Fig. 6. External view of positive electrode current leads with and without a titanium coating in the initial position (а) and (с) and after 26 days of heating at 60°C (b) and (d)

Продолжающиеся испытания в заводских условиях после этапа холодной прокрутки при -30°C по величине емкости составили для: «1» – 2,1 А·ч, а в «2» – 2,6 А·ч. Это прямо указывает на повышение на 25% уровня сохранения емкости 2-вольтовой МЯ из ТПЭ с ПТП «2» по сравнению с «1».

Выводы

Токоотвод положительного электрода на основе Pb-Sb сплава с пленочным титановым покрытием сохранил исходную форму и целостность, не изменил толщину, что свидетельствует о достигнутом повышении его коррозионной стойкости и сохранении положительного активного материала. При испытаниях 2-вольтовой модельной ячейки свинцово-кислотного

аккумулятора в составе токоотвода положительного электрода с пленочным титановым покрытием и двумя серийными токоотводами отрицательных электродов при разрядах током 0,75 А до 1,75 В и высоким 50 А до 1,00 В наблюдалось совпадение вольт-амперных характеристик с полностью серийными электродами. Поверхности серийного токоотвода положительного электрода при долгосрочном испытании в водяной ванне при температуре 60°C и постоянном высоком потенциале подверглись интенсивной коррозии вплоть до разрушения ее отдельных элементов, со снижением на 25% электроемкости по сравнению с токоотводом положительного электрода с пленочным титановым покрытием, где морфология их поверхности не изменилась.

Список литературы

1. Oxygen-functionalized defect engineering of carbon additives enable lead-carbon batteries with high cycling stability / J. Yin, W. Zhang, G. Sun, S. Xiao, H. Lin // *Journal of Energy Storage*. 2021. Vol. 43. P. 103205. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103205>.
2. Hierarchical porous carbon@PbO_{1-x} composite for high-performance lead-carbon battery towards renewable energy storage / J. Yin, N. Lin, Z.Q. Lin, Y. Wang, C.L. Chen, J. Shi [et al.] // *Energy*. 2020. Vol. 193. P. 116675. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116675>.
3. Towards renewable energy storage: understanding the roles of rice husk-based hierarchical porous carbon in the negative electrode of lead-carbon battery / J. Yin, N. Lin, Z.Q. Lin, Y. Wang, J. Shi, J.P. Bao [et al.] // *Journal of Energy Storage*. 2019. Vol. 24. P.100756. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100756>.
4. Lopes P.P., Stamenkovic V.R. Past, present, and future of lead-acid batteries // *Science*. 2020. Vol. 369, no. 6506. P. 923–924. <https://doi.org/10.1126/science.abd3352>.
5. Pavlov D. Lead-acid batteries: science and technology. Elsevier, 2011. 656 p.
6. Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China / Y. Chang, X. Mao, Y. Zhao, S. Feng, H. Chen, D. Finlow // *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 191, no. 1. P. 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.030>.
7. Divya K.C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems—an overview // *Electric Power Systems Research*. 2009. Vol. 79, no. 4. P. 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2008.09.017>.
8. Study of PCL mechanism: Influence of grid/PAM state on PCL / M. Shiomi, Y. Okada, Y. Tsuboi, S. Osumi, M. Tsubota // *Journal of Power Sources*. 2003. Vol. 113, no. 2. P. 271–276. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00522-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00522-0).
9. The application of rice husk-based porous carbon in positive electrodes of lead acid batteries / J. Shi, N. Lin, Y. Wang, D. Liu, H. Lin // *Journal of Energy Storage*. 2020. Vol. 30. P. 101392. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101392>.

10. Dimitrov M.K., Pavlov D. Location of the phenomena of premature capacity loss during cycling of lead/acid batteries with lead grids // *Journal of Power Sources*. 1993. Vol. 46, no. 2–3. P. 203–210. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)90018-V](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90018-V).
11. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: effect of composition, metallographic state and voltage conditions / E. Rocca, G. Bourguignon, J. Steinmetz // *Journal of Power Sources*. 2006. Vol. 161, no. 1. P. 666–675. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.140>.
12. Lead/acid battery technology / J.E. Manders, L.T. Lam, K. Peters, R.D. Prengaman, E.M. Valeriotte // *Journal of Power Sources*. 1996. Vol. 59, no. 1–2. P. 199–207. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(96\)02323-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(96)02323-3).
13. Electrochemical characteristics of Pb–Sb alloys in sulfuric acid solutions / T. Hirasawa, K. Sasaki, M. Taguchi, H. Kaneko // *Journal of Power Sources*. 2000. Vol. 85, no. 1. P. 44–48. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00380-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00380-8).
14. Jullian E., Albert L., Caillerie J.L. New lead alloys for high-performance lead–acid batteries // *Journal of Power Sources*. 2003. Vol. 116, no. 1–2. P. 185–192. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00705-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00705-X).
15. Effect of carbon foams as negative current collectors on partial-state-of-charge performance of lead acid batteries / Y. Chen, B.Z. Chen, L.W. Ma, Y. Yuan // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10, no. 7. P. 1064–1066. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.009>.
16. Influence of pitch-based carbon foam current collectors on the electrochemical properties of lead acid battery negative electrodes / Y. Chen, B.Z. Chen, L.W. Ma, Y. Yuan // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008. Vol. 38, no. 10. P. 1409–1413. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9580-9>.
17. Kirchev A., Kircheva N., Perrin M. Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part I: proof of concept // *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196, no. 20. P. 8773–8788. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.021>.
18. Czerwiński A., Obrębowski S., Rogulski Z. New high-energy lead-acid battery with reticulated vitreous carbon as a carrier and current collector // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 198. P. 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.081>.
19. Hariprakash B., Gaffoor S.A. Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible-graphite grids // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 173, no. 1. P. 565–569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.056>.
20. Lang X., Wang D., Zhu J. Modified titanium foil's surface by high temperature carbon sintering method as the substrate for bipolar lead-acid battery // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 272. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.072>.
21. Development of titanium-based positive grids for lead acid batteries with enhanced lightweight, corrosion resistance and lifetime / D. Liu, N. Lin, W. Zhang, Y. Wang, Q. You, Z. Liu [et al.] // *Journal of Energy Storage*. 2023. Vol. 73. P. 108880. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108880>.
22. Comparing the cold-cranking performance of lead-acid and lithium iron phosphate batteries at temperatures below 0°C / S. Bauknecht, F. Watzold, A. Schlosser, J. Kowal // *Batteries*. 2023. Vol. 9, no. 3. P. 176. <https://doi.org/10.3390/batteries9030176>.
23. Septiyanto R.F., Affifah I. Monte Carlo simulation on TiO₂: water thickness determination and electron scattering study on wet material // *Gravity: Jurnal Ilmiah Penelitian dan Pembelajaran Fisika*. 2021. Vol. 7, no. 2. P. 78–84. <http://dx.doi.org/10.30870/gravity.v7i2.11592>.
24. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Колпаков А.И. Изучение распределения толщины титанового магнетронного покрытия на свинцовой сетке // *Fundamental and applied approaches to solving scientific problems: сборник научных статей по материалам XVIII Международной научно-практической конференции*. Ч. 1. Уфа: Вестник науки, 2025. С. 7–11.

References

1. Yin J., Zhang W., Sun G., Xiao S., Lin H. Oxygen-functionalized defect engineering of carbon additives enable lead-carbon batteries with high cycling stability. *Journal of Energy Storage*. 2021;43:103205. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103205>.
2. Yin J., Lin N., Lin Z.Q., Wang Y., Chen C.L., Shi J., et al. Hierarchical porous carbon@PbO_{1-x} composite for high-performance lead-carbon battery towards renewable energy storage. *Energy*. 2020;193:116675. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116675>.
3. Yin J., Lin N., Lin Z.Q., Wang Y., Shi J., Bao J.P., et al. Towards renewable energy storage: understanding the roles of rice husk-based hierarchical porous carbon in the negative electrode of lead-carbon battery. *Journal of Energy Storage*. 2019;24:100756. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100756>.
4. Lopes P.P., Stamenkovic V.R. Past, present, and future of lead-acid batteries. *Science*. 2020;369(6506):923-924. <https://doi.org/10.1126/science.abd3352>.
5. Pavlov D. Lead-acid batteries: science and technology. Elsevier, 2011. 656 p.
6. Chang Y., Mao X., Zhao Y., Feng S., Chen H., Finlow D. Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China. *Journal of Power Sources*. 2009;191(1):176-183. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.030>.
7. Divya K.C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems—an overview. *Electric Power Systems Research*. 2009;79(4):511-520. <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2008.09.017>.
8. Shiomi M., Okada Y., Tsuboi Y., Osumi S., Tsubota M. Study of PCL mechanism: Influence of grid/PAM state on PCL. *Journal of Power Sources*. 2003;113(2):271-276. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00522-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00522-0).
9. Shi J., Lin N., Wang Y., Liu D., Lin H. The application of rice husk-based porous carbon in positive electrodes of lead acid batteries. *Journal of Energy Storage*. 2020;30:101392. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101392>.
10. Dimitrov M.K., Pavlov D. Location of the phenomena of premature capacity loss during cycling of lead/acid batteries with lead grids. *Journal of Power Sources*. 1993;46(2-3):203-210. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)90018-V](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90018-V).
11. Rocca E., Bourguignon G., Steinmetz J. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: effect of composition, metallographic state and voltage conditions. *Journal of Power Sources*. 2006;161(1):666-675. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.140>.
12. Manders J.E., Lam L.T., Peters K., Prengaman R.D., Valeriote E.M. Lead/acid battery technology. *Journal of Power Sources*. 1996;59(1-2):199-207. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(96\)02323-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(96)02323-3).
13. Hirasawa T., Sasaki K., Taguchi M., Kaneko H. Electrochemical characteristics of Pb–Sb alloys in sulfuric acid solutions. *Journal of Power Sources*. 2000;85(1):44-48. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00380-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00380-8).
14. Jullian E., Albert L., Caillerie J.L. New lead alloys for high-performance lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2003;116(1-2):185-192. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00705-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00705-X).
15. Chen Y., Chen B.Z., Ma L.W., Yuan Y. Effect of carbon foams as negative current collectors on partial-state-of-charge performance of lead acid batteries. *Electrochemistry Communications*. 2008;10(7):1064-1066. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.009>.
16. Chen Y., Chen B.Z., Ma L.W., Yuan Y. Influence of pitch-based carbon foam current collectors on the electrochemical properties of lead acid battery negative electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008;38(10):1409-1413. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9580-9>.

17. Kirchev A., Kircheva N., Perrin M. Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part I: proof of concept. *Journal of Power Sources*. 2011;196(20):8773-8788. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.021>.
18. Czerwiński A., Obrębowski S., Rogulski Z. New high-energy lead-acid battery with reticulated vitreous Carbon as a carrier and current collector. *Journal of Power Sources*. 2012;198:378-382. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.081>.
19. Hariprakash B., Gaffoor S.A. Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible-graphite grids. *Journal of Power Sources*. 2007;173(1):565-569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.056>.
20. Lang X., Wang D., Zhu J. Modified titanium foil's surface by high temperature Carbon sintering method as the substrate for bipolar lead-acid battery. *Journal of Power Sources*. 2014;272:176-182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.072>.
21. Liu D., Lin N., Zhang W., Wang Y., You Q., Liu Z., et al. Development of Titanium-based positive grids for lead acid batteries with enhanced lightweight, corrosion resistance and lifetime. *Journal of Energy Storage*. 2023;73:108880. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108880>.
22. Bauknecht S., Watzold F., Schlosser A., Kowal J. Comparing the cold-cranking performance of lead-acid and Lithium iron phosphate batteries at temperatures below 0°C. *Batteries*. 2023;9(3):176. <https://doi.org/10.3390/batteries9030176>.
23. Septiyanto R.F., Affifah I. Monte Carlo simulation on TiO₂: water thickness determination and electron scattering study on wet material. *Gravity: Jurnal Ilmiah Penelitian dan Pembelajaran Fisika*. 2021;7(2):78-84. <http://dx.doi.org/10.30870/gravity.v7i2.11592>.
24. Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Kolpakov A.I. Study of the thickness distribution of Titanium magnetron coating on a lead grid. In: *Fundamental and applied approaches to solving scientific problems: sbornik nauchnykh statei po materialam XVIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii = Fundamental and applied approaches to solving scientific problems: collection of scientific articles based on the materials of the XVIII International scientific and practical conference*. Pt. 1. Ufa: Vestnik nauki; 2025. P. 7-11. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

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

Родионов Владимир Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Vladimir V. Rodionov, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Колпаков Артём Игоревич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Artem I. Kolpakov, Postgraduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Гречушников Евгений Александрович, главный инженер, Курский аккумуляторный завод, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: g321kstu@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8603-6482,

Evgeny A. Grechushnikov, Chief Engineer, Kursk Battery Plant, Kursk, Russian Federation, e-mail: g321kstu@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8603-6482

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Maksim A. Pugachevskii, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Кочура Алексей Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404

Aleksey V. Kochura, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Deputy Director of the Regional Center for Nanotechnology, Kursk, Russian Federation, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404

УДК 678; 677.494.674+628.4.038; 620.193.94

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-195-212>



Оценка влияния времени теплового воздействия на отдельных технологических стадиях переработки на свойства сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана и изделий из него

Т.А. Задубровская¹✉, Н.В. Кувардин¹, С.Д. Пожидаева¹

¹ Юго-Западный государственный университет

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

✉ e-mail: pozhideeva_kursk@mail.ru

Резюме

Цель. В процессе переработки сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана в готовые изделия исходный эластомер дважды подвергается тепловому воздействию высоких температур, начиная со стадии подготовки сырья и включая сам процесс переработки материала в готовое изделие. Несоблюдение режимов на стадии сушки и в процессе экструдирования приводит к ухудшению внешнего вида готовой продукции и изменению эксплуатационных свойств готовых изделий. Поиск причин и их объяснение стали целью данной работы.

Методы: ИК-спектроскопия анализа структуры, физико-химические методы определения текучести и предела текучести расплава, твёрдости по Шору, проведение испытания на сжатие, контроль внешнего вида изделий.

Результаты. В работе проведена оценка влияния тепловой обработки термопластичного эластомера на стадии подготовки сырья варьированием времени предварительной сушки сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана на свойства и внешний вид готовой продукции с анализом возможных химических процессов гидролитической деструкции, приводящих к ухудшению внешнего вида.

Изучено негативное влияние избыточного времени пребывания расплава в экструдере на эксплуатационные свойства готового изделия с изучением протекающих при этом химических процессов и изменений химической структуры вещества за счёт термоокислительной деструкции.

Заключение. Установлено, что присутствие влаги в сырье из-за несоблюдения режимов хранения и отсутствие методов контроля за содержанием воды в процессе сушки приводит к протеканию гидролитического разложения с разрушением полимерной цепи и получению изделия, непригодного к использованию. Несоблюдение режима выдержки полимерного расплава в экструдере во время переработки материала приводит к его разрушению в процессе термоокислительной деструкции, влияя на значение предела текучести расплава, и несоответствию технологическим требованиям.

Ключевые слова: термопластичные полиэфирные эластомеры; гранулированный сополимер; влажность; гидролитическая деструкция; технологические режимы; температура; термоокислительная деструкция.

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

Для цитирования: Задубровская Т.А., Кувардин Н.В., Пожидаева С.Д. Оценка влияния времени теплового воздействия на отдельных технологических стадиях переработки на свойства сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана и изделий из него // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 195–212. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-195-212>.

Поступила в редакцию 19.08.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

Evaluation of the effect of heat exposure time on the properties of dimethyl terephthalate-tetrahydrofuran copolymer and its products at different processing stages

Tatiana A. Zadubrovskaya¹✉, Nikolay V. Kuvardin¹, Svetlana D. Pozhidaeva¹

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

✉ e-mail: pozhideva_kursk@mail.ru

Abstract

Purpose. In the process of processing the copolymer of dimethyl terephthalate and tetrahydrofuran into finished products, the initial elastomer is subjected to two high-temperature treatments, starting from the raw material preparation stage and including the actual process of converting the material into a finished product. Failure to comply with the drying and extrusion processes can result in a deterioration of the finished product's appearance and performance. The purpose of this study is to identify and explain these causes.

Methods: IR-spectroscopy for structure analysis, physical and chemical methods for determining the fluidity and yield point of the melt, Shore hardness, compression testing, and product appearance control.

Results. The paper evaluates the effect of heat treatment of a thermoplastic elastomer at the stage of raw material preparation, varying the pre-drying time of a copolymer of dimethyl terephthalate and tetrahydrofuran, on the properties and appearance of the finished product, with an analysis of possible chemical processes of hydrolytic degradation that lead to a deterioration in appearance. The negative impact of excessive melt residence time in the extruder on the performance properties of the finished product has been studied, along with the chemical processes and changes in the chemical structure of the material due to thermo-oxidative degradation.

Conclusion. It has been established that the presence of moisture in the raw material due to non-compliance with storage conditions and the absence of methods for controlling the water content during the drying process leads to hydrolytic decomposition with the destruction of the polymer chain and the production of an unusable product. Failure to comply with the polymer melt exposure time in the extruder during the processing of the material results in its destruction during thermo-oxidative degradation, affecting the melt yield point and non-compliance with technological requirements.

Keywords: thermoplastic polyester elastomers; granular copolymer; humidity; hydrolytic degradation; technological modes; temperature; thermaloxidative degradation.

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

For citation: Zadubrovskaya T.A., Kuvardin N.V., Pozhidaeva S.D. Evaluation of the effect of heat exposure time on the properties of dimethyl terephthalate-tetrahydrofuran copolymer and its products at different processing stages. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):195–212. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-195-212>.

Received 19.08.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

Введение

Термопластичный полиэфирный эластомер ТРЕ-Е – уникальный материал, проявляющий двойственные свойства [1] благодаря совмещению коротких сегментов и длинно-цепные блоков в своей структуре [2], демонстрирует как эластичность резины, так и характерную для пластика прочность [3]. По сравнению с другими полимерными материалами ТРЕ-Е устойчивы к действию УФ и агрессивных сред, что исключает набухание материала и проникновение в его структуру органических растворителей, топлива и газов. Материалы из него способны сохранять гибкость при пониженных температурах и избегать разрушительного деформационного внешнего воздействия при повышенных температурах [4], максимально стабильно сохраняя размерные параметры [5]. Совмещение усталостной стойкости и улучшенной эластичности позволяет использовать его для производства изделий, подвергающихся воздействию многократных циклических нагрузок: для изготовления конвейерных лент, уплотнений [6], шлангов, втулок, пыльников, кабельных оболочек и уплотнений разъемов [7]; медицинских устройств и хирургических инструментов, оборудования в сфере спортивного досуга [8].

Температура играет важную роль в процессах сушки полимеров и при получении композиционных материалов из них [9]. Несоблюдение условий хранения полимерного материала приводит к накоплению влаги в сырье в превышающих нормативные значения количествах [10]. Образование связи полярной молекулы воды с полярными группами полимеров дает возможность сорбировать влагу из окружающей среды и приводит к повышению гигроскопичности. Избыток влаги уменьшает текучесть и эластичность расплава, долговечность, предел прочности, относительное удлинение при разрыве, диэлектрическую прочность, проницаемость, жесткость и некоторые другие характеристики получаемого материала [11]. Как следствие, это сказывается и на внешнем виде готового продукта: ухудшается прозрачность, на поверхности деталей появляются серебристые полосы, разводы, волнистость, вздутие, пористость, пузыри, раковины, трещины, наблюдается отслоение поверхности, коробление и размерный брак. Поэтому существуют требования к влажности, на основании которых разрабатываются режимы предварительной обработки полимеров (табл. 1) [12].

Таблица 1. Влажность и режимы сушки для некоторых типов полимеров

Table 1. Humidity and drying modes for some types of polymers

Тип полимера Type of polymer	Влажность, % Humidity, %		Режимы сушки Drying modes	
	максимальная maximum	допустимая acceptable	температура, °C temperature, °C	время, ч time, hour
Полистирол (ПС)	0,2–0,3	0,2	70–80	1–2
Ударопрочный полистирол (УП)	0,1	0,04	70–75	1–2
Ударопрочный модифицированный полистирол (УМП)	0,1	0,04	70–75	1–2
Ударопрочная техническая термопластическая смола на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (ABS)	0,3–0,5	0,2	70–80	2–3

Окончание табл.1

Ending tabs.1

Тип полимера Type of polymer	Влажность, % Humidity, %		Режимы сушки Drying modes	
	максимальная maximum	допустимая acceptable	температура, °C temperature, °C	Время, ч time, hour
САН-пластик (стирол-акрилонит- рильная смола)	0,1–0,2	0,1	70–90	2–3
Полиметилметакрилат (ПММА)	0,35	0,06	70–90	3–4
Поликарбонат (ПК)	0,1–0,2	0,02	110–120	6–8
Полиамид (ПА)	2,8–3,5	0,1–0,2	75–80	8–10
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	0,2–0,35	<0,02	160–170	4–6
Полибутилентерефталат (ПБТ)	0,4–0,5	0,03	120–130	2–3
Термопластичный полиуретан (ТПУ)	0,3–0,4	0,03	100–110	1–2
Термопластичный эластомер (ТРЕ-Е)	4,0	0,01	120–150	2–1,5

Отсутствие данных о влиянии режимов сушки на качество получаемого продукта на основе сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана делают данную работу актуальной.

С другой стороны, сам процесс получения материалов на основе термопластичных полиэфирных эластомеров (ТРЕ-Е) включает расплав исходного сополимера, смешение компонентов и формование изделий при температуре (табл. 2).

Таблица 2. Основные рекомендуемые параметры экструдирования

Table 2. Main recommended extrusion parameters

Параметр Parameter	Температура, °C Temperature
Температура плавления при экструзии Melting temperature during extrusion	210–240
Температура шнека Screw temperature	210–240
Температура штампа Die temperature	220–245

Несоблюдение параметров и нарушение режимов тепловой обработки в процессе изготовления изделия может привести к термоокислительной деструкции термопластичных полиэфирных эластомеров с изменением молекулярной структуры материала и последующим отрицательным влиянием на эксплуатационные

свойства, такие как эластичность, жёсткость, хрупкость, прочность [13]. Оценка влияния времени выдерживания расплава в экструдере на эксплуатационные параметры получаемых изделий из сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана также актуально.

Материалы и методы

Исследуемый материал представляет собой сополимер диметилтерефталата и тетрагидрофурана в виде сыпучих гранул

без дополнительного окрашивания от белого до кремового цвета (рис. 1). Молекулярная масса может составлять 1000–2000 и более.



Рис. 1. Внешний вид гранул TRE-E

Fig. 1. Appearance of TRE-E granules

При введении термоэластопласта в пламя огня оно приобретает синий цвет с желто-оранжевыми краями. В процессе горения образуются пары, обладающие

сладковатым запахом и раздражающим действием.

Основные технологические характеристики сополимера представлены в таблице 3.

Таблица 3. Основные технологические характеристики сополимера диметилтерефталата и тетрагидрофурана

Table 3. Main technological characteristics of the dimethyl terephthalate-tetrahydrofuran copolymer

Характеристика Characteristics	Значение
	Meaning
Относительное удлинение при растяжении, % Tensile Elongation, %	> 500
Предел текучести расплава, г/10 мин Melt Flow Limit, g/10 min	13
Твердость, HSD Hardness HSD	40
Плотность, г/см ³ Density g/cm ³	1,13
Температура плавления, °C Melting Point, °C	202
Водопоглощение, % Water Absorption, %	0,5

Испытание на растяжение проводится в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) с использованием разрывной машины марки TECSA. Образцы для ис-

пытаний получены на мини-термопластавтомате Babyplast 6/12. Определяемые показатели представлены в таблице 4.

Таблица 4. Основные показатели**Table 4.** Main indicators

Величина Value	Расчетная формула Calculation formula
Прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	$\sigma_{pm} = F_{pm} / A_0$
Прочность при разрыве, МПа Tensile strength, MPa	$\sigma_{pp} = F_{pp} / A_0$
Предел текучести при растяжении, МПа Yield strength, MPa	$\sigma_{pt} = F_{pt} / A_0$
Относительное удлинение при максимальном напряжении (нагрузке), % Relative elongation at maximum stress (load), %	$\xi_{pm} = \frac{(\Delta l_{om} \cdot 100)}{L_0}$
Относительное удлинение при разрыве, % Relative elongation at break, %	$\xi_{pp} = \frac{(\Delta l_{op} \cdot 100)}{L_0}$

Все расчеты и обработка результатов данных по испытанию осуществляются автоматически с помощью программного обеспечения.

Определение текучести расплава проводится в соответствии с ГОСТ 11645-2021 (ISO 604:2002) с использованием установки для контроля расплава термопласта.

Определение твёрдости по Шору проводится в соответствии с ГОСТ 24621-2015 (ISO 868:2003) с помощью механического штатива с твердомером.

Испытание на сжатие проводится в соответствии с ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) с помощью универсальной испытательной машины для физико-механических испытаний различных материалов с гидравлическим способом силообразования.

Предел текучести расплава определяется в соответствии с ГОСТ 11645-2021 «Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов».

Исследование структуры образцов проводилось с помощью инфракрасного спектрофотометра «Инфраспек».

Для оценки влияния влаги на качество получаемых материалов варьировалось время предварительной сушки. Были изготовлены образцы:

- без удаления лишней влаги;
- путем обработки в сушильном бункере в течение 30, 60 и 150 мин.

Для оценки влияния продолжительности выдержки расплава полимерного материала в экструдере на качество получаемых материалов были изготовлены образцы:

- без отклонения от технологического режима;
- с отклонением от технологического режима на 15 и 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Несоблюдение режимов на стадии сушки и в процессе экструдирования приводит к ухудшению внешнего вида готовой продукции и изменению эксплуатационных свойств готовых изделий.

Сополимер диметилтерефталата и тетрагидрофурана, будучи термопластичным эластомером, является гигроскопичным материалом [14], для которого харак-

терна высокая влагоёмкость и водопоглощение, что выдвигает особые требования к условиям хранения материала и подготовке сырья к использованию. Для производства качественного продукта необходимо предварительное удаление влаги из сырья сушкой.

Для объективной оценки воздействия влаги на эксплуатационные характеристики материалов с целью принятия мер

по улучшению качества выпускаемой продукции проводилась серия экспериментов с образцами, изготовленными в контролируемых условиях влажности.

Результаты испытания образцов (табл. 5) показали, что этот параметр не оказывает существенного влияния на прочностные, пластические и деформационные характеристики.

Таблица 5. Результаты испытания образцов, изготовленных при различном времени предварительной сушки сырья

Table 5. Test results for samples produced at different pre-drying times

Время сушки, мин Drying time, min	Относительное удлинение при разрыве ξ_{pp} , % Relative elongation at break, ξ_{pp} , %	Предел текучести расплава ПТР, г/10 мин Melt Flow Limit, g/10 min	Твердость по Шору, HSD Shore hardness, HSD	Высота, мм Height, mm			Приложенная сила, кН Applied force, kN
				начальная initial	после испытания after the test	через 60 мин после испытания 60 minutes after the test	
0	951,4	16,0	43	113	99	103	416
30	954,1	13,4	42	115	101	106	434
60	960,8	15,7	40	115	98	104	420
150	969,9	12,9	40	117	100	105	448

Тем не менее наличие влаги приводит к несоответствию внешнего вида продукции (рис. 2): появляются поры, образуется хрупкая легко отслаивающаяся пленка, образцы не имеют идеальной цилиндрической формы, в нескольких местах наблюдается образование волн.

Возникло предположение, что изменения во внешнем виде обусловлены взаимодействием сополимера с водой. За короткий период сушки в гранулированных полимерах удаляется только поверхностная влага, для диффузии влаги внутри частиц к их поверхности требуется более

длительное время [15]. Переход процесса массопереноса из внешнелдиффузионной области во внутридиффузионную, т. е. от удаления внешней влаги к удалению внутренней, довольно резкий с соотношением продолжительностей периодов $1/(10^3 \dots 10^5)$, что связано с величиной внутридиффузионного сопротивления диффузии влаги внутри частиц [16]. Как известно из литературы, наличие влаги в полимерах приводит к гидролитическому разрушению по гетеролитическому механизму.

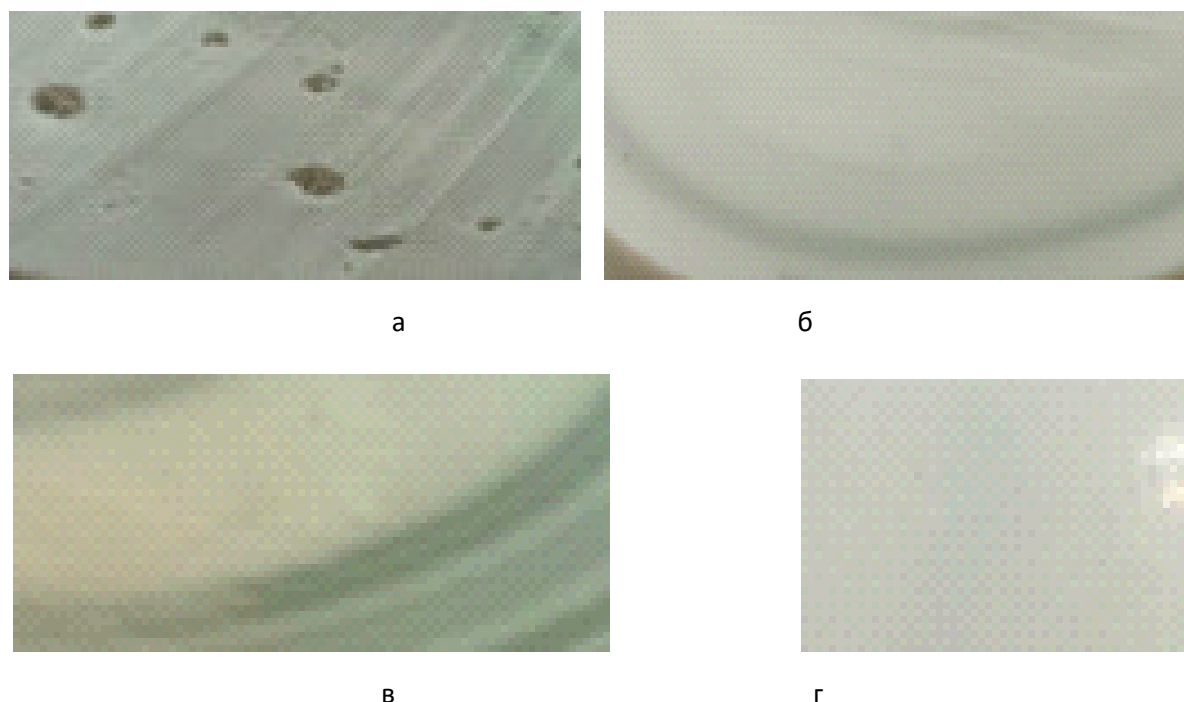
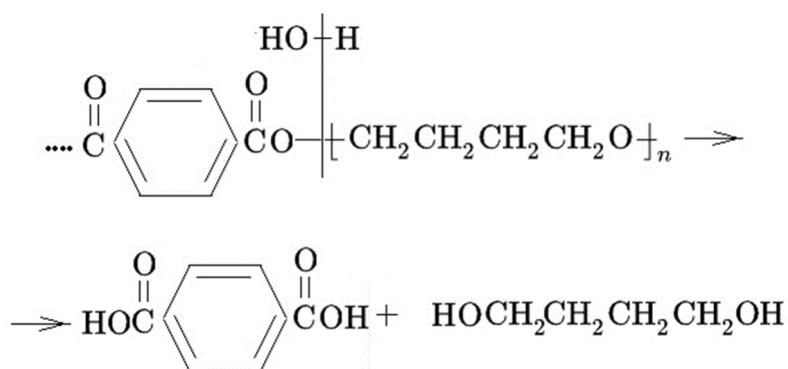


Рис. 2. Влияние присутствия влаги в сырье на внешний вид образца; время предварительной сушки образца, мин: а – 0; б – 30; в – 60; г – 150

Fig. 2. Influence of moisture presence in the raw material on the appearance of the sample; time of the sample pre-drying, min: а – 0; б – 30; в – 60; г – 150

Реакция деструкции по рассматриваемому механизму возможна при наличии гетероцепных связей в полимерном веществе, т. к. разрыв происходит именно в месте присутствия таких связей. Макромолекулы изучаемого полимера являются гетероцепными, в составе которых имеется такой радикал, как C–O–C. Опираясь на дан-

ные, где описывается устойчивая активность радикалов, можно отметить, что именно этот радикал является наиболее уязвимым местом для гидролитической деструкции. Таким образом, можно предположить, что гидролитическая деструкция пойдет в соответствии с реакцией.



Предположительно, исследуемый эластомер подвергается гидролитической деструкции с образованием дикарбоно-

вой кислоты (терефталевой кислоты) и гликоля (тетраметилгликоль).

Так, на спектре стандартного образца (рис. 3) ярко выражены пики всех функциональных групп:

- на отрезке от 600 до 700 см^{-1} проявляется пик производных бензола;
- в диапазоне от 2000 до 5000 см^{-1} – пик группы ароматических соединений;

– в диапазоне 1000–1500 см^{-1} – пик, соответствующий связям простых эфиров (-C-O-C-), которые также входят в структуру полимерной цепи исследуемого материала.

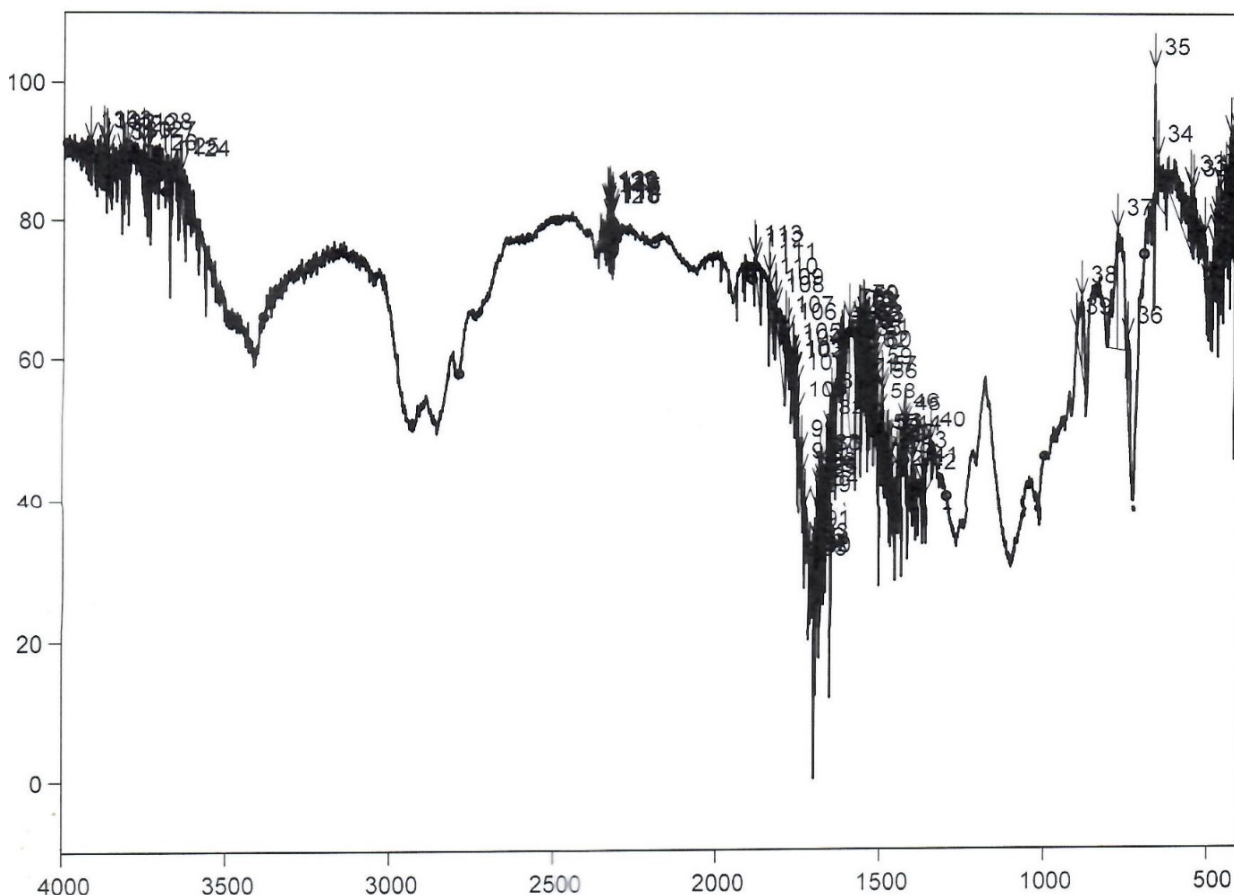


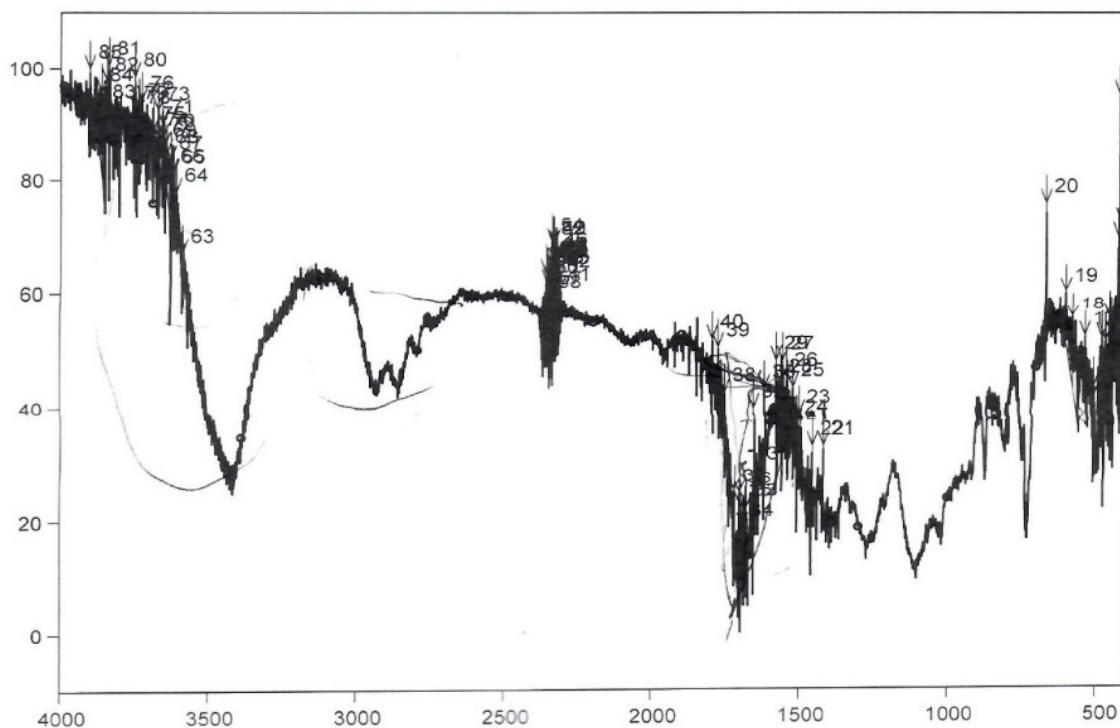
Рис. 3. Спектр стандартного образца

Fig. 3. Spectrum of a standard sample

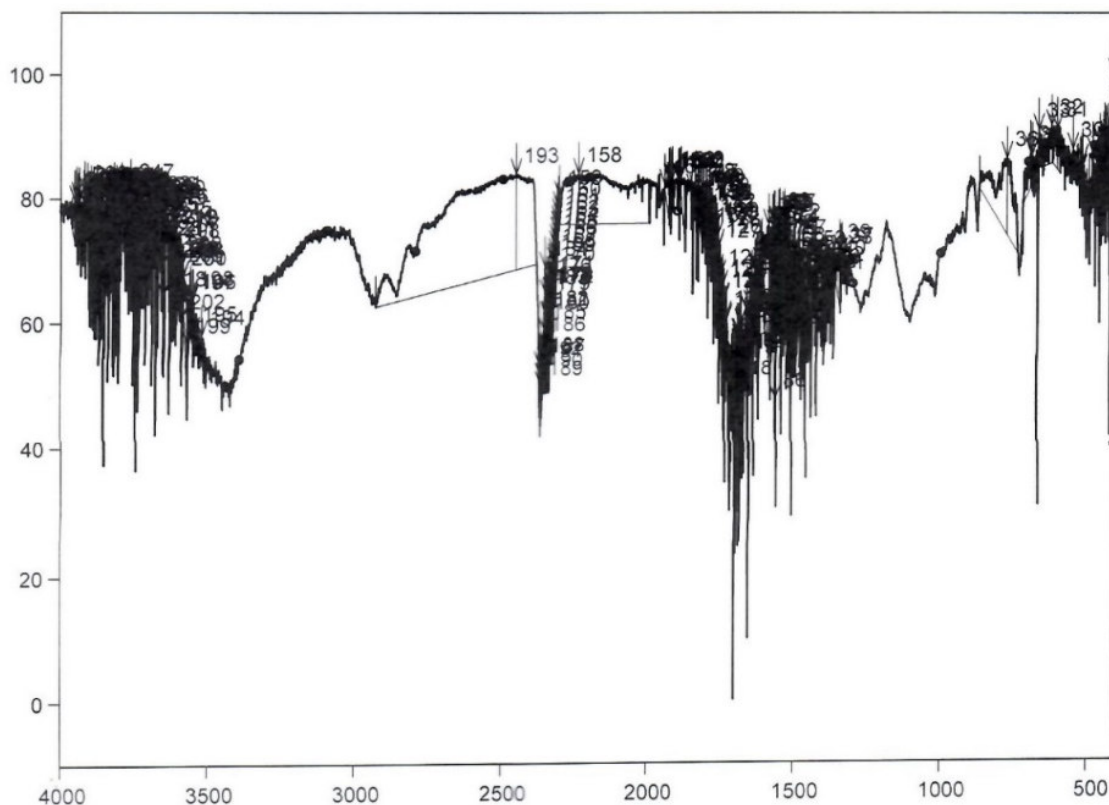
Далее наблюдается пик в диапазоне от 2000 до 2500 см^{-1} , который соответствует соединениям, содержащим связь C=O. В отрезке от 2700 до 3300 см^{-1} проявляется пик, который соответствует связям -CH₂-, а последний пик (3400–4000 см^{-1}) характеризует наличие гидролитических связей (-OH).

Проводя анализ данных спектров (рис. 4) и сравнивая их со спектром стандартного образца, можно заметить, что в

диапазоне от 2500 до 3000 см^{-1} происходит заметное уменьшение пика связей -CH₂-, что позволяет утверждать о разрыве связей и разрушении полимерной цепочки. В отрезке от 3500 до 4000 см^{-1} происходит резкое увеличение пика, который соответствует наличию гидролитических связей в молекуле, что соответствует внедрению и прикреплению в полимерную структуру связей -OH, таким образом подтверждая протекание гидролитической деструкции.



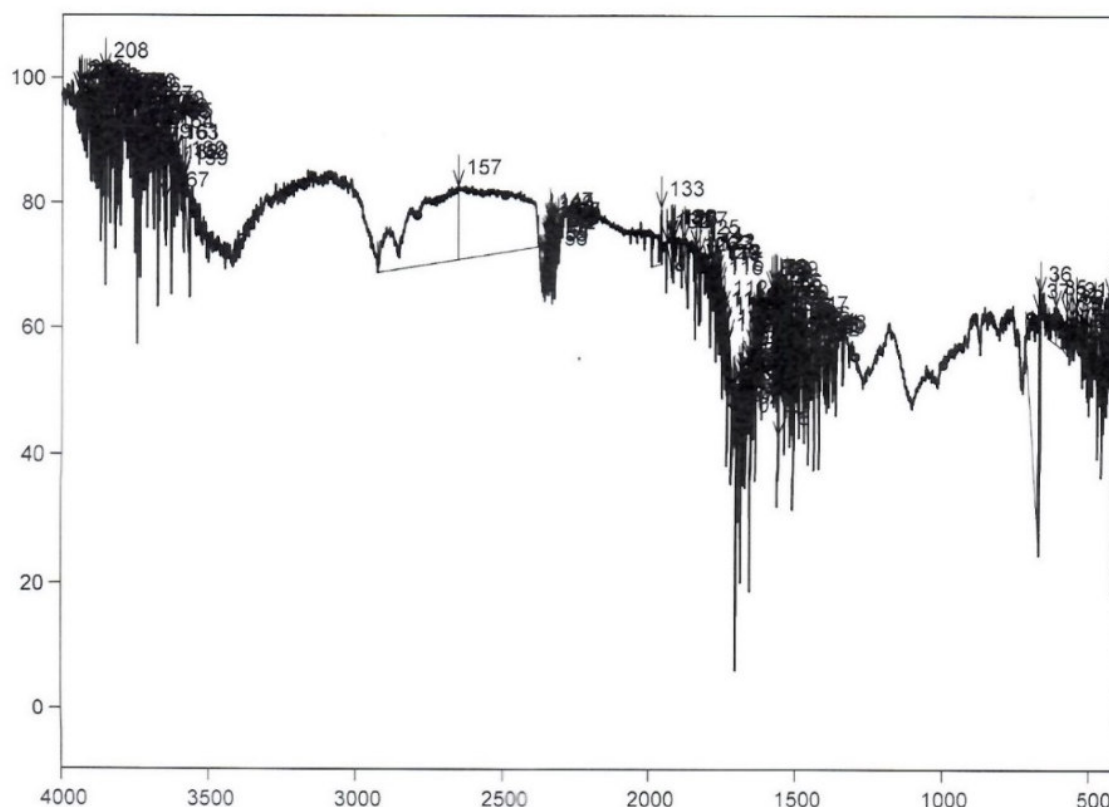
а



б

Рис. 4. Зафиксированные изменения в структуре образцов при различном времени сушки, мин:
а – 0; б – 30

Fig. 4. Recorded changes in the structure of the samples at different drying times, min: а – 0; б – 30



В

Рис. 4. Зафиксированные изменения в структуре образцов при различном времени сушки, мин: в – 60

Fig. 4. Recorded changes in the structure of the samples at different drying times, min: в – 60

Таким образом, можно констатировать, что наличие избыточной влаги в исходном сырье приводит к протеканию хи-

мических процессов с её участием, приводящих к ухудшению внешнего вида продукции (рис. 5).



а



б

Рис. 5. Внешний вид изготовленной детали без сушки (а) и с высушиванием в течение 150 минут (б)

Fig. 5. Appearance of the manufactured part without drying (a) and drying for 150 minutes (b)

Для оценки влияния температуры на стадии изготовления изделия варьировалось время выдержки расплава полимерного материала в экструдере путем изго-

товления образцов без отклонения от технологического режима и с отклонением от технологического режима на 15 и 25 мин (рис. 6) и анализа их свойств (табл. 6).

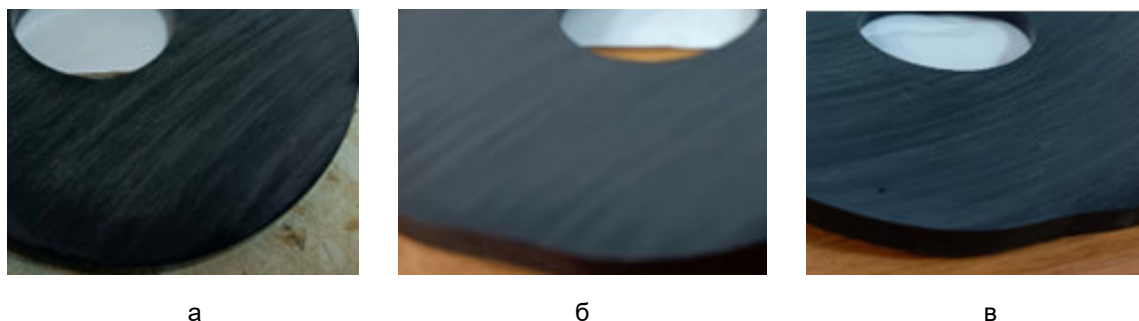


Рис. 6. Внешний вид образцов с превышением времени пребывания в экструдере, мин: а – 0; б – 15; в – 30

Fig. 6. Appearance of samples with excess residence time in the extruder, min: а – 0; б – 15; в – 30

Таблица 6. Результаты испытания образцов, изготовленных с превышением времени пребывания в экструдере

Table 6. Test results for samples made with excessive residence time in the extruder

Превыше- ние вре- мени пре- бывания в экстру- дере, мин Drying time, min	Относитель- ное удлине- ние при разрыве ξ_{pp} , % Relative elongation at break, ξ_{pp} , %	Предел текучести расплава ПТР, г/10 мин Melt Flow Limit, g/10 min	Твер- дость по Шору, HSD Shore hardness, HSD	Высота, мм Height, mm			Прило- женная сила, кН Applied force, kN
				начальная initial	после испы- тания after the test	через 60 мин после испытания 60 minutes after the test	
0	970,1	12,63	40	114	98	103	440
15	965,6	14,95	41	111	95	100	436
30	958,3	19,51	42	110	98	104	428

В целом можно отметить, что образцы имеют приблизительно одинаковую структуру и форму, а значит, изменение режима выдержки не оказывает значительного влияния на внешний вид готового продукта. Тем не менее при увеличении продолжительности выдержки в экструдере значение относительного удлинения при растяжении снижается, т. е. материал становится более хрупким и происходит увеличение предела текучести расплава ПТР, что можно тоже рассматривать как изменения вследствие процессов,

происходящих в системе при температуре [17].

Анализируя спектр образца, изготовленного при соблюдении технологического режима, можно отметить, что он соответствует спектру образца, не содержащего краситель (рис. 7), однако в диапазоне от 3500 до 4000 см^{-1} наблюдается более ярко выраженный пик, что может говорить о наличии в составе материала связей первичных амидов ($-\text{NH}_2$), которые могут содержать краситель и которые впоследствии равномерно распределились в объеме материала.

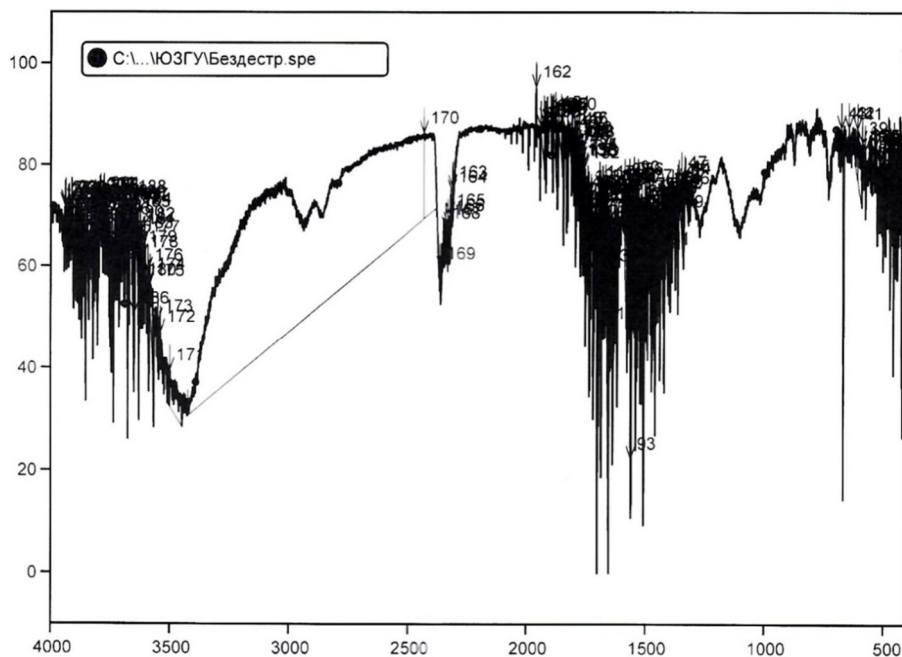
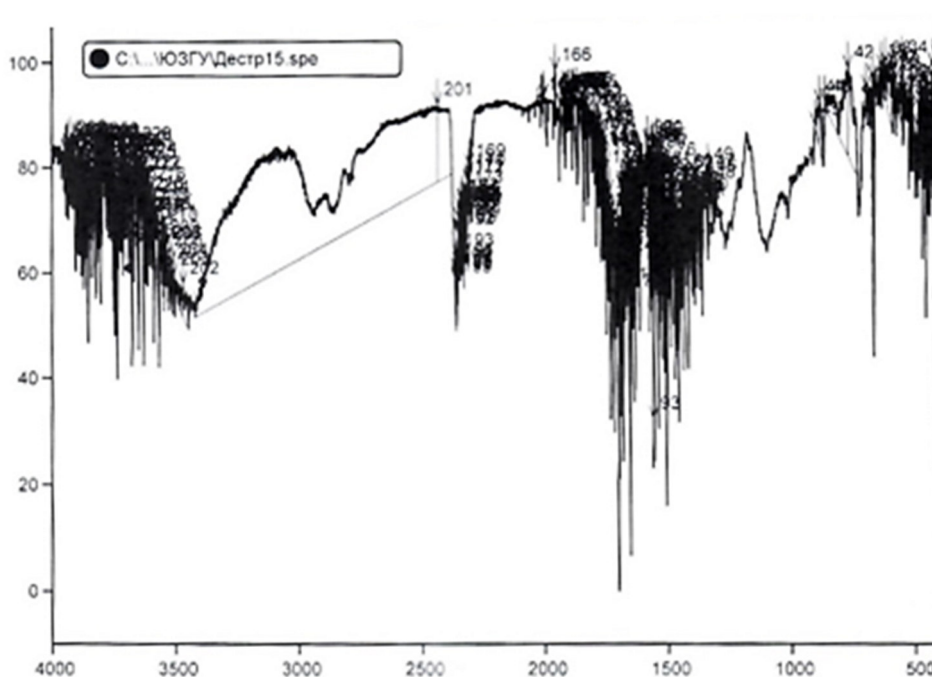


Рис. 7. Спектр образца, изготовленного при соблюдении технологического режима

Fig. 7. Spectrum of a sample produced under the specified technological conditions

Анализ спектров образцов, приготовленных с превышением времени пре-

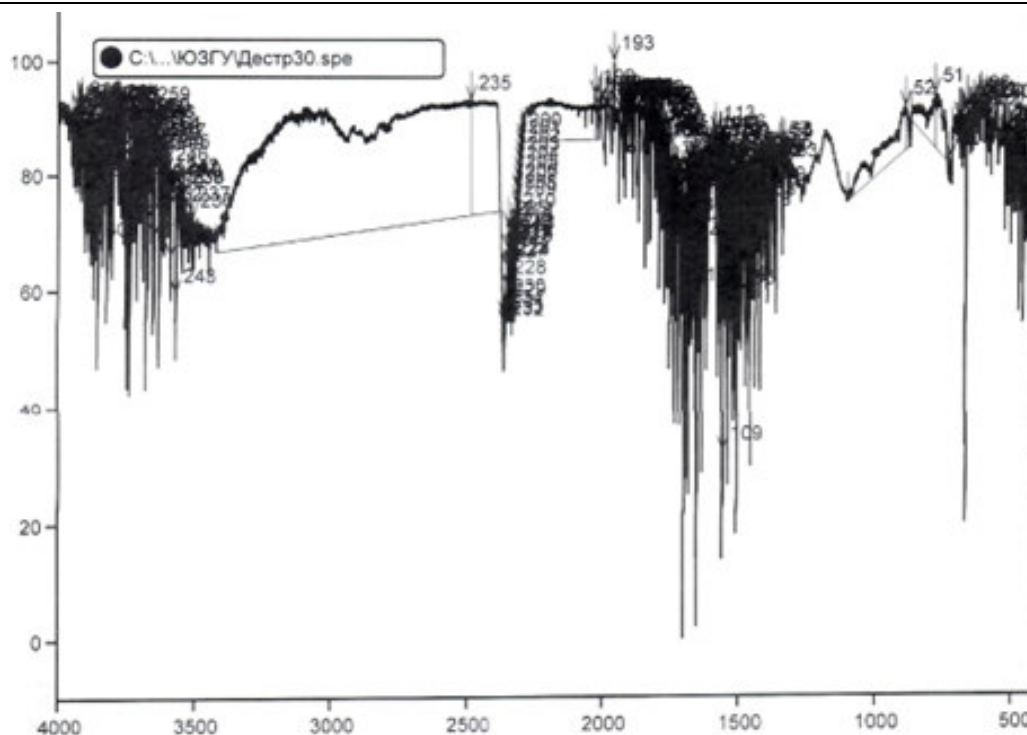
бывания в экструдере, приведен на рисунке 8.



а

Рис. 8. Зафиксированные изменения в структуре образцов с превышением времени пребывания в экструдере, мин: а – 15

Fig. 8. Recorded changes in the structure of samples with exceeding the time of stay in the extruder, min: а – 15



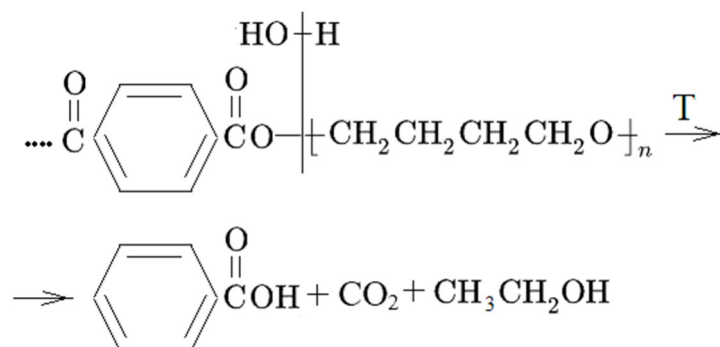
б

Рис. 8. Зафиксированные изменения в структуре образцов с превышением времени пребывания в экструдере, мин: б – 30

Fig. 8. Recorded changes in the structure of samples with exceeding the time of stay in the extruder, min: б – 30

Уменьшение в диапазоне от 2500 до 3000 см^{-1} пика, который характеризует такие связи, как $-\text{CH}_2-$, можно рассматри-

вать как распад цепи и разрушение полимерного материала [18; 19]:



Предположительно, исследуемый эластомер разлагается в процессе термоокислительной деструкции на бензойную кислоту и спирт (пропанол) [20]. Одновременно резкое уменьшение пика в диапазоне от 3300 до 4000 см^{-1} свидетельствует о разрушении красящего вещества или

иных добавок, что может влиять на технологические свойства готовых изделий.

Выводы

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Присутствие влаги в сырье из-за несоблюдения режимов хранения и отсутствие методов контроля за содержанием воды в процессе сушки приводит к протеканию гидролитического разложения с разрушением полимерной цепи и получению изделия, непригодного к использованию.

2. Несоблюдение режима выдержки полимерного расплава в экструдере во время переработки материала приводит к его разрушению в процессе термоокислительной деструкции, влияя на значение предела текучести расплава, и несоответствию технологическим требованиям.

Список литературы

1. Синтез, теплостойкость и механические свойства сшитых (уретан-имидных) сополимеров, содержащих в основной цепи блоки двух различающихся по строению алифатических полиэфиров / А.Л. Диденко, А.Г. Иванов, Е.А. Богданова, В.Е. Смирнова, Г.В. Ваганов, Е.Н. Попова // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, № 9. С. 1164-1185. <https://doi.org/10.31857/S0044461821090073>.

2. Qiu G., Ma W. Low dielectric and thermal properties of polyimides based on PMDA, BPADA, TPE-Q and TPE-R // Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry. 2023. Vol. 60, no. 4. P. 297-305. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2138763>.

3. Can tetraphenylethane (TPE) “iniferter” groups be introduced into polymer chains by coupling TPE diol with diisocyanates? / M. Grabowski, B. Kost, B. Gostyński, M. Bednarek // Polymer. 2022. Vol. 246. P. 124738. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124738>.

4. Юркин Ю.В., Авдонин В.В., Широкова Е.С. Анализ динамических и механических характеристик стирольных термоэластопластов (ТЭП) // Региональная архитектура и строительство. 2023. № 4(57). С. 135-142. https://doi.org/10.54734/20722958_2023_4_135.

5. Борисов Г.А., Колодяжная И.Н. Перспективные конструкционные материалы на основе полимеров для применения в сельскохозяйственной технике // Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П.А. Костычева. 2010. № 4(8). С. 66-68.

6. Андреевец Ю.А., Давыдов А.С. Применение методики расчета утечки при проектировании гидроцилиндров с уплотнительными элементами из полимерных композитов // Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5, № 1. С. 70-78. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2019-5-1-70-78>.

7. Казберов Р.Я. Применение полимерных материалов и аддитивных технологий в электрооборудовании агропромышленного комплекса // Электротехнологии и электрооборудование в АПК. 2021. Т. 68, № 4(45). С. 51-55. <https://doi.org/10.22314/2658-4859-2021-68-4-51-55>.

8. Фомченкова Л.Н. Современные термопластичные эластомеры для низа обуви // Кожевенно-обувная промышленность. 2010. № 1. С. 17-20.

9. Schmidt U., Zehetmaier P.C., Rieger B. Direct synthesis of poly(dimethylsiloxane) copolymers with TPE-properties via CuAAC (click chemistry // Macromolecular Rapid Communications. 2010. Vol. 31, no. 6. P. 545-548. <https://doi.org/10.1002/marc.200900784>.

10. Внутренний массоперенос веществ при экстрагировании и сушке непористых полимерных материалов / А.М. Климов, С.П. Рудобашта, Ю.А. Тепляков, В. М. Нечаев, Г.М. Михайлов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 5. С. 117-120.

11. Rheological characterization of thermoplastic elastomers (TPE) based on PP and recycled EPDM / P. Mahallati, D. Rodrigue, H. M. Hassanabadi, M. Wilhelm // Applied Rheology. 2016. Vol. 26, no. 3. P. 33503. <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-26-33503>.

12. Воробьев А.М., Кормилицин Г.С., Дмитриев В.М. Рекомендации по аппаратурному оформлению процесса сушки гранулированных полимерных материалов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2012. Т. 17, № 3. С. 996-999.
13. Термостабильность смесевых композиций на основе полиамида 6.6 и термоэластопластов / Л.А. Ленартович, Н.Р. Прокопчук, О.М. Касперович, А.Ф. Петрушина, А.Г. Любимова // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. № 1(229). С. 125-130.
14. Оценка технологических свойств полимерной пыли ТПЭЭ на этапе подготовки отходов к переработке / С.Д. Пожидаева, В.М. Вишняков, А.Д. Лебедева, Н.В. Кувардин, А.М. Чернов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 1. С. 194-209. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-1-194-209>.
15. Влияние условий предварительной сушки полилактида на его реологические характеристики / Э.Р. Бакирова, А.С. Шуршина, В.В. Чернова, Е.М. Захарова, Е.И. Кулиш // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25, № 7. С. 102-105. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_7_102.
16. Рудобашта С.П. Расчет кинетики сушки дисперсных материалов на основе аналитических методов // Инженерно-физический журнал. 2010. Т. 83, № 4. С. 705-714.
17. Казаков П.П., Прокопчук Н.Р. Экспресс-метод оценки термостабильности полимеров // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2005. Т. 49, № 5. С. 109-113.
18. Особенности термоокислительной деструкции композиций на основе эпоксидного олигомера с термопластичными наполнителями / Л.С. Шибряева, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, П.А. Повернов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2021. Т. 63, № 4. С. 231-250. <https://doi.org/10.31857/S2308113921040094>.
19. Research into Kinetics of Radiation Destruction of Elastomers / S.G. Tikhomirov, O.V. Karmanova, S.L. Podvalny, A.A. Khvostov, A.V. Karmanov // Advanced Materials and Technologies. 2018. No. 2. P. 9-17. <https://doi.org/10.17277/amt.2018.02.pp.009-017>.
20. Ivanov A.A., Belov N.A. Fluorinated polymers: evaluation and characterization of structure and composition // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2021. Vol. 6, no. 2. P. 144-155. <https://doi.org/10.17277/jamt.2021.02.pp.144-155>.

References

1. Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N. Synthesis, heat resistance, and mechanical properties of cross-linked (urethaneimide) copolymers containing blocks of two structurally different aliphatic polyethers in the main chain. *Zhurnal prikladnoi khimii = Journal of Applied Chemistry*. 2021;94(9):1164-1185. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0044461821090073>.
2. Qiu G. W. Ma Low dielectric and thermal properties of polyimides based on PMDA, BPADA, TPE-Q and TPE-R. *Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2023; 60(4):297-305. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2138763>.
3. Grabowski M., Kost B., Gostyński B., Bednarek M. Can tetraphenylethane (TPE) “iniferter” groups be introduced into polymer chains by coupling TPE diol with diisocyanates? *Polymer*. 2022; 246:124738. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124738>.
4. Yurkin Yu.V., Avdonin V.V., Shirokova E.S. Analysis of the dynamic and mechanical characteristics of styrene thermoplastic elastomers (TPE). *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo = Regional Architecture and Construction*. 2023;(4):135-142. (In Russ.) https://doi.org/10.54734/20722958_2023_4_135.
5. Borisov G.A., Kolodyazhnaya I.N. Promising polymer-based construction materials for use in agricultural machinery. *Vestnik Ryazanskogo gosudarstvennogo agrotekhnologicheskogo universiteta*

im. P.A. Kostycheva = Herald Ryazan State Agrotechnological University named after P.A. Kostychev. 2010;(4):66-68. (In Russ.)

6. Andreevets Yu.A., Davydov A.S. Application of the leakage calculation method in the design of hydraulic cylinders with sealing elements made of polymer composites. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer Materials and Technologies*. 2019;5(1):70-78. (In Russ.) <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2019-5-1-70-78>.

7. Kazberov R.Ya. Application of polymer materials and additive technologies in electrical equipment for the agro-industrial complex. *Elektrotekhnologii i elektrooborudovanie v APK = Electrotechnologies and electrical equipment in the agro-industrial complex*. 2021;68(4):51-55. (In Russ.) <https://doi.org/10.22314/2658-4859-2021-68-4-51-55>.

8. Fomchenkova L.N. Modern thermoplastic elastomers for the bottom of shoes. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost' = Leather and Footwear Industry*. 2010;(1):17-20. (In Russ.)

9. Schmidt U. P., Zehetmaier C., Rieger B. Direct synthesis of poly(dimethylsiloxane) copolymers with TPE-properties via CuAAC (click chemistry). *Macromolecular Rapid Communications*. 2010;31(6):545-548. <https://doi.org/10.1002/marc.200900784>.

10. Klimov A.M., Rudobashta S.P., Teplyakov Yu.A., Nechaev V.M., Mikhailov G.M. Internal mass transfer of substances during extraction and drying of non-porous polymer materials. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. 2011;54(5): 117-120. (In Russ.)

11. Mahallati P., Rodrigue D., Hassanabadi H.M., Wilhelm M. Rheological characterization of thermoplastic elastomers (TPE) based on PP and recycled EPDM. *Applied Rheology*. 2016;26(3):33503. <https://doi.org/10.3933/AppIRheol-26-33503>.

12. Vorobyov A.M., Kormilitsin G.S., Dmitriev V.M. Recommendations for the hardware design of the drying process for granular polymer materials. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Bulletin of Tambov University. Series: Natural and Technical Sciences*. 2012;17(3):996-999. (In Russ.)

13. Lenartovich L.A., Prokopchuk N.R., Kasperovich O.M., Petrushina A.F., Lyubimova A.G. Thermal stability of blended compositions based on polyamide 6.6 and thermoelastoplasts. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya = Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical Technologies. Biotechnology. Geoecology*. 2020;(1):125-130. (In Russ.)

14. Pozhidaeva S.D., Vishnyakov V.M., Lebedeva A.D., Kuvardin N.V., Chernov A.M. Assessment of the technological properties of TPEE polymer dust at the stage of waste preparation for recycling. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(1):194-209. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-1-194-209>.

15. Bakirova E.R., Shurshina A.S., V.V. Chernova, Zakharova E.M., Kulish E.I. The effect of pre-drying conditions on the rheological characteristics of polylactide. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2022;25(7):102-105. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_7_102.

16. Rudobashta S.P. Calculation of the drying kinetics of dispersed materials based on analytical methods. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal = Engineering Physics Journal*. 2010;83(4):705-714. (In Russ.)

17. Kazakov P.P., Prokopchuk N.R. Express method for assessing the thermostability of polymers. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Reports of the National Academy of Sciences of Be-larus*. 2005;49(5):109-113. (In Russ.)

18. Shibryaeva L.S., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Povernov P.A. Features of thermooxidative degradation of compositions based on epoxy oligomer with thermoplastic fillers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = High-Molecular-Weight Compounds. Series B*. 2021;63(4):231-250. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S2308113921040094>.

19. Tikhomirov S.G., Karmanova O.V., Podvalny S. L. Research into kinetics of radiation destruction of elastomers. *Advanced Materials and Technologies*. 2018;(2):9-17. <https://doi.org/10.17277/amt.2018.02.pp.009-017>.

20. Ivanov A.A., Belov N.A. Fluorinated polymers: evaluation and characterization of structure and. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2021;6(2):144-155. <https://doi.org/10.17277/jamt.2021.02.pp.144-155>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Задубровская Татьяна Алексеевна, магистрант кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: taniusha20013@mail.ru

Tatiana A. Zadubrovskaya, Undergraduate of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: taniusha20013@mail.ru

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

Nikolay 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

Пожидаева Светлана Дмитриевна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: pozhidaeva_kursk@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-5690-1102

Svetlana D. Pozhidaeva, Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: pozhidaeva_kursk@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-5690-1102

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии» принимаются актуальные материалы, содержащие новые результаты научных и практических исследований, соответствующие профилю журнала, не опубликованные ранее и не переданные в редакции других журналов.

2. Авторы статей должны представить в редакцию журнала:

- статью, оформленную в соответствии с правилами оформления статей, представляемых для публикации в журнале;

- разрешение на опубликование в открытой печати статьи от учреждения, в котором выполнена работа.

- сведения об авторах (фамилия, имя отчество, место работы, должность, ученая степень, звание, почтовый адрес, телефон, e-mail);

- лицензионный договор.

3. Бумажный вариант статьи подписывается всеми авторами.

4. Редакция не принимает к рассмотрению рукописи, оформленные не по правилам.

5. **Публикация бесплатная.**

6. Основной текст рукописи статьи (кроме аннотации и ключевых слов) набирают в текстовом редакторе MSWORD шрифтом «TimesNewRoman» размером 14 пт с одинарным интервалом, выравнивание по ширине. Поля с левой стороны листа, сверху и снизу – 2,5 см, с правой стороны – 2 см. Абзацный отступ – 1,5 см.

7. Схема построения публикации: УДК (индекс по универсальной десятичной классификации), фамилия и инициалы автора(ов), места работы (полностью), почтового адреса места работы, электронного адреса (телефона), название (полужирный), аннотация и ключевые слова, текст с рисунками и таблицами, список литературы. Авторы, название, аннотация и ключевые слова, названия рисунков и таблиц, список литературы приводятся на русском и английском языках.

Перед основным текстом печатается аннотация (200–250 слов), отражающая краткое содержание статьи. Аннотация должна быть рубрицирована (цель, методы, результаты, заключение). Текст статьи должен иметь следующую структуру: введение, материалы и методы, результаты и их обсуждение, выводы (рекомендации). Например:

УДК 004.9:519.8

**Построение модели прогнозирования обеспеченности кадрами
градообразующего предприятия**

А. Л. Иванов¹ ✉

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

✉ e-mail: ivanov@gmail.com

Резюме

Цель. В статье рассматривается агентная модель прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия, основанная на структуризации поведения агента и определения влияния его внутреннего представления об окружающем мире на его деятельность. ...

Ключевые слова: агентное моделирование; градообразующее предприятие; событие.

В конце статьи приводятся сведения об авторе(ах) на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество полностью, ученое звание, ученая степень, должность, организация, город, страна, e-mail.

8. При формировании текста не допускается применение стилей, а также внесение изменения в шаблон или создание собственного шаблона. Слова внутри абзаца следует разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов; не допускаются разрядки слов.

12. **Список литературы к статье обязателен** и должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы (не менее 20). Пристатейные библиографические списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на работы, находящиеся в печати, не допускаются. При ссылке на литературный источник в тексте приводится порядковый номер работы в квадратных скобках.

13. В материале для публикации следует использовать только общепринятые сокращения.

Все материалы направлять по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. ЮЗГУ, редакционно-издательский отдел. Тел.(4712) 22-25-26, тел/факс (4712) 50-48-00.

E-mail: rio_kursk@mail.ru

Изменения и дополнения к правилам оформления статей и информацию об опубликованных номерах можно посмотреть на официальном сайте журнала: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechiq/>.