

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Научный журнал

Том 13 № 1 / 2023

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

Scientific Journal

Vol. 13 № 1 / 2023



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

Научный рецензируемый журнал

Основан в 2011 г.

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

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

Публикация статей в журнале для авторов бесплатна.

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

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

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

- 1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).
- 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки).
- 1.4.3. Органическая химия (химические науки).
- 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки).
- 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы (технические науки).

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 27.02.2023.

Дата выхода в свет 09.03.2023. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 20,5.

Тираж 1000 экз. Заказ 4.

16+

© Юго-Западный государственный университет, 2023



Материалы журнала доступны
под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License



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:

- 1.3.8. Condensed matter physics (physical and mathematical sciences).
- 1.4.2. Analytical chemistry (chemical sciences).
- 1.4.3. Organic Chemistry (chemical sciences).
- 2.6.1. Metallology and heat treatment of metals and alloys (technical sciences).
- 2.6.5. Powder metallurgy and composite materials (technical sciences).

EDITOR-IN-CHIEF

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

DEPUTY EDITOR

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

EDITORIAL BOARD

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Alexander A. Shatulsky, Doctor of Engineering,
Professor, Rybinsk State Aviation Technical University
named after P.A. Solovyov (Rybinsk, Russia)

Founder and Publisher:
"Southwest State University"

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

The Journal is officially registered by:
The Federal Supervising Authority in the Field of Communication,
Information Technology and Mass media
(PI № FS77-80883 of 21.04.2021).

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

© Southwest State University, 2023

Printing office:
Printing Center

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

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. Kofanova

Sent to the printing 27.02.2023.
Release date 09.03.2023. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 20,5.
Circulation 1000 copies. Order 4.



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

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	8
Оригинальные статьи	
Исследование физических свойств электроэрозионного порошкового молибдена, полученного в водной среде	8
<i>Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агарков Н. С., Садова К. В.</i>	
Модификация поверхности технически чистого титана VT1-0 после различных видов обработки.....	21
<i>Ионина А. В., Будовских Е. А., Коновалов С. В., Иванов Ю. Ф., Панченко И. А., Громов В. Е.</i>	
Оптимизация процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий	32
<i>Агеева Е. В., Серебровский В. И., Серникова О. С.</i>	
Результаты исследования нового БВТС, изготовленного на основе электроэрозионного порошкового материала, полученного из отходов карбонитридного сплава	48
<i>Сабельников Б. Н., Агеева А. Е., Васильев А. Д., Павлов А. Д., Шкондин Д. М.</i>	
Зависимость структуры электроосажденных бинарных покрытий на основе железа от параметров химико-термической обработки.....	59
<i>Серебровский В. И., Калуцкий Е. С., Серникова О. С.</i>	
Влияние режимов лазерной обработки на изменение структуры и механических свойств поверхностного слоя деталей из стали марки 30ХГСА.....	73
<i>Минаев И. В., Кутепов С. Н., Клементьев Д. С., Агеев Е. В.</i>	
Сравнение свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных искровым плазменным спеканием порошков, полученных электродиспергированием отходов сплава ССуЗ в воде и керосине	87
<i>Агеев Е. В., Королев М. С.</i>	
ФИЗИКА	102
Оригинальные статьи	
Динамика активных пузырьков в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле.....	102
<i>Соколов Е. А., Калужная Д. А., Рекс А. Г., Каленчук В. И., Жуков Г. А., Политов Р. Е., Ряполов П. А.</i>	
Атомно-силовая микроскопия in-situ структурирования при деформировании нанопленочных материалов.....	120
<i>Петров А. С., Кузьменко А. П., Мамонтов В. А., Сизов А. С.</i>	
Форма поверхности магнитной жидкости с ферромагнитным цилиндром в однородном магнитном поле	134
<i>Моцар А. А., Рекс А. Г., Ряполов П. А.</i>	
ХИМИЯ	150
Оригинальные статьи	
Изучение условий экспрессного определения элементов, образующих неметаллические включения в марганцовистой стали, на искровом атомно-эмиссионном спектрометре ARL iSpark 8860	150
<i>Герасимова М. С., Якубенко Е. В., Орехова Ю. Н., Щеренкова И. С., Шацких Т. С., Ермолаева Т. Н.</i>	
Влияние состава красильного раствора на выбираемость прямого красителя текстильными материалами	163
<i>Бурых Г. В., Федорова Д. А., Дурнев Д. А.</i>	
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ.....	176

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE.....	8
Original articles	
Investigation of the Physical Properties of Electroerosive Molybdenum Powder, Obtained in an Aqueous Medium	8
<i>Ageeva E. V., Horiakova N. M., Agarkov N. S., Sadova K. V.</i>	
Modification of the Surface of Technically Pure Titanium VT1-0 after Various Types of Processing	21
<i>Ionina A. V., Budovskikh E. A., Kononov S. V., Ivanov Y. F., Panchenko I. A., Gromov V. E.</i>	
Optimization of the Process of Electrodeposition of Composite Coatings from Electrolytes-Suspensions	32
<i>Ageeva E. V., Serebrovsky V. I., Sernikova O. S.</i>	
The Results of the Study of a New BVTS Made on the Basis of an Electroerosive Powder Material Obtained from Carbonitride Alloy Waste.....	48
<i>Sabelnikov B. N., Ageeva A. E., Vasiliev A. D., Pavlov A. D., Shkondin D. M.</i>	
Dependence of the Structure of Electrodeposited Binary Coatings Based on Iron on the Parameters of Chemical-Thermal Treatment.....	59
<i>Serebrovsky V. I., Kalutsky E. S., Sernikova O. S.</i>	
The Effect of Laser Processing Modes on the Change in the Structure and Mechanical Properties of the Surface Layer of Parts Made of 30XGSA Steel.....	73
<i>Minaev I. V., Kutepov S. N., Klementyev D. S., Ageev E. V.</i>	
Comparison of Properties of Lead-Antimony Alloys Made by Spark Plasma Sintering of Powders Obtained by Electrodispersion of Waste of the SSu3 Alloy in Water and Kerosene	87
<i>Ageev E. V., Korolev M. S.</i>	
PHYSICS.....	102
Original articles	
Dynamics of Active Bubbles in a Magnetic Fluid in an Inhomogeneous Magnetic Field	102
<i>Sokolov E. A., Kalyuzhnaya D. A., Reks A. G., Kalenchuk V. I., Zhukov G. A., Politov R. E., Ryapolov P. A.</i>	
Atomic Force Microscopy of in-situ Structuring During Deformation of Nanofilm Materials	120
<i>Petrov A. S., Kuzmenko A. P., Mamontov V. A., Sizov A. S.</i>	
Surface Shape of a Magnetic Fluid with a Ferromagnetic Cylinder in a Uniform Magnetic Field	134
<i>Motsar A. A., Reks A. G., Ryapolov P. A.</i>	
CHEMISTRY	150
Original articles	
Study of Conditions for Express Determination of Elements Forming Nonmetallic Inclusions in Manganese Steel on the ARL iSpark 8860 Spark Atomic Emission Spectrometer	150
<i>Gerasimova M. S., Yakubenko E. V., Orekhova Y. N., Shcherenkova I. S., Shackih T. S., Ermolaeva T. N.</i>	
The Effect of the Composition of the Dye Solution on the Choosability of Direct Dye by Textile Materials	163
<i>Burykh G. V., Fedorova D. A., Durnev D. A.</i>	
INFORMATION FOR AUTHORS	176

Исследование физических свойств электроэрозионного порошкового молибдена, полученного в водной среде

Е. В. Агеева¹, Н. М. Хорьякова¹ ✉, Н. С. Агарков¹, К. В. Садова¹

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

✉ e-mail: natali030119891@yandex.ru

Резюме

Целью настоящего исследования являлось получение молибденового порошка путем переработки отходов молибдена электроэрозионным диспергированием в дистиллированной воде, а также исследование морфологии и гранулометрического размера частиц полученного порошка.

Методы. Отходы молибдена перерабатывали в порошок на экспериментальной установке электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде. Исследование морфологии и гранулометрического размера частиц полученного электроэрозионного молибденового порошка проводили с использованием современного оборудования и дополняющих друг друга методов физического материаловедения: грансостав и результаты дисперсионного анализа среднего размера частиц (лазерный анализатор размеров частиц Analysette 22 NanoТес); форма и состояние поверхности частиц (растровый электронный микроскоп (РЭМ) Quanta 200 FEG).

Результаты изучения физических свойств порошкового материала, полученного на экспериментальной установке электродиспергированием отходов молибдена в водной среде, говорят о высокой эффективности и экономичности технологии электродиспергирования, которая обеспечивает получение молибденового порошка со сферической формой частиц, который не уступает по своим характеристикам промышленно используемым порошкам. Экспериментально установлены следующие характеристики молибденового порошка, полученного электродиспергированием отходов молибдена: форма частиц молибденового электроэрозионного порошка сферическая, мелкие частицы порошка молибдена образуют агломеры; размеры частиц порошкового молибдена от 0,25 до 100 мкм; средний объемный диаметр 38,7 мкм; удельная площадь поверхности 0,09 м²/г.

Заключение. Проведенные исследования по получению порошкового молибдена из отходов молибдена путем электроэрозионного диспергирования позволят осуществить повторное использование в различных отраслях такого дорогостоящего и трудно добываемого металла, как молибден.

Ключевые слова: молибден; отходы; электроэрозионное диспергирование; порошок; вторичная переработка.

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

Для цитирования: Исследование физических свойств электроэрозионного порошкового молибдена, полученного в водной среде / Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова, Н. С. Агарков, К. В. Садова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 8–20. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-1-8-20>.

Поступила в редакцию 14.12.2022

Подписана в печать 10.01.2023

Опубликована 27.02.2023

Investigation of the Physical Properties of Electroerosive Molybdenum Powder, Obtained in an Aqueous Medium

Ekaterina V. Ageeva¹, Natalia M. Horiakova¹ ✉, Nikita S. Agarkov¹,
Kristina V. Sadova¹

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

✉ e-mail: natali030119891@yandex.ru

Abstract

The purpose of this study was to obtain molybdenum powder by processing molybdenum waste by electroerosive dispersion in distilled water, as well as to study the morphology and granulometric particle size of the resulting powder.

Methods. Molybdenum waste was processed into powder at an experimental electroerosive dispersion plant (RF Patent № 2449859) in distilled water. The morphology and granulometric particle size of the obtained electroerosive molybdenum powder were studied using modern equipment and complementary methods of physical materials science: grain composition and results of dispersion analysis of average particle size (laser particle size analyzer Analysette 22 NanoTec); the shape and condition of the particle surface (scanning electron microscope (SEM) Quanta 200 FEG).

The results of the study of the physical properties of the powder material obtained at the experimental facility by electrodispersion of molybdenum waste in an aqueous medium indicate the high efficiency and cost-effectiveness of the electrodispersion technology, which ensures the production of molybdenum powder with a spherical particle shape, which is not inferior in its characteristics to industrially used powders. The following characteristics of molybdenum powder obtained by electrodispersing molybdenum waste have been experimentally established: the shape of molybdenum electroerosion powder particles is spherical, small particles of molybdenum powder form agglomerates; the particle sizes of molybdenum powder are from 0,25 to 100 microns; the average volumetric diameter is 38 microns; the specific surface area is 0,09 m²/g.

Conclusion. The conducted studies on the production of molybdenum powder from molybdenum waste by electroerosive dispersion will allow for the reuse in various industries of such an expensive and difficult-to-extract metal as molybdenum.

Keywords: molybdenum; waste; electroerosive dispersion; powder; recycling.

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., Horiakova N. M., Agarkov N. S., Sadova K. V. Investigation of the Physical Properties of Electroerosive Molybdenum Powder, Obtained in an Aqueous Medium. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 8–20. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-8-20>.

Received 14.12.2022

Accepted 10.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Молибден по праву считается стратегическим металлом, спрос и цена на который неуклонно растет из года в год. Молибден имеет низкую плотность, высокие модуль упругости и малый температурный коэффициент расширения, а также

высокие термостойкость и жаропрочность, коррозионно стоек в растворах кислот. Благодаря уникальному сочетанию свойств молибден находит широкое применение в металлургии, производстве электротехнической продукции, машиностроении и химии (рис. 1) [1].



Рис. 1. Области применения молибдена

Fig. 1. Areas of application of molybdenum

В природе молибден находится в виде дисульфида молибдена. Для получения чистого молибдена обогащают дисульфид молибдена методом флотации, в результате получают концентрат, который в дальнейшем подвергают обжигу. Выделенный оксид молибдена (VI) MoO_3 при температуре 700°C очищают и восстанавливают сухим током водорода. В результате проведенной реакции полученный порошок может использоваться в чистом виде или в качестве материала для создания прокатных и штампованных изделий [1–3].

Высокая стоимость производства и трудность добычи редкоземельного ме-

талла молибдена являются основной причиной его высокой цены, поэтому особо актуальна вторичная переработка отходов молибдена (рис. 2). Метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) является многообещающим методом переработки отходов молибдена, позволяющим переработать любые металлические отходы в порошки, при этом не нанося вред окружающей среде, с низким расходом реактивов и электроэнергии. Суть метода электроэрозионного диспергирования заключается в том, что токопроводящие металлические отходы измельчаются в мелкий порошок электрическими разрядами, возникающими между электродами [4–6].



Рис. 2. Схема вторичного использования молибденового порошка

Fig. 2. Scheme of secondary use of molybdenum powder

Применение электродиспергирования позволит решить проблему скопления отходов молибдена путем переработки их в молибденовый порошок для последующего вторичного использования в различных отраслях промышленности [7–20].

Целью работы являлось получение молибденового порошка путем переработки отходов молибдена электроэрозионным диспергированием в дистиллированной воде, а также исследование морфологии и гранулометрического размера частиц полученного порошка.

Материалы и методы

В качестве исходного материала применяли отходы молибденового листа толщиной 0,1 мм, изготовленного из марки металла «МЧ» (чистый металл, содержащий не менее 99,96% Mo). Химический состав отходов молибдена приведен на рисунке 3. Содержание молибдена в отходах 99,83%. Крупные куски молибденовых листов измельчали на отрезки длиной до 3 см. Это обеспечивает большую площадь соприкосновения электролитов и материала и положительно влияет на процесс диспергирования. Для удаления загрязнений с поверхности отходов использовали

раствор уксусной кислоты. Реактором при проведении электродиспергирования выступает эксикатор с пластиковой решеткой (перегородкой), на которую помещаются очищенные и измельченные отходы молибдена. В качестве рабочей жидкости применяли дистиллированную воду.

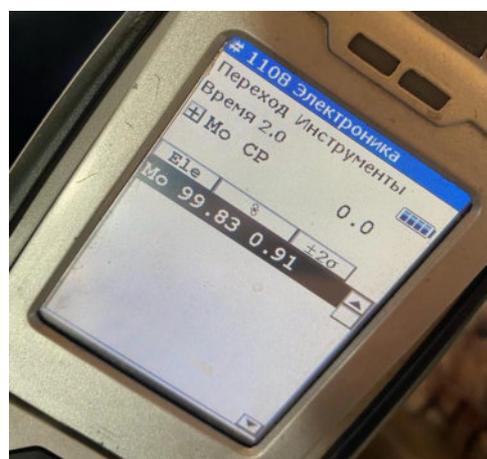


Рис. 3. Химический состав отходов молибдена

Fig. 3. Chemical composition of molybdenum waste

Электроды смонтировали из двух одинаковых кусков молибденового листа длиной около 7 см, закрепили в клеммах-крокодилах. К медным клеммам-крокодилам прикрепили электрические провода

(они изолируются изоляцией). Смонтированные электроды подключаются к генератору импульсов и погружаются в реактор, заполненный рабочей жидкостью на 5 см выше лежащих на разделителе отходов.

Электродиспергирование (ЭД) отходов молибдена проводили на экспериментальной установке электродиспергирования [21]. Электроэрозионный молибденовый порошок получали при оптимальных параметрах установки, а именно напряжении 200–220 В, ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ и частоте следования импульсов 100–120 Гц. Электрические

разряды, проходящие между электродами в рабочей жидкости, способствуют тому, что под действием электроэрозии металлических отходов молибдена и электродов образующийся высокодисперсный порошок молибдена оседает на дно реактора. Рабочая жидкость, оставшаяся в реакторе, отстаивается для осаждения взвешенных частиц и выпаривается.

Грансостав и средний размер частиц электроэрозионного порошкового молибдена изучали с помощью лазерного анализатора Analysette 22 NanoTec (Германия) согласно поэтапной схеме, приведенной на рисунке 4.

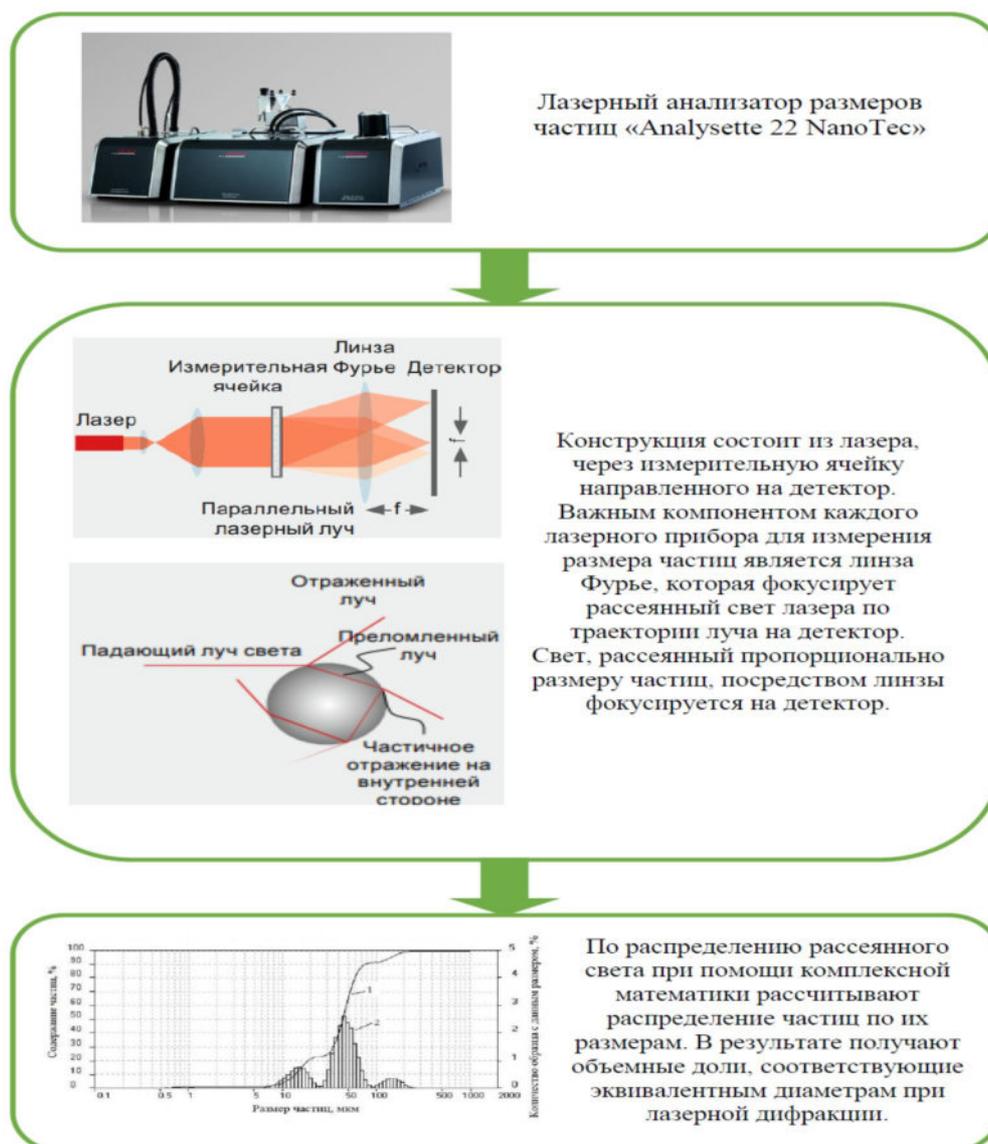


Рис. 4. Этапы исследования гранулометрического состава

Fig. 4. Stages of the study of granulometric composition

Элементный состав электроэрозионного молибденового порошка, полученного в среде дистиллированной воды, изучили в соответствии с поэтапной схемой

(рис. 5), с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в РЭМ Quanta 200 FEG (Нидерланды).

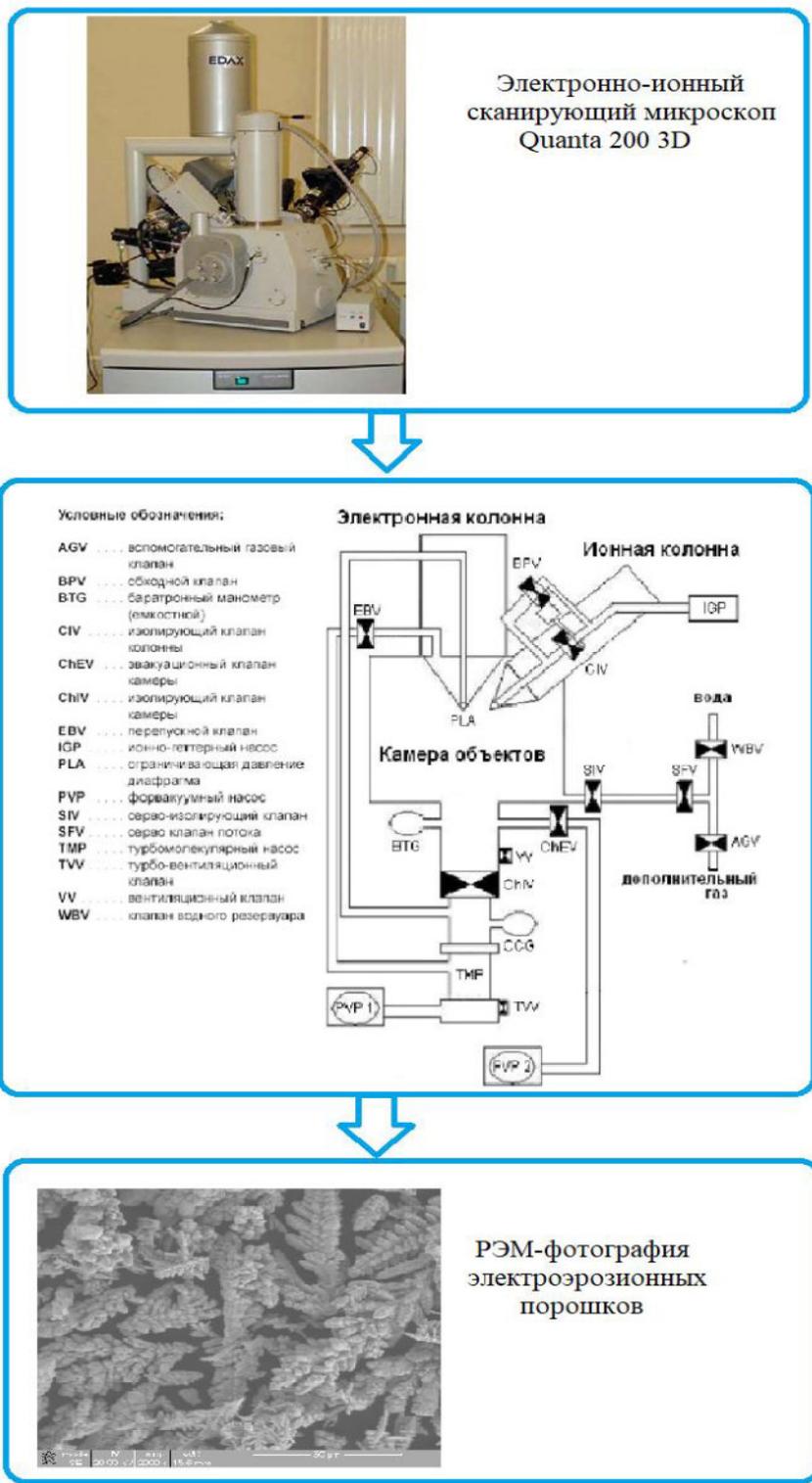


Рис. 5. Этапы исследования формы и морфологии поверхности частиц порошка

Fig. 5. Stages of investigation of the shape and morphology of the surface of powder particles

Результаты и их обсуждение

Внешний вид полученного электроэрозионного молибденового порошка приведен на рисунке 6.

Методом лазерной дифракции получили результаты распределения по размеру частиц электроэрозионного порошкового молибдена (рис. 7).



Рис. 6. Молибденовый электроэрозионный порошок

Fig. 6. Molybdenum electroerosion powder

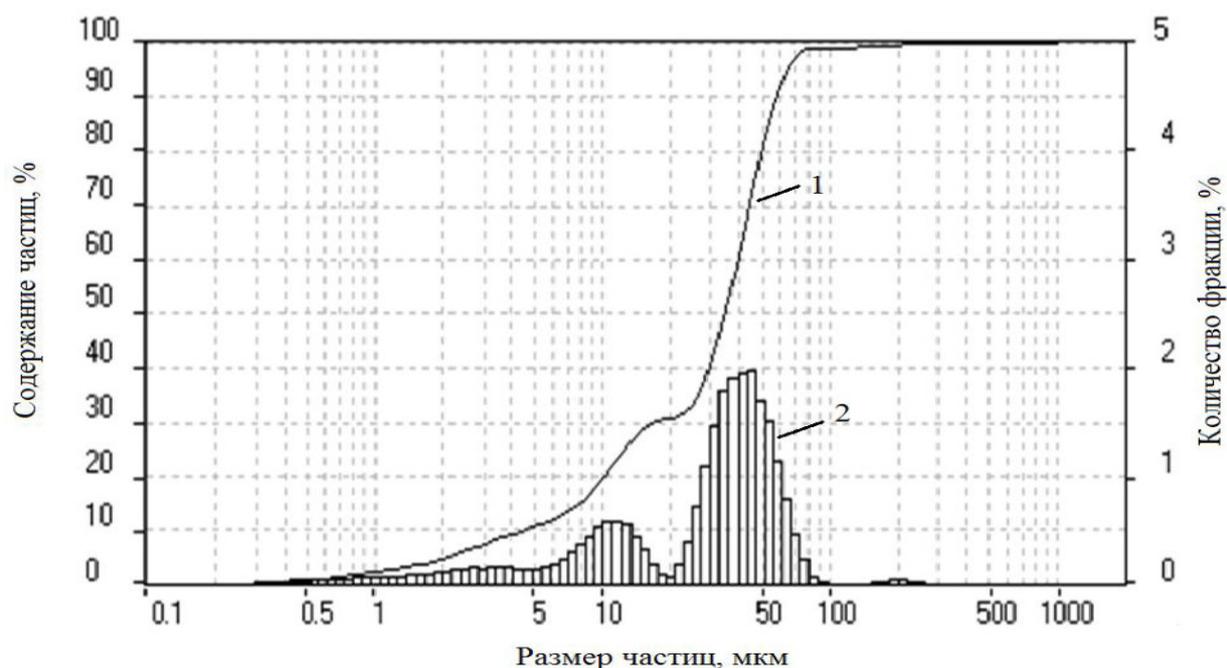


Рис. 7. Интегральная кривая (1) и гистограмма распределения по размерам (2) частиц электроэрозионного порошка молибдена, полученного в дистиллированной воде

Fig. 7. Integral curve (1) and histogram of particle size distribution (2) of electroerosion powder molybden, obtained in distilled water

Экспериментально установлено, что удельная поверхность исследуемого молибденового электроэрозионного по-

рошка $0,09 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц 38 мкм , коэффициент элонгации частиц размером $38,7 \text{ мкм}$ составляет $1,16$.

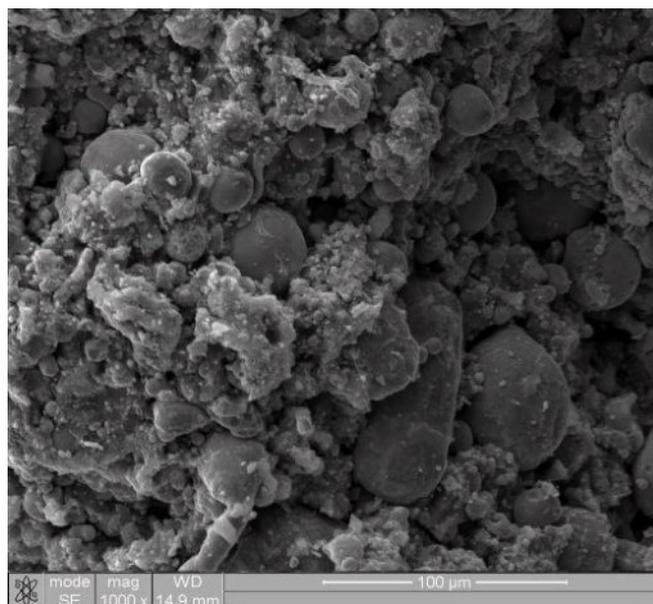


Рис. 8. Микрофотография электроэрозионного молибденового порошка, полученного в дистиллированной воде (РЭМ QUANTA 200 FEG)

Fig. 8. Micrograph of electroerosive molybdenum powder, obtained in distilled water (QUANTA 200 FEG)

С помощью анализатора рентгеновского излучения на РЭМ были получены изображения (рис. 8). Проведя анализ параметров формы частиц молибденового электроэрозионного порошкового материала, можно сказать, что частицы молибденового электроэрозионного порошка, полученного в воде, имеют сферическую форму. Мелкие частицы порошка молибдена образуют агломераты (рис. 8). Агломерация представляет собой процесс слипания мелких частиц друг с другом, в результате которого образуются более крупные соединения частиц.

Выводы

1. На основании представленных экспериментальных исследований физических свойств электроэрозионного порошкового молибдена, полученного в дистиллированной воде, установлена высокая эффективность применения технологии электродиспергирования для получения порошка молибдена со сферической фор-

мой частиц, который по физическим свойствам не уступает промышленно применяемым порошкам.

2. Экспериментально установлены следующие физические свойства порошковых материалов, полученных электроэрозией отходов молибдена в дистиллированной воде:

- форма частиц молибденового электроэрозионного порошка в основном сферическая, мелкие частицы молибдена образуют агломераты;
- размеры частиц от 0,25 до 100 мкм;
- средний объемный диаметр частиц 38,7 мкм;
- удельная поверхность 0,09 м²/г.

3. Проведенные исследования по получению и исследованию свойств нового электроэрозионного порошка молибдена позволят вторично переработать отходы стратегически важного, невозобновляемого металла молибдена в сферические порошки с широким спектром возможных областей применения.

Список литературы

1. Зеликман А. Н. Молибден. М.: Metallurgy, 1970. 440 с.
2. Фомин М. С. Производство и применение порошка молибдена: оценка, тенденции и прогнозы // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Новокузнецк: Сиб. гос. индустриальный ун-т, 2016. С. 356–359.
3. Характеристики и свойства электровзрывных нанопорошков молибдена и вольфрама / А. П. Ильин, О. Б. Назаренко, Д. В. Тихонов, Л. О. Толбанова // Перспективные материалы. 2010. № 2. С. 11–18.
4. Макаров Ф. В., Гузеев В. В., Гузеева Т. И. Исследование процесса переработки отходов молибдена оксидно-фторидным методом // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 5. С. 25–31.
5. Дворник М. И., Михайленко Е. А. Изменение состава порошков твердого сплава при электроэрозионном диспергировании в насыпном слое // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. Т. 15, № 10 (178). С. 478–480.
6. Соловьев В. В., Коновалов С. В., Крюкова Е. Д. Изучение формирования порошковых материалов при использовании электродов из алюминиевого и титанового сплавов методом электроэрозионного диспергирования // Ползуновский вестник. 2019. № 2. С. 119–122.
7. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Электрокорунд: способы получения. Курск: Университетская книга, 2022. 146 с.
8. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Электрокорунд: применение в промышленности. Курск: Университетская книга, 2022. 146 с.
9. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Сысоев А. А. Электроэрозионные порошки стали марки 12Х17, полученные в керосине: монография. Курск: Университетская книга, 2020. 166 с.
10. Агеев Е. В., Хорьякова Н. М. Псевдосплавы ВНЖ: получение, применение, переработка. Курск: Университетская книга, 2020. 176 с.
11. Агарков Н. С., Садова К. В., Хорьякова Н. М. Определение текучести электроэрозионного молибденового порошка, полученного в воде // Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика А. А. Байкова. Курск: Университетская книга, 2022. С. 13–16.
12. Агарков Н. С., Садова К. В., Хорьякова Н. М. Определение насыпной плотности электроэрозионного молибденового порошка, полученного в воде // Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика А. А. Байкова. Курск: Университетская книга, 2022. С. 16–21.
13. Агарков Н. С., Садова К. В., Хорьякова Н. М. Материальный баланс процесса электроэрозионного диспергирования отходов молибдена // Юность и Знания – Гарантия Успеха – 2022: сборник научных статей 9-й Международной молодежной научной конференции. Курск: Университетская книга, 2022. С. 96–100.
14. Жаропрочные никелевые сплавы ЖС6У: получение, применение, переработка / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, И. П. Емельянов, Н. М. Хорьякова. Курск: Университетская книга, 2022. 235 с.

15. Хорьякова Н. М., Агеева Е. В., Садова К. В. Физические и химические свойства вторичной порошковой бериллиевой бронзы БрБ2, полученной электроэрозией в воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 8–22.

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

17. Study of the fractional composition of electroerosive powder materials of the tungsten nickel iron alloy obtained in lighting kerosene / E. V. Ageev, N. M. Horakova, S. V. Pikalov, M. S. Korolev, V. O. Podanov // International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science (ICMTMTE 2020). 2020. Vol. 329, no. 02013.

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

19. Ageeva E. V., Khoryakova N. M. Study of electrodeposited copper coatings obtained with the addition of electroerosion-copper nanoparticles // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. Vol. 15, no. 5. P. 999–1003.

20. Исследование пористости сплава ВНЖ, спеченного из электроэрозионных порошков, полученных в воде / Е. В. Агеев, Н. М. Хорьякова, Е. П. Новиков, М. С. Королев // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2021. № 7 (254). С. 32–35.

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

References

1. Zelikman A. N. Molibden [Molybdenum]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970. 440 p.
2. Fomin M. S. [Production and application of molybdenum powder: assessment, trends and forecasts]. *Nauka i molodezh': problemy, poiski, resheniya. Trudy Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchennykh* [Science and youth: problems, searches, solutions. Proceedings of the All-Russian Scientific Conference of students, postgraduates and young scientists]. Novokuznetsk, Siberian St. Industrial Univ. Publ., 2016, pp. 356–359. (In Russ.)
3. Ilyin A. P., Nazarenko O. B., Tikhonov D. V., Tolbanova L. O. Kharakteristiki i svoistva elektrovzryvnykh nanoporoshkov molibdena i vol'frama [Characteristics and properties of electro-explosive nanopowders of molybdenum and tungsten]. *Perspektivnye materialy = Promising Materials*, 2010, no. 2, pp. 11–18.
4. Makarov F. V., Guzeev V. V., Guzeeva T. I. Issledovanie protsessa pererabotki otkhodov molibdena oksidno-floridnym metodom [Investigation of the process of processing molybdenum waste by the oxide-fluoride method]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Today*, 2010, no. 5, pp. 25–31.

5. Dvornik M. I., Mikhailenko E. A. Izmenenie sostava poroshkov tverdogo splava pri elektroerozionnom dispergirovanii v nasypnom sloe [Changing the composition of hard alloy powders during electroerosive dispersion in a bulk layer]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening Technologies and Coatings*, 2019, vol. 15, no. 10 (178), pp. 478–480.

6. Solovyov V. V., Konovalov S. V., Kryukova E. D. Izuchenie formirovaniya poroshkovykh materialov pri ispol'zovanii elektrodov iz alyuminievogo i titanovogo splavov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [Studying the formation of powder materials using electrodes made of aluminum and titanium alloys by the method of electroerosive dispersion]. *Polzunovskii vestnik = Polzunovsky Bulletin*, 2019, no. 2, pp. 119–122.

7. Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Elektrokorund: sposoby polucheniya [Electrocorundum: methods of obtaining]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022. 146 p.

8. Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Elektrokorund: primeneniye v promyshlennosti [Electrocorundum: application in industry]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022. 146 p.

9. Ageeva E.V., Horyakova N. M., Sysoev A. A. Elektroerozionnyye poroshki stali marki 12Kh17, poluchennyye v kerosine [Electroerosive powders of steel grade 12X17, obtained in kerosene]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020. 166 p.

10. Ageev E. V., Horyakova N. M. Elektroerozionnyye poroshki stali marki 12Kh17, poluchennyye v kerosine [Pseudo-alloys of residence permit: obtaining, application, processing]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020. 176 p.

11. Agarkov N. S., Sadova K. V., Horyakova N. M. [Determination of the fluidity of electroerosive molybdenum powder obtained in water]. *Sovremennyye problemy i napravleniya razvitiya metallovedeniya i termicheskoi obrabotki metallov i splavov. Sbornik nauchnykh statei 3-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi pamyati akademika A. A. Baikova* [Modern problems and directions of development of metallurgy and heat treatment of metals and alloys. Collection of scientific articles of the 3rd International Scientific and Practical Conference, dedicated to the memory of Academician A. A. Baykov]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 13–16. (In Russ.)

12. Agarkov N. S., Sadova K. V., Horyakova N. M. [Determination of bulk density of electroerosive molybdenum powder obtained in water]. *Sovremennyye problemy i napravleniya razvitiya metallovedeniya i termicheskoi obrabotki metallov i splavov. Sbornik nauchnykh statei 3-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi pamyati akademika A. A. Baikova* [Modern problems and directions of development of metallurgy and heat treatment of metals and alloys. Collection of scientific articles of the 3rd International Scientific and Practical Conference, dedicated to the memory of Academician A. A. Baykov]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 16–21. (In Russ.)

13. Agarkov N. S., Sadova K. V., Horyakova N. M. [Material balance of the process of electroerosive dispersion of molybdenum waste]. *Yunost' i Znaniya – Garantiya Uspekha – 2022. Sbornik nauchnykh statei 9-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [Youth and Knowledge – A Guarantee of Success – 2022. Collection of scientific articles of the 9th International Youth Scientific Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 96–100. (In Russ.)

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

15. Horyakova N. M., Ageeva E. V., Sadova K. V. Fizicheskiye i khimicheskiye svoystva vtorichnoi poroshkovoi berilliovoi bronzy BrB2, poluchЕННОЙ электроерозии в воде [Physical and

chemical properties of secondary powder beryllium bronze BrB2 obtained by electroerosion in water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2022, vol. 12, no. 3, pp. 8–22.

16. Ageev E. V., Ageev E. V., Horyakova N. M. Investigation of the elemental composition of the WNF-95 sintered powder alloy obtained by the electroerosive dispersion of waste in a carbon-containing liquid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, Vol. 1001, art. 012016.

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

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

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

20. Ageev E. V., Horyakova N. M., Novikov E. P., Korolev M. S. Issledovanie poristosti splava VNZh, spechenogo iz elektroerozionnykh poroshkov, poluchennykh v vode [Investigation of the porosity of a residence permit alloy sintered from electroerosion powders obtained in water]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Izvestiya Volgograd State Technical University*, 2021, no. 7 (254), pp. 32–35.

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

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

Natalia M. Horiakova, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: natali030119891@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0980-1974

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

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

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

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

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-21-31>

Модификация поверхности технически чистого титана VT1-0 после различных видов обработки

А. В. Иони́на¹ ✉, Е. А. Будовских², С. В. Коновалов², Ю. Ф. Иванов³,
И. А. Панченко², В. Е. Громов²

¹ Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачёва
ул. Орджоникидзе 8а, г. Новокузнецк 654006, Российская Федерация

² Сибирский государственный индустриальный университет
ул. Кирова 42, г. Новокузнецк 654007, Российская Федерация

³ Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук
пр. Академический 2/3, г. Томск 634055, Российская Федерация

✉ e-mail: ani-vo@yandex.ru

Резюме

Целью исследования является выявление закономерностей формирования структурно-фазовых превращений поверхностных слоёв технически чистого титана VT1-0 после различных видов комбинированной обработки.

Методы. В статье рассматриваются два вида комбинированной обработки технически чистого титана VT1-0: электровзрывное науглероживание + термообработка и электровзрывное легирование иттрием + электронно-пучковая обработка. В первом случае электровзрывное науглероживание проводили путём введения в область взрыва углеграфитовых волокон, а во втором – в качестве взрывающего материала использовали титановую фольгу массой 100 мг, на которую помещали порошок иттрия массой 400 мг. Структуру легированных слоёв изучали методом световой микроскопии прямых и косых шлифов после химического травления. Фазовый состав поверхности определяли с помощью дифрактометра ДРОН-2,0 в излучении железного анода.

Результаты. В результате электровзрывного науглероживания технически чистого титана VT1-0 сформировалась зона легирования толщиной 20 мкм, ниже просматривается зона термического влияния, переходящая в основу. В обоих случаях выявлены зона оплавления и легирования толщиной примерно до 40 мкм и зона термического влияния, переходящая в основу. В фазовый состав зоны легирования входит карбид титана, который значительно увеличивает функциональные свойства модифицированных слоёв. Трёхфазный состав зоны электровзрывного науглероживания титана, представленный твёрдым раствором углерода, карбидом титана и графитом подтвердил рентгеноструктурный фазовый анализ.

Заключение. Комбинированная обработка приводит к формированию многослойной структуры; изменению фазового состава материала; улучшению качества поверхности без механического воздействия; увеличению глубины и повышению функциональных свойств зоны упрочнения.

Ключевые слова: модификация; фазовый состав; отжиг; электронно-пучковая обработка; комбинированная обработка; структура.

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания № 0809-2021-0013.

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

Для цитирования: Модификация поверхности технически чистого титана VT1-0 после различных видов обработки / А. В. Ионина, Е. А. Будовских, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, И. А. Панченко, В. Е. Громов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 21–31. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-21-31>.

Поступила в редакцию 12.12.2022

Подписана в печать 10.01.2023

Опубликована 27.02.2023

Modification of the Surface of Technically Pure Titanium VT1-0 after Various Types of Processing

Anna V. Ionina¹ ✉, Evgeny A. Budovskikh², Sergey V. Konovalov², Yuri F. Ivanov³, Irina A. Panchenko², Viktor E. Gromov²

¹ Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev
8a Ordzhonikidze Str., Novokuznetsk 654006, Russian Federation

² Siberian State Industrial University
42 Kirova Str., Novokuznetsk 654007, Russian Federation

³ Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
2/3 Akademicheskii Ave., Tomsk 654007, Russian Federation

✉ ani-vo@yandex.ru

Abstract

The purpose of the study is to identify the regularities of the formation of structural-phase transformations of the surface layers of technically pure titanium VT1-0 after various types of combined treatment.

Methods. The article discusses two types of combined processing of technically pure titanium VT1-0: electro-explosive carburization + heat treatment and electro-explosive doping with yttrium + electron beam treatment. In the first case, electro-explosive carburization was carried out by introducing carbon graphite fibers into the explosion area, and in the second, a titanium foil weighing 100 mg was used as the explosive material, on which yttrium powder weighing 400 mg was placed. The structure of the alloyed layers was studied by light microscopy of straight and oblique cuts after chemical etching. The phase composition of the surface was determined using a DRON-2.0 diffractometer in the radiation of an iron anode.

Results. As a result of the electroexplosive carburization of technically pure titanium VT1-0, a doping zone with a thickness of 20 microns was formed, a zone of thermal influence passing into the base is visible below. In both cases, a melting and alloying zone with a thickness of about 40 microns and a zone of thermal influence passing into the base were identified. The phase composition of the alloying zone includes titanium carbide, which significantly increases the functional properties of the modified layers. The three-phase composition of the zone of electroexplosive carburization of titanium, represented by a solid solution of carbon, titanium carbide and graphite, was confirmed by X-ray phase analysis.

Conclusion. Combined processing leads to the formation of a multilayer structure; a change in the phase composition of the material; improvement of surface quality without mechanical impact; increase in depth and increase in the functional properties of the hardening zone.

Keywords: modification; phase composition; annealing; electron beam processing; combined processing; structure.

Funding: The work was carried out within the framework of the state order No. 0809-2021-0013.

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

For citation: Ionina A. V., Budovskikh E. A., Konovalov S. V., Ivanov Y. F., Panchenko I. A., Gromov V. E. Modification of the Surface of Technically Pure Titanium VT1-0 after Various Types of Processing. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 21–31. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-13-1-21-31>

Received 12.12.2022

Accepted 10.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

В последние десятилетия всё большее внимание уделяется качеству инструментов, применяемых на производстве, которое заключается в упрочнении их поверхности. Наиболее востребованным и эффективным является упрочнение металлов с использованием концентрированных потоков энергии. Такая обработка сопровождается нагреванием поверхностных слоёв материалов с последующей самозакалкой. Электровзрывное легирование (ЭВЛ) – это один из видов такой обработки, который заключается в модификации поверхности металлов путём воздействия на них импульсных плазменных струй [1–5]. Вследствие этого происходит оплавление поверхностных слоёв и насыщение их продуктами взрыва. Далее происходит самозакалка и образование новых соединений и упрочняющих фаз. Опубликованные в работе [3] данные подтверждают повышение износо- и жаростойкости поверхностных слоёв после ЭВЛ. Однако данный способ обработки имеет и свои минусы. Например, после данного вида обработки формируется высокопористая структура, в некоторых областях появляются трещины и неоднородность покрытия по структуре. Происходит это вследствие импульсного характера обработки. Данные недостатки можно устранить путём шлифовки поверхности, но это приводит к удалению поверхностных слоёв, которые имеют наиболее высокие функциональные свойства.

Исследования, проведённые в работах [6–9], показали, что возможности ЭВЛ могут быть усилены при совместном использовании его с другим видом обработки (например, термообработка или электронно-пучковая обработка (ЭПО)). Такие виды комбинированной обработки

приводят к изменению фазового состава материала, улучшению качества поверхности без механического воздействия, увеличению глубины и повышению функциональных свойств зоны упрочнения. Увеличение срока эксплуатации инструментов и изделий, используемых в неблагоприятных условиях, является важной производственной и научной задачей.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей формирования структурно-фазовых превращений поверхностных слоёв технически чистого титана ВТ1-0 после различных видов комбинированной обработки. В соответствии с этой целью были поставлены следующие задачи:

- 1) исследовать структурно-фазовые состояния поверхности титана ВТ1-0 до и после комбинированной обработки;
- 2) выявить механизмы упрочнения поверхностных слоёв.

Материалы и методы

В качестве обработки использовали технически чистый титан ВТ1-0, т. к. он широко используется в промышленности (например, в авиационной технике). С целью сравнения результатов исследования были выбраны 2 вида комбинированной обработки: электровзрывное науглероживание + термообработка и электровзрывное легирование иттрием + ЭПО.

В первом случае электровзрывное науглероживание проводили путём введения в область взрыва углеграфитовых волокон, а во втором – в качестве взрываемого материала использовали титановую фольгу массой 100 мг, на которую помещали порошок иттрия массой 400 мг. При выбранной поглощаемой плотности мощности $3,3 \text{ ГВт/м}^2$ происходило оплавление

поверхности, введение в расплав продуктов взрыва и последующая его самозакалка.

Последующую термообработку науглероженных слоёв титана проводили с целью растворения частиц графита, которые образовались после ЭВЛ [10–12]. Для этой цели был использован цилиндрический кварцевый сосуд длиной 300 мм и диаметром 20 мм с притертой шлифованной пробкой. Откачка воздуха до давления

10 Па производилась вакуумным насосом ЗНВР-1Д. На рисунке 1 представлен график зависимости температуры от времени в процессе термообработки. Как видно, термообработка сплава ВТ1-0 обеспечивала отжиг в течение 60 мин в интервале температур от 800 до 870°C.

Последующую ЭПО проводили интенсивным импульсным электронным пучком с параметрами: 150 мкс; 50 Дж/см²; 0,3 с⁻¹; 3 имп.

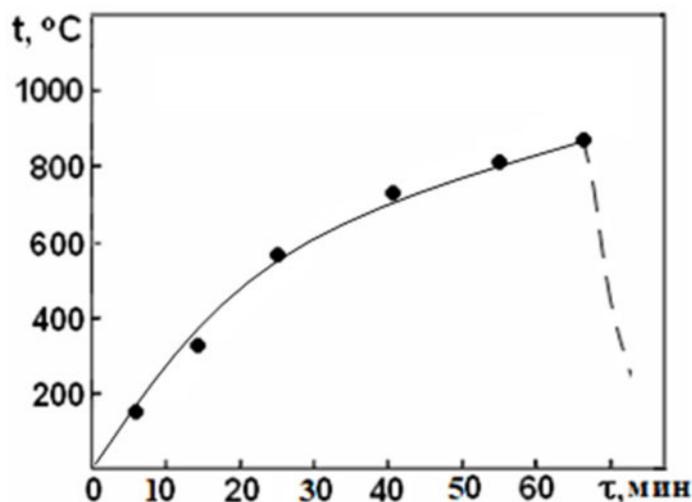


Рис. 1. График вакуумной термообработки образца титана ВТ1-0

Fig. 1. Graph of vacuum heat treatment of a sample of titanium VT1-0

Структуру легированных слоев изучали методом световой микроскопии прямых и косых шлифов после химического травления. Фазовый состав поверхности определяли с помощью дифрактометра ДРОН-2,0 в излучении железного анода.

Результаты и их обсуждение

В результате электровзрывного науглероживания технически чистого титана ВТ1-0 сформировалась зона легирования толщиной примерно 20 мкм, ниже просматривается зона термического влияния, переходящая в основу [13–15]. На рисунке 2, а отчетливо видны (по их характер-

ной форме под световым микроскопом) частицы углерода в форме графита в зоне легирования (на рисунке указаны стрелками). Выбранный режим обработки позволяет равномерно распределить эти частицы по глубине вплоть до границы с зоной термического влияния. Кроме графита в зоне легирования можно рассмотреть ещё две фазы: твердый раствор углерода в титане (темные участки) и карбид титана TiC (светлые участки на рисунке 2, а, состоящие из мелкодисперсных частиц карбида титана, которые за время обработки не успевали вырасти до значительных размеров).

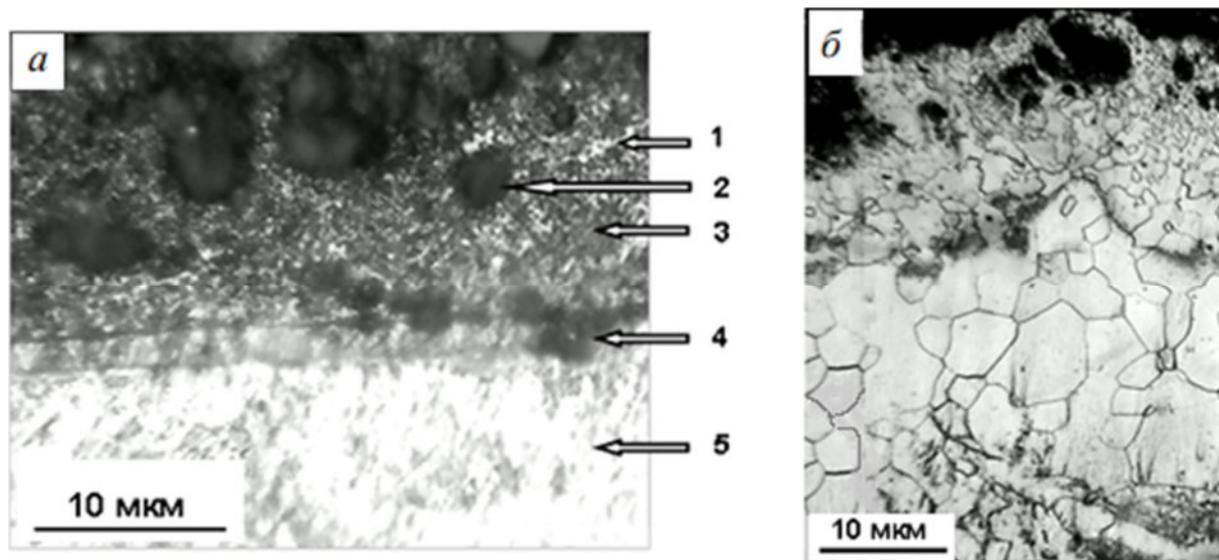


Рис. 2. Структура зоны электровзрывного легирования титана:
а – только ЭВЛ; б – комбинированная обработка, сочетающая ЭВЛ + отжиг

Fig. 2. Structure of the zone of electroexplosive alloying of titanium: a – EVL only; b – combined treatment combining EVL + annealing

На границе с основой хорошо различалась граничная полоска толщиной около 2 мкм, происхождение которой в работе [6] было интерпретировано как проявление эффекта последействия, заключающегося в продвижении фронта плавления вглубь основы уже после окончания импульса за счет тепла, накопленного в расплаве при плазменном воздействии.

Трехфазный состав зоны электровзрывного науглероживания титана, представленный твердым раствором углерода, карбидом титана и графитом, подтвердил рентгеноструктурный фазовый анализ.

Последующая термообработка привела к частичному растворению частиц графита в зоне легирования. По сравнению с исходным состоянием структура основы стала более грубой, а граница зоны легирования с основой исчезла. На рисунке 2, б видно, что сформировалась зёрнистая структура на глубине от 15 до

40 мкм от поверхности, размер зерен составлял примерно 35–40 мкм. Ближе к поверхности структура меняется и представляет собой зёрна более мелкого размера (3–5 мкм). Это обусловлено образованием карбида титана именно здесь, а не в глубине образца.

Рентгеноструктурные исследования электровзрывного легирования иттрием показали [16], что в поверхностном слое титана после электровзрывного легирования иттрием основной фазой является α -титан. Кроме того, в результате легирования образуются дополнительные фазы диоксида и карбида титана (TiO_2 и TiC), присутствие оксидов иттрия выявлено не было. Последующая ЭПО приводит к тому, что основной фазой становится α -Y, объёмная доля которого варьируется в пределах 68–73%. Дальнейшие исследования показали, что фаза иттрия исчезает при увеличении плотности энергии электронного пучка до 70 Дж/см² (рис. 3).

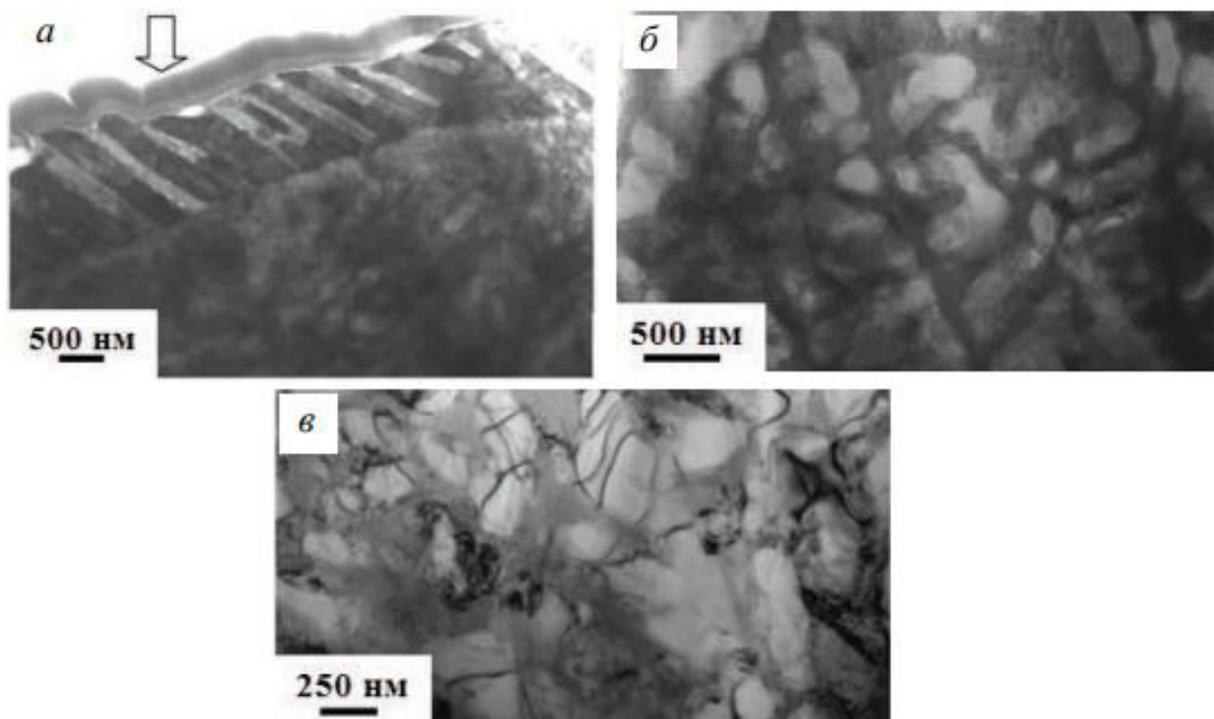


Рис. 3. Структура поверхностного слоя титана, подвергнутого комбинированной обработке, сочетающей ЭВЛ и ЭПО: а – структура поверхности модифицирования; б – структура слоя, расположенного на расстоянии 3 мкм от поверхности; в – на расстоянии ≈ 25 мкм от поверхности

Fig. 3. Structure of the surface layer of titanium subjected to combined treatment combining EVL and EPO: а - structure of the modification surface; б - structure of the layer located at a distance of 3 microns from the surface; в - at a distance of ≈ 25 microns from the surface

Поверхностный слой имеет толщину 500 нм. Следующий слой имеет столбчатое строение с толщиной 1–1,5 мкм (рис. 3, а). Ещё ниже расположен слой с глобулярной кристаллизацией (рис. 3, б, в).

Комбинированная обработка приводит к изменению фазового состава материала, улучшению качества поверхности без механического воздействия [17–20], увеличению глубины и повышению функциональных свойств зоны упрочнения.

Выводы

Приведены сведения о структуре и свойствах поверхностных слоев технически чистого титана ВТ1-0, подвергнутого импульсному воздействию на поверхность плазменных струй, сформированных при электровзрыве углеграфитовых волокон в одном случае и титановой

фольги с порошком иттрия в другом случае. В обоих случаях выявлены: зона оплавления и легирования толщиной примерно до 40 мкм и зона термического влияния, переходящая в основу. В фазовый состав зоны легирования входит карбид титана, который значительно увеличивает функциональные свойства модифицированных слоёв. Известно, что наибольшей износостойкостью обладают упрочненные слои на основе карбидных, оксидных, боридных и нитридных фаз. Поэтому присутствие этих соединений в диффузионных слоях позволяет расширить диапазон формируемых свойств металлов. Соотношение между этими фазами изменяется при комбинированной обработке.

Отмечено, что после дополнительной ЭПО, как и после термообработки, формируется многослойная структура.

Список литературы

1. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В. А. Грибков, Ф. И. Григорьев, Б. А. Калинин, В. Л. Якушин. М.: Круглый год, 2001. 527 с.
2. Громова В. Е. Антология прочности и пластичности металлов и сплавов при внешних энергетических воздействиях. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2018. 221 с.
3. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А. Я. Багаутдинов, Е. А. Будовских, Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007. 301 с.
4. Лазерная модификация поверхности титана: технология, свойства, перспективы применения / С. В. Телегин, А. В. Лясникова, О. А. Дударева, И. П. Гришина, О. А. Маркелова, В. Н. Лясников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 3. С. 70–73.
5. Телегин С. В., Гоц И. Ю. Поверхностная упрочняющая обработка материалов лазерным излучением // Современные проблемы материаловедения: сборник научных трудов II Всероссийской (национальной) научно-практической конференции, посвященной 65-летию ЛГТУ. Липецк: Липецкий гос. техн. ун-т, 2021. С. 36–39.
6. Анализ термического влияния электронно-пучковой обработки титанового сплава VT1-0 на изменение его фазового состава / И. А. Комиссарова, Д. А. Косинов, С. В. Коновалов, М. Ю. Новиков, Ю. Ф. Иванов, О. Д. Иванова, А. Д. Тересов, В. Е. Громов // Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций»: тезисы докладов. Томск: ИФПМ СО РАН, 2017. С. 81–82.
7. Анализ современной ситуации в области применения электронно-пучковой обработки различных сплавов. Часть 2 / Д. В. Комаров, С. В. Коновалов, Д. В. Жуков, И. С. Виноградов, И. А. Панченко // Ползуновский вестник. 2022. № 3. С. 204–215.
8. Structural and phase changes under electropulse treatment of fatigue-loaded titanium alloy VT1-0 / S. V. Konovalov, I. A. Komissarova, Yu. F. Ivanov, V. Gromov, D. Kosinov // Journal of Materials Research and Technology. 2018. Vol. 8, is. 1. P. 1300–1307.
9. Повышение функциональных свойств сплавов электронно-пучковой обработкой / Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов, Д. В. Загуляев, С. В. Коновалов, Ю. А. Рубанникова // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 64, № 2. С. 129–134.
10. Модельные представления о теплофизических процессах, протекающих в поверхностном слое титана VT1-0 при воздействии электронным пучком / К. А. Осинцев, И. А. Комиссарова, С. В. Коновалов, Д. А. Косинов, О. В. Завацкий, Ю. Д. Иванов, А. Д. Тересов, О. В. Иванова // Современные проблемы физики и технологий: тезисы докладов V Международной молодежной научной школы-конференции. М.: НИЯУ "МИФИ", 2016. С. 241–243.
11. Ковтунов А. И., Хохлов Ю. Ю., Никитин Д. Н. Структура покрытий при жидкофазном алитировании титана с диффузионным отжигом // International Journal of Advanced Studies in Computer Engineering. 2021. № 2. С. 23–30.
12. Эволюция структуры и механических свойств при отжиге после большой пластической деформации технически чистого титана / Н. А. Шурыгина, А. М. Глезер, Д. Л. Дьяконов, Р. В. Сундеев // Физика конденсированных состояний: тезисы II Международной конференции ФКС-2021, посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна (1931–2008). Черноголовка, 2021. С. 325.

13. Кривченко Н. В., Ермишкина А. Ф. Кинетика роста диффузионной зоны на межслойной границе титана VT1-0 с медно-никелевыми сплавами // XXIII Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области: тезисы докладов / отв. ред. А. В. Навроцкий. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2019. 121 с.

14. Кривченко Н. В., Мансков К. С. Особенности структурообразования в зоне взаимодействия при лазерной обработке биметалла титан VT1-0 + медь М1 // Смотр-конкурс научных, конструкторских и технологических работ студентов Волгоградского государственного технического университета: тезисы докладов / редколлегия: А. В. Навроцкий (отв. ред.) [и др.]. Волгоград: Волгоград. гос. техн. ун-т, 2018. С. 67.

15. Бабин С. В., Егоров Е. Н., Фурсов А. А. Влияние технологических параметров процесса плазменного напыления на макроструктуру титановых покрытий // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2020. № 4 (721). С. 44–53.

16. Сравнительное исследование изменения структурно-фазового состояния титана и никелида титана при импульсном лазерном облучении / А. Ю. Токмачева-Колобова, С. Д. Прокошкин, Г. В. Одинцова, С. С. Манохин, Ю. Р. Колобов // Физика конденсированных состояний: тезисы II Международной конференции ФКС-2021, посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна (1931–2008). Черноголовка, 2021. 316 с.

17. Получение пористых материалов на основе титана с использованием лазерной обработки поверхности / И. Г. Жевтун, П. С. Гордиенко, Е. П. Субботин, С. Б. Ярусова, Ю. Ю. Майонов, Ю. Н. Кульчин // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. Т. 15, № 10 (178). С. 456–460.

18. Богданов А. А., Дерюгин Е. Е. Зависимость характеристик трещиностойкости технического титана VT1-0 от температуры // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск: Изд-во ТПУ, 2017. С. 24–25.

19. Токмачева-Колобова А. Ю. Исследование механизма наноструктурирования приповерхностных слоев титана при воздействии лазерными импульсами наносекундной длительности // Письма в Журнал технической физики. 2021. Т. 47, № 3. С. 40–43.

20. Структура и свойства покрытия на основе серебра, никеля и азота, сформированного комбинированным методом на меди / Ю. Ф. Иванов, В. В. Почетуа, Д. А. Романов, В. Е. Громов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18, № 1. С. 68–73.

Reference

1. Gribkov V. A., Grigoriev F. I., Kalin B. A., Yakushin V. L. Perspektivnye radiatsionno-puchkovye tekhnologii obrabotki materialov [Promising radiation-beam technologies of materials processing]. Moscow, Kruglyi god Publ., 2001. 527 p.

2. Gromova V. E. Antologiya prochnosti i plastichnosti metallov i splavov pri vneshnikh energeticheskikh vozdeistviyakh [Anthology of strength and plasticity of metals and alloys under external energy influences]. Novokuznetsk, SibGIU Publishing Center, 2018. 221 p.

3. Bagautdinov A. Ya., Budovskikh E. A., Ivanov Yu. F., Gromov V. E. Fizicheskie osnovy elektrovzryvnogo legirovaniya metallov i splavov [Physical bases of electro-explosive alloying of metals and alloys]. Novokuznetsk, SibGIU Publ., 2007. 301 p.

4. Telegin S. V., Lyasnikova A. V., Dudareva O. A., Grishina I. P., Markelova O. A., Lyasnikov V. N. Lazernaya modifikatsiya poverkhnosti titana: tekhnologiya, svoystva, perspektivy

primeneniya [Laser modification of the titanium surface: technology, properties, application prospects]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Surface. X-ray, Synchrotron and Neutron Studies*, 2019, no. 3, pp. 70–73.

5. Telegin S. V., Gotz I. Yu. [Surface hardening treatment of materials by laser radiation]. *Sovremennye problemy materialovedeniya. Sbornik nauchnykh trudov II Vserossiiskoi (natsional'noi) nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi 65-letiyu LGTU* [Modern problems of materials science. Collection of scientific papers of the II All-Russian (national) scientific and practical conference dedicated to the 65th anniversary of LGTU]. Lipetsk, Lipetsk St. Techn. Univ. Publ., 2021, pp. 36–39.

6. Komissarova I. A., Kosinov D. A., Konovalov S. V., Novikov M. Yu., Ivanov Yu. F., Ivanova O. D., Teresov A. D., Gromov V. E. [Analysis of the thermal effect of electron beam processing of titanium alloy VT1-0 on the change of its phase composition]. *Mezhdunarodnaya konferentsiya "Perspektivnye materialy s ierarkhicheskoi strukturoi dlya novykh tekhnologii i nadezhnykh konstruksii". Tezisy dokladov* [International conference "Promising materials with a hierarchical structure for new technologies and reliable structures". Abstracts of reports]. Tomsk, IFPM SB RAS Publ., 2017, pp. 81–82.

7. Komarov D. V., Konovalov S. V., Zhukov D. V., Vinogradov I. S., Panchenko I. A. Analiz sovremennoi situatsii v oblasti primeneniya elektronopuchkovoi obrabotki razlichnykh splavov. Chast' 2 [Analysis of the current situation in the field of electron beam processing of various alloys. Part 2]. *Polzunovskii vestnik = Polzunovsky Bulletin*, 2022, no. 3, pp. 204–215.

8. Konovalov S. V., Komissarova I. A., Ivanov Yu. F. V., Gromov, Kosinov D. Structural and phase changes under electropulse treatment of fatigue-loaded titanium alloy VT1-0. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, vol. 8, is. 1. P. 1300–1307.

9. Ivanov Yu. F., Gromov V. E., Zagulyaev D. V., Konovalov S. V., Rubannikova Yu. A. Povyshenie funktsional'nykh svoistv splavov elektronno-puchkovoi obrabotkoi [Increasing the functional properties of alloys by electron beam processing. News of higher educational institutions]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Ferrous Metallurgy*, 2021, vol. 64, no. 2, pp. 129–134.

10. Osintsev K. A., Komissarova I. A., Konovalov S. V., Kosinov D. A., Zavatskii O. V., Ivanov Yu. D., Teresov A. D., Ivanova O. V. [Model concepts of thermophysical processes occurring in the surface layer of titanium VT1-0 when exposed to an electron beam]. *Sovremennye problemy fiziki i tekhnologii. Tezisy dokladov V Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi shkoly-konferentsii* [Modern problems of physics and technology. Abstracts of the V International Youth Scientific School-Conference]. Moscow, MEFH Publ., 2016, pp. 241–243.

11. Kovtunov A. I., Khokhlov Yu. Yu., Nikitin D. N. Struktura pokrytii pri zhidkofaznom alitirovanii titana s diffuzionnym otzhigom [The structure of coatings during liquid-phase alitization of titanium with diffusion annealing]. *International Journal of Advanced Studies in Computer Engineering*, 2021, no. 2, pp. 23–30.

12. Shurygina N. A., Glezer A. M., Diakonov D. L., Sundeev R. V. [Evolution of structure and mechanical properties during annealing after large plastic deformation of technically pure titanium]. *Fizika kondensirovannykh sostoyanii. Tezisy II Mezhdunarodnoi konferentsii FKS-2021, posvyashchennoi 90-letiyu so dnya rozhdeniya akademika Yu. A. Osip'yana (1931–2008)* [Condensed Matter Physics. Abstracts of the II International Conference FCS-2021, dedicated to the 90th anniversary of the birth of Academician Yu. A. Osipyan (1931–2008)]. Chernogolovka, 2021, p. 325.

13. Krivchenko N. V., Ermishkina A. F. [Kinetics of diffusion zone growth at the interlayer boundary of titanium VT1-0 with copper-nickel alloys]. *XXIII Regional'naya konferentsiya molodykh issledovatelei Volgogradskoi oblasti. Tezisy докладов* [XXIII Regional Conference of Young Researchers of the Volgograd region. Abstracts of reports]; ed. by A. V. Navrotskii. Volgograd, Volgograd St. Univ. Publ., 2019. 121 p.
14. Krivchenko N. V., Mankov K. S. [Features of structure formation in the interaction zone during laser treatment of bimetal titanium VT1-0 + copper M1]. *Smotr-konkurs nauchnykh, konstruktorskikh i tekhnologicheskikh rabot studentov Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Tezisy докладов* [Review-competition of scientific, design and technological works of students of Volgograd State Technical University. Abstracts of reports]; ed. by A. V. Navrotskii [et al.]. Volgograd, Volgograd St. Univ. Publ., 2018. 67 p.
15. Babin S. V., Egorov E. N., Fursov A. A. Vliyanie tekhnologicheskikh parametrov protsessa plazmennogo napyleniya na makrostrukturu titanovykh pokrytii [Influence of technological parameters of the plasma spraying process on the macrostructure of titanium coatings]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Mashinostroenie = Proceedings of Higher Educational institutions. Mechanical Engineering*, 2020, no. 4 (721), pp. 44–53.
16. Tokmacheva-Kolobova A. Yu., Prokoshkin S. D., Odintsovo G. V., Manokhin S. S., Kolobov Yu. R. [Comparative study of changes in the structural-phase state of titanium and titanium nickelide at pulsed laser irradiation]. *Fizika kondensirovannykh sostoyanii. Tezisy II Mezhdunarodnoi konferentsii FKS-2021, posvyashchennoi 90-letiyu so dnya rozhdeniya akademika Yu. A. Osip'yana (1931–2008)* [Condensed Matter Physics. Abstracts of the II International Conference FCS-2021, dedicated to the 90th anniversary of the birth of Academician Yu. A. Osipyan (1931–2008)]. Chernogolovka, 2021, p. 316.
17. Zhevtun I. G., Gordienko P. S., Subbotin E. P., Yarusova S. B., Maionov Yu. Yu., Kulchin Yu. N. Poluchenie poristykh materialov na osnove titana s ispol'zovaniem lazernoii obrabotki poverkhnosti [Production of porous materials based on titanium using laser surface treatment]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Strengthening technologies and coatings*, 2019, vol. 15, no. 10 (178), pp. 456–460.
18. Bogdanov A. A., Deryugin E. E. [Dependence of the crack resistance characteristics of technical titanium VT1-0 on temperature]. *Sovremennye tekhnologii i materialy novykh pokolenii. Sbornik trudov Mezhdunarodnoi konferentsii s elementami nauchnoi shkoly dlya molodezhi* [Modern technologies and materials of new generations. Proceedings of the international conference with elements of a scientific school for young people]. Tomsk, Tomsk Polytechnic Univ. Publ., 2017, pp. 24–25.
19. Tokmacheva-Kolobova A. Yu. Issledovanie mekhanizma nanostrukturirovaniya pripoverkhnostnykh sloev titana pri vozdeistvii lazernymi impul'sami nanosekundnoi dlitel'nosti [Investigation of the mechanism of nanostructuring of near-surface layers of titanium when exposed to nanosecond laser pulses]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Letters to the Journal of Technical Physics*, 2021, vol. 47, no. 3, pp. 40–43.
20. Ivanov Yu. F., Pochetukha V. V., Romanov D. A., Gromov V. E. Struktura i svoistva pokrytiya na osnove serebra, nikelya i azota, sformirovannogo kombinirovannym metodom na medi [Structure and properties of a coating based on silver, nickel and nitrogen formed by a combined method on copper]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya = Fundamental problems of modern materials science*, 2021, vol. 18, no. 1, pp. 68–73.

Информация об авторах / Information about the Authors

Ионина Анна Валерьевна, кандидат технических наук, заведующий кафедрой технических дисциплин и информационных технологий, филиал Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева, г. Новокузнецк, Российская Федерация, e-mail: ani-vo@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-2956-4347

Anna V. Ionina, Cand. of Sci. (Engineering), Head of the Department of Technical Disciplines and Information Technologies, Branch of the Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev, Novokuznetsk, Russian Federation, e-mail: ani-vo@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-2956-4347

Будовских Евгений Александрович, доктор технических наук, доцент, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В. М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Российская Федерация, e-mail: budovskikh@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3795-0726

Evgeny A. Budovskikh, Dr. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Natural Sciences named after Professor V. M. Finkel, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russian Federation, e-mail: budovskikh@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3795-0726

Коновалов Сергей Валерьевич, доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Российская Федерация, e-mail: konovalov@sibsiu.ru, ORCID: 0000-0003-4809-8660

Sergey V. Konovalov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Vice-Rector for Research and Innovation, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russian Federation, e-mail: konovalov@sibsiu.ru, ORCID: 0000-0003-4809-8660

Иванов Юрий Фёдорович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Российская Федерация, e-mail: yufi55@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8022-7958

Yuri F. Ivanov, Doctor of Sci. (Physical and Mathematical), Professor, Chief Researcher of the Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation, e-mail: yufi55@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8022-7958

Панченко Ирина Алексеевна, кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Российская Федерация, e-mail: i.r.i.ss@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1631-9644

Panchenko Irina Alekseevna, Cand. of Sci. (Engineering), Head of the Research Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russian Federation, e-mail: i.r.i.ss@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1631-9644

Громов Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-научных дисциплин им. профессора В. М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет, e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru, ORCID: 0000-0002-5147-5343

Viktor E. Gromov, Dr. of Sci. (Physical and Mathematical), Professor, Head of the Department of Natural of Science named after V. M. Finkel, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russian Federation, e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru, ORCID: 0000-0002-5147-5343

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-32-47>



Оптимизация процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий

Е. В. Агеева¹, В. И. Серебровский², О. С. Серникова²

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

² Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова
ул. К. Маркса 70, г. Курск 305021, Российская Федерация

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Оптимизация процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий по микротвердости покрытий.

Методы. Износостойкий порошок для электролита-суспензии получали электродиспергированием отходов быстрорежущей стали марки Р6М5 в жидкой рабочей среде. Электроосаждение композиционных покрытий из электролитов-суспензий с добавлением электроэрозионных порошков, полученных из отходов быстрорежущей стали марки Р6М5, осуществляли на гальванической установке L1 DIGIT (Италия). Оптимизацию процесса электроосаждения электроэрозионной шихты по микротвердости проводили путем постановки полного факторного эксперимента и метода крутого восхождения Бокса и Уилсона. Проверку уравнений на адекватность проводили с использованием критерия Фишера. Уравнения регрессии проверяли на адекватность. Полученные уравнения были использованы для расчета крутого восхождения по поверхности отклика.

Результаты. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на проведение оптимизации процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий, показана высокая эффективность применения электроэрозионных порошков, полученных из отходов быстрорежущей стали марки Р6М5 в качестве упрочняющей фазы, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение износостойких покрытий, пригодных для практического применения.

Для процесса железнения экспериментально определены предельные значения параметра оптимизации \hat{y} (микротвердость) 0,726 ГПа при плотности тока 20 А/дм², времени осаждения 60 минут и концентрации 5 г/л.

Заключение. Проведенные исследования позволяют решить проблему восстановления и упрочнения деталей, работающих в условиях интенсивного изнашивания, электроосаждением композиционных покрытий из электролитов-суспензий. Практические примеры реализации разработанной технологии электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий с порошками, полученными электроэрозионным диспергированием металлоотходов, показали, что покрытия с дисперсной фазой обладают уникальными свойствами и могут быть использованы для решения разнообразных задач.

Ключевые слова: электроосаждение; электролит-суспензия; электроэрозионный порошок; оптимизация.

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

© Агеева Е. В., Серебровский В. И., Серникова О. С., 2023

Для цитирования: Агеева Е. В., Серебровский В.И., Серникова О. С. Оптимизация процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 32–47. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-32-47>

Поступила в редакцию 28.11.2022

Подписана в печать 24.01.2023

Опубликована 27.02.2023

Optimization of the Process of Electrodeposition of Composite Coatings from Electrolytes-Suspensions

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Vladimir I. Serebrovsky², Olga S. Sernikova²

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

² Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov
70 K. Marx Str., Kursk 305021, Russian Federation

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose. Optimization of the process of electrodeposition of composite coatings from electrolytes-suspensions by the microhardness of coatings.

Methods. The wear-resistant powder for the electrolyte-suspension was obtained by electrodispersing waste of high-speed steel grade P6M5 in a liquid working medium. Electrodeposition of composite coatings from electrolytes-suspensions with the addition of electroerosive powders obtained from waste of high-speed steel grade P6M5 was carried out at the galvanic installation L1 DIGIT (Italy). Optimization of the process of electrodeposition of the electroerosion charge by microhardness was carried out by setting up a complete factor experiment and the method of steep ascent of Box and Wilson. The adequacy of the equations was checked using the Fisher criterion. Regression equations were checked for adequacy. The resulting equations were used to calculate the steep ascent along the response surface.

Results. Based on the conducted experimental studies aimed at optimizing the process of electrodeposition of composite coatings from electrolytes-suspensions, the high efficiency of the use of electroerosive powders obtained from waste high-speed steel grade P6M5 as a hardening phase, which provides at low energy costs the production of wear-resistant coatings suitable for practical use.

The limiting values of the optimization parameter γ (microhardness) of 0.726 GPa at a current density of 20 A/dm², a deposition time of 60 minutes and a concentration of 5 g/l were experimentally determined for the ironification process.

Conclusion. The conducted research will solve the problem of restoration and hardening of parts operating under conditions of intense wear by electrodeposition of composite coatings from electrolytes-suspensions. Practical examples of the implementation of the developed technology of electrodeposition of composite coatings from electrolytes-suspensions with powders obtained by electroerosive dispersion of metal waste have shown that coatings with a dispersed phase have unique properties and can be used to solve a variety of tasks.

Keywords: electrodeposition; electrolyte-suspension; electroerosive powder; optimization.

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., Serebrovsky V. I., Sernikova O. S. Optimization of the Process of Electrodeposition of Composite Coatings from Electrolytes-Suspensions. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2023; 13(1): 32–47. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-32-47>

Received 28.11.2022

Accepted 24.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Одним из наиболее универсальных и гибких технологических приемов воздействия на свойства обрабатываемых поверхностей для восстановления и упрочнения деталей, работающих в условиях интенсивного изнашивания, является электроосаждение композиционных покрытий из электролитов-суспензий (ЭКП). Суть метода осаждения ЭКП заключается в том, что вместе с металлом из гальванической ванны на детали осаждают различные порошки: оксиды, карбиды, бориды или сульфиды, а также порошки полимеров, металлов и др. [1; 2]

Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу значительно изменяет свойства покрытий, а главное – значительно повышает их износостойкость, антифрикционные характеристики, термическую и коррозионную стойкость, что создает предпосылки для широкого применения покрытий в самых разнообразных устройствах [3–6].

Метод отличается такими преимуществами, как сравнительная простота нанесения покрытий непосредственно на детали, низкая себестоимость, возможность автоматизации технологического процесса, незначительное влияние покрытий на свойства материала деталей [7–10].

При ЭКП из электролитов-суспензий в ванну заливают электролит, засыпают порошок, перемешивают, устанавливают аноды, закрепляют на катоде деталь; дисперсную фазу поддерживают во взвешенном состоянии или транспортируют к катоду. При пропускании через суспензию электрического тока на детали образуется покрытие [11–15].

Практические примеры реализации технологии ЭКП из электролитов-суспен-

зий с порошками, полученными электроэрозионным диспергированием металлоотходов, показали [16–20], что покрытия с дисперсной фазой обладают уникальными свойствами и могут быть использованы для решения разнообразных задач.

Однако физико-механические и эксплуатационные свойства данных покрытий во многом зависят от состава технологических параметров электроосаждения.

Для выбора рациональной области практического применения технологии электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий требуется проведение оптимизации данного процесса [21; 22].

Целью работы являлось проведение оптимизации процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий по микротвердости покрытий.

Материалы и методы

Износостойкий порошок для электролита-суспензии получали электродиспергированием отходов быстрорежущей стали марки Р6М5 в жидкой рабочей среде на установке для измельчения металлоотходов электроэрозией [23–27].

Электроосаждение композиционных покрытий из электролитов-суспензий с добавлением электроэрозионных порошков, полученных из отходов быстрорежущей стали марки Р6М5, осуществляли на гальванической установке L1 DIGIT (Италия). Блок-схема методики осаждения электрохимических покрытий представлена на рисунке 1. Блок-схема методики приготовления электролита-суспензии представлена на рисунке 2.



Рис. 1. Блок-схема методики электроосаждения

Fig. 1. Block diagram of the electroplating technique

Результаты предварительных исследований показали влияние технологических параметров электроосаждения электроэрозионных частиц (плотность тока J , А/дм²; времени осаждения t , мин; концентрация электроэрозионных частиц в

электролите-суспензии q , г/л) на состав, структуру и свойства полученных покрытий.

Наиболее информативным и технологически простым в плане определения является микротвердость покрытий.

Микротвердость поверхности композиционных электрохимических покрытий с добавлением электроэрозионной шихты, полученной в воде дистиллированной, представлены результатами испытаний на автоматической системе анализа микротвердости DM-8 по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 0, 198 Н (100 г) по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» при времени нагружения индентора 15 с.

Механическую обработку образцов покрытий проводили на автоматическом

высокоточном настольном отрезном станке Accutom-5 (Дания) и шлифовально-полировальном станке LaboPol-5 (Дания). Поверхность (по шлифу) образцов шлифовали и полировали. Шлифование производили металлографической бумагой с крупным (№ 60–70) и мелким зерном (№ 220–240). В процессе шлифования образец периодически поворачивали на 90°. Смывали частицы абразива водой и подвергали полированию на круге суспензиями из оксидов металла (Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3). После достижения зеркального блеска поверхность шлифа промывали водой, спиртом и просушивали фильтровальной бумагой.



Рис. 2. Блок-схема методики приготовления электролита-суспензии

Fig. 2. Block diagram of the method of preparation of electrolyte-suspension

Оптимизацию процесса электроосаждения электроэрозионной шихты [28–32] по микротвердости проводили путем постановки полного факторного экс-

перимента и метода крутого восхождения Бокса и Уилсона. Блок-схема методики оптимизации технологических процессов представлена на рисунках 3–5.

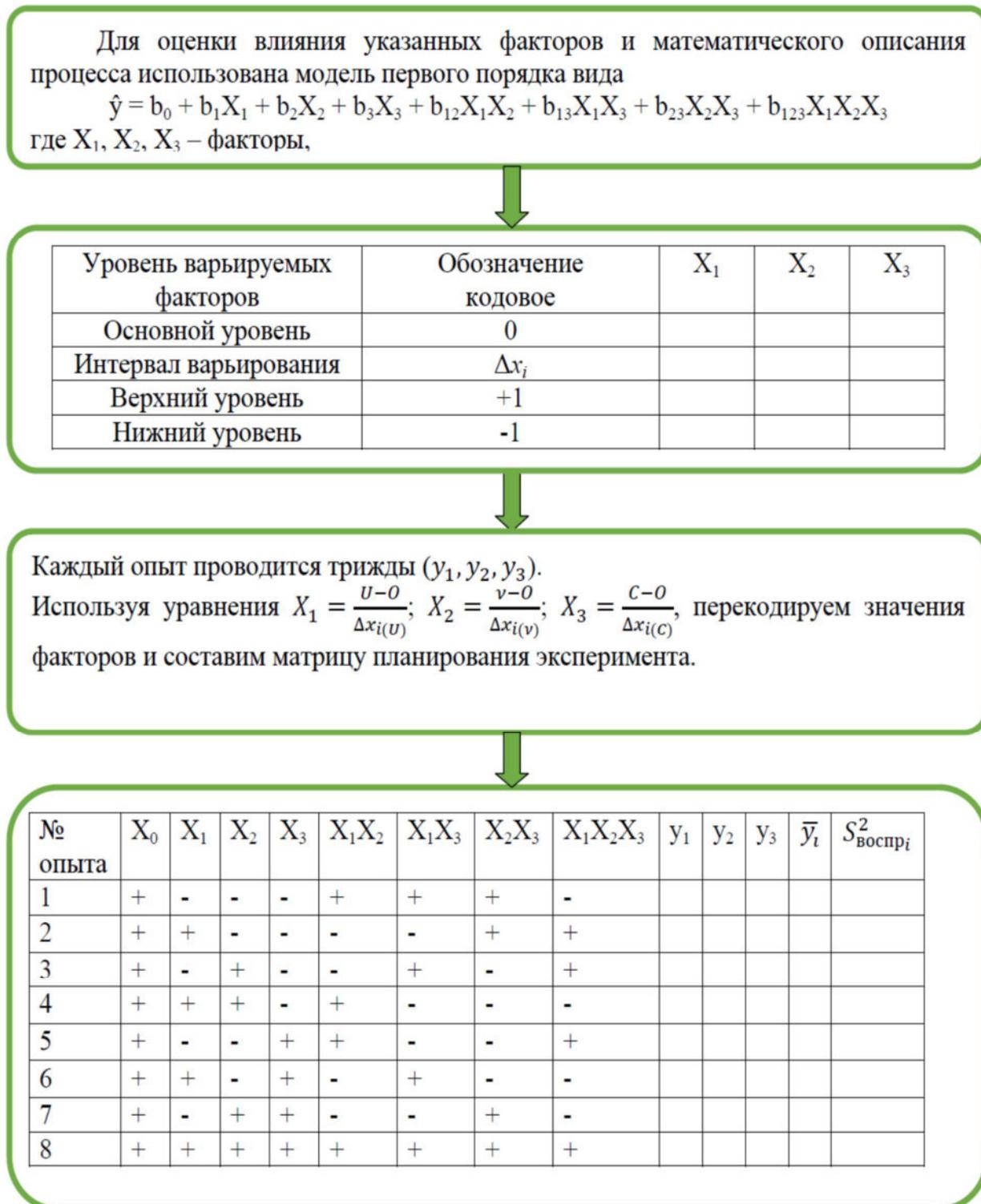


Рис. 3. Блок-схема методики оптимизации электроосаждения (этап 1)

Fig. 3. Flowchart of the electrodeposition optimization technique (stage 1)

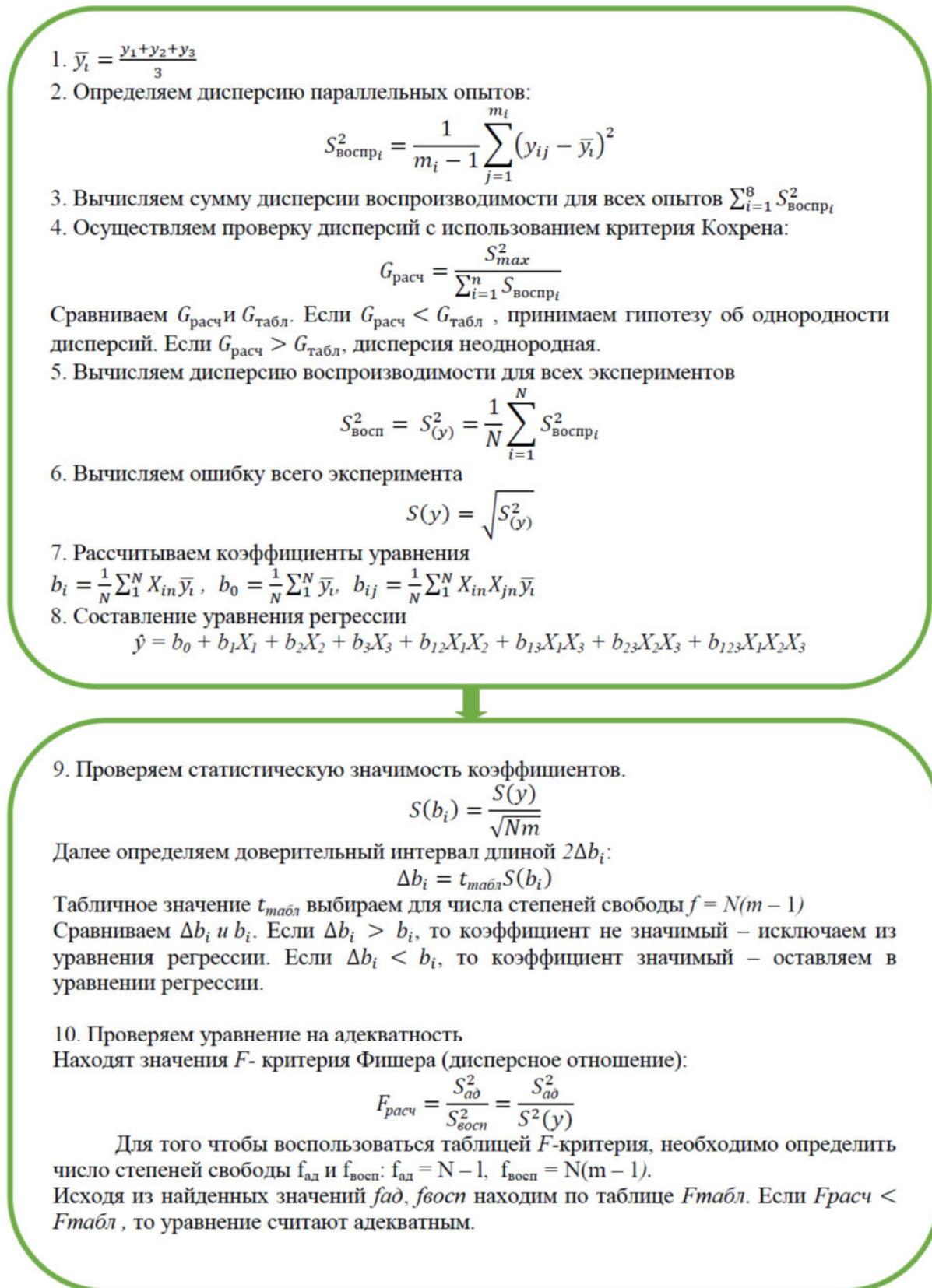


Рис. 4. Блок-схема методики оптимизации электроосаждения (этап 2)

Fig. 4. Flowchart of the electrodeposition optimization technique (stage 2)



Рис. 5. Блок-схема методики оптимизации электроосаждения (этап 3)

Fig. 5. Flowchart of the electrodeposition optimization technique (stage 3)

Результаты и их обсуждение

В результате расчета были получены уравнения регрессии, моделирующие полный факторный эксперимент, а также определены предельные значения параметра оптимизации.

Согласно блок-схемам методики, представленным на рисунках 3–5, были выбраны уровни и интервалы варьирования (табл. 1) и составлена матрица планирования эксперимента (табл. 2).

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования

Table 1. Levels and intervals of variation

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодовое	$J, \text{А/дм}^2$	$t, \text{мин}$	$q, \text{г/л}$
		X_1	X_2	X_3
Основной уровень	0	15	45	4
Интервал варьирования	Δx_i	5	15	1
Верхний уровень	+1	20	60	5
Нижний уровень	-1	10	30	3

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

Table 2. Experiment planning matrix

№ п/п	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	Y_1	Y_2	Y_3	\bar{Y}_i	$S^2_{\text{воспр}}$
1	++	-	-	-	+	+	+	-	0,461	0,461	0,463	0,462	0,000001
2	++ +	+	-	-	-	-	+	+	0,611	0,612	0,613	0,612	0,000002
3	+	-	+	-	-	+	-	+	0,491	0,492	0,494	0,492	0,000005
4	+	+	+	-	+	-	-	-	0,640	0,641	0,645	0,642	0,000014
5	+	-	-	+	+	-	-	+	0,593	0,591	0,594	0,593	0,000003
6	+	+	-	+	-	+	-	-	0,705	0,705	0,706	0,705	0,000001
7	+	-	+	+	-	-	+	-	0,600	0,601	0,603	0,601	0,000003
8	+	+	+	+	+	+	+	+	0,726	0,721	0,725	0,724	0,000014

Согласно проведенным расчетам были получены уравнения регрессии, моделирующие полный факторный эксперимент железнения:

$$\hat{y} = 0,604 + 0,07X_1 + 0,01X_2 + 0,05X_3 + 0,001X_1X_2 - 0,008X_1X_3 - 0,003X_2X_3 + 0,0001X_1X_2X_3. \quad (1)$$

После исключения статистически незначимых коэффициентов уравнения регрессии принимают вид

$$\hat{y} = 0,604 + 0,07X_1 + 0,01X_2 + 0,05X_3 - 0,008X_1X_3. \quad (2)$$

Проверку уравнений на адекватность проводили с использованием критерия Фишера. В результате расчета установлено, что уравнения регрессии адекватны. Полученные уравнения были использованы для расчета крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение начинали из нулевой точки (основные уровни). Результаты проведенной серии опытов представлены в таблице 3.

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

Наименование	X_1 ($J, A/дм^2$)	X_2 ($t, мин$)	X_3 ($q, г/л$)	Y , ГПа
Основной уровень	15	45	4	–
Коэффициент b_i	0,07	0,01	0,05	–
Интервал варьирования ξ_i	5	15	1	–
$b_i \cdot \xi_i$	0,35	0,15	0,05	–
Шаг Δ_i	0,175	0,075	0,1	–
Округленный шаг	0,2	0,1	0,1	–
Опыт 1	15,2	45,1	4,1	0,612
Опыт 2	15,4	45,2	4,2	0,619
Опыт 3	15,6	45,3	4,3	0,627
Опыт 4	15,8	45,4	4,4	0,634

По результатам проведенных опытов определены предельные значения параметра оптимизации \hat{y} (микротвердость) для процесса железнения: 0,726 ГПа при плотности тока 20 А/дм², времени осаждения 60 минут и концентрации 5 г/л.

Выводы

1. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на проведение оптимизации процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий, показана высокая эффективность применения электроэрозионных порошков, полученных из отходов быстрорежущей стали марки Р6М5 в качестве упрочняющей

фазы, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение износостойких покрытий, пригодных для практического применения.

2. Для процесса железнения экспериментально определены предельные значения параметра оптимизации \hat{y} (микротвердость) 0,726 ГПа при плотности тока 20 А/дм², времени осаждения 60 минут и концентрации 5 г/л.

3. Проведенные исследования позволят решить проблему восстановления и упрочнения деталей, работающих в условиях интенсивного изнашивания, электроосаждением композиционных покрытий из электролитов-суспензий.

Список литературы

1. Бусько В. И., Жуликов В. В. Электроосаждение железа и его сплавов // Практика противокоррозионной защиты. 2021. Т. 26, № 1. С. 48–61.
2. Истомина А. А., Некрасов Л. Н. Электрохимические методы изучения кинетики процесса электроосаждения никеля // Современные технологии и научно-технический прогресс. 2022. № 9. С. 23–24.
3. Electrodeposition of chromium composite coatings with improve wear resistance / E. G. Vinokurov, V. V. Kuznetsov, E. A. Filatova, R. V. Grafushin, E. V. Zheleznov // Electroplating and Surface Treatment. 2022. Vol. 30, no. 1. P. 15–23.

4. Study of electrodeposition of nickel from alkaline glycine electrolytes / N. R. Abishova, G. S. Aliyev, U. M. Gurbanova, Y. A. Nuriyev, S. A. Huseynova // *Azerbaijan Chemical Journal*. 2021. No. 4. P. 20–24.
5. Electrodeposition of cobalt from alkaline glycine electrolyte / N. R. Abishova, U. M. Gurbanova, R. G. Huseynova, A. Sh. Aliyev // *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022. No. 2. P. 113–120.
6. Electrodeposition process of perrhenate ions from KNO_3 and Na_2SO_4 background electrolytes in the presence of citric acid / N. Zh. Zhumasheva, L. K. Kudreeva, A. R. Kalyyeva, G. L. Badavamova // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2020. Vol. 96. No. 1. P. 4–12.
7. Фомичев В. Т., Савченко А. В., Губаревич Г. П. Электроосаждение сплава олово-свинец импульсным током // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2021. № 4 (251). С. 86–89.
8. Шеханов Р. Ф., Гридчин С. Н. Электроосаждение покрытий цинк-железо из растворов оксалата аммония // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2021. Т. 29, № 2. С. 19–24.
9. Коротков В. А., Шпекина В. И., Соловьева Н. Д. Влияние ультразвука на зародышеобразование при электроосаждении диоксида свинца на никелевую подложку // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 2. С. 108–113.
10. Электроосаждение медных покрытий из ванадат- и молибдатсодержащих электролитов с суспендированным диоксидом титана / Р. С. Сайфуллин, Р. Е. Фомина, Г. Г. Мингазова, Р. А. Хайдаров // *Защита металлов*. 2002. Т. 38, № 5. С. 530–533.
11. Кудашева К. К., Ясников И. С., Дорогов М. В. Особенности морфологии микрокристаллов олова, полученных методом электроосаждения в гальваностатическом режиме // *Электрохимия*. 2020. Т. 56, № 12. С. 1144–1150.
12. К вопросу о механизме электроосаждения сплава цинк-никель / И. Г. Бобрикова, Ф. И. Кукоз, В. Н. Селиванов, А. В. Копин // *Электрохимия*. 2002. Т. 38, № 10. С. 1269–1272.
13. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ / Т. А. Гевел, С. И. Жук, Н. М. Леонова, А. М. Леонова, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 350–361.
14. Электроосаждение наноразмерных медных столбиков для управления тепловыми потоками в обогревающих устройствах / Т. В. Цыганова, С. С. Кругликов, Е. С. Кругликова, Н. Н. Барботина, Е. Г. Винокуров // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2022. Т. 30, № 2. С. 53–55.
15. Электроосаждение композиционного покрытия Ni-SiC из вибрационно-стабилизированного электролита-суспензии / А. В. Красиков, Д. В. Агафонов, М. А. Марков, А. Д. Быкова, А. Н. Беляков, И. Н. Кравченко, А. Л. Галиновский, Ю. А. Кузнецов // *Электрометаллургия*. 2022. № 7. С. 3–12.
16. Изучение строения и свойств твердосплавных электроэрозионных порошков, используемых для восстановления и упрочнения деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. А. Давыдов, С. А. Бондарев, Е. П. Новиков, А. Ю. Молодкин // *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. 2013. № 2. С. 69–72.
17. Агеева Е. В., Агеев Е. В., Карпенко В. Ю. Изучение формы и элементного состава порошка, полученного из вольфрамсодержащих отходов инструментальных материалов электроэрозионным диспергированием в водной среде // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2014. № 4 (112). С. 14–17.

18. Исследование алюминиевого порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, Е. П. Новиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 4. С. 19–22.

19. Новиков Е. П., Агеева Е. В., Чумак-Жунь Д. А. Изучение формы и морфологии порошка, полученного из отходов алюминия методом электроэрозионного диспергирования // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2015. № 4 (17). С. 13–17.

20. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Морфология и элементный состав медных электроэрозионных порошков, пригодных к спеканию // Вестник машиностроения. 2014. № 10. С. 66–68.

21. Mathematical modeling and optimization of the electrodeposition process of antimony-selenium system / V. A. Majidzade, G. S. Aliyev, A. Sh. Aliyev, R. N. Huseynova, Z. M. Mammadova // Azerbaijan Chemical Journal. 2021. No. 1. P. 30–36.

22. Винокуров Е. Г., Бурухина Т. Ф., Напеденина Е. Ю. Многопараметрическая оптимизация электроосаждения нанокристаллических композиционных покрытий Cr-Cr₃P // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, № 3. С. 73–81.

23. Пикалов С. В., Агеев Е. В., Агеева А. Е. Разработка и исследование высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава Р6М5 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11. № 4. С. 53–67.

24. Агеев Е. В., Агеева А. Е. Состав, структура и свойства твердосплавных порошков, полученных электродиспергированием сплава Т5К10 в воде // Металлург. 2022. № 2. С. 39–43.

25. Агеева Е. В., Хардигов С. В., Агеева А. Е. Структура и свойства спеченных образцов из электроэрозионных хромсодержащих порошков, полученных в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 4–13.

26. Хардигов С. В., Агеева Е. В., Агеева А. Е. Анализ характеристик износостойкости спеченных изделий из электроэрозионного порошка стали Х13, полученного в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 58–64.

27. Новиков Е. П., Поданов В. О., Агеева А. Е. Свойства порошков корунда, полученных электродиспергированием металлоотходов // Вестник Волгоградского государственного университета. 2022. № 7 (266). С. 90–94.

28. Агеев Е. В., Поданов В. О., Агеева А. Е. Микроструктура и элементный состав порошков, полученных в условиях электроэрозионной металлургии отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в воде // Металлург. 2022. № 3. С. 90–95.

29. 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.

30. Агеева А. Е., Новиков Е. П. Размерный анализ частиц порошка электрокорунда, полученного электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е // Современные материалы, техника и технологии. 2022. № 4 (43). С. 12–21.

31. Агеев Е. В., Новиков Е. П., Агеева А. Е. Оптимизация процесса получения частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е в воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 72–89.

32. 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.

References

1. Busko V. I., Zhulikov V. V. Elektroosazhdenie zheleza i ego splavov [Electrodeposition of iron and its alloys]. *Praktika protivokorroziionnoi zashchity = Practice of anticorrosive protection*, 2021, vol. 26, no. 1, pp. 48–61.

2. Istomina A. A., Nekrasov L. N. Elektrokhimicheskie metody izucheniya kinetiki protsessa elektroosazhdeniya nikelya [Electrochemical methods for studying the kinetics of the nickel electrodeposition process]. *Sovremennye tekhnologii i nauchno-tekhnicheskii progress = Modern Technologies and Scientific and Technical Progress*, 2022, no. 9, pp. 23–24.

3. Vinokurov E. G., Kuznetsov V. V., Filatova E. A., Grafushin R. V., Zhelezov E. V. Electrodeposition of chromium composite coatings with improve wear resistance. *Electroplating and Surface Treatment*, 2022, vol. 30, no. 1, pp. 15–23.

4. Abishova N. R., Aliyev G. S., Gurbanova U. M., Nuriyev Y. A., Huseynova S. A. Study of electrodeposition of nickel from alkaline glycine electrolytes. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2021, no. 4, pp. 20–24.

5. Abishova N. R., Gurbanova U. M., Huseynova R. G., Aliyev A. Sh. Electrodeposition of cobalt from alkaline glycine electrolyte. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2022, no. 2, pp. 113–120.

6. Zhumasheva N. Zh., Kudreeva L. K., Kalyyeva A. R., Badavamova G. L. Electrodeposition process of perhenate ions from KNO_3 and Na_2SO_4 background electrolytes in the presence of citric acid. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 2020, vol. 96, no. 1, pp. 4–12.

7. Fomichev V. T., Savchenko A. V., Gubarevich G. P. Elektroosazhdenie splava olovo-svinets impul'snym tokom [Electrodeposition of alloy tin-lead by pulsed current]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Izvestiya Volgograd State Technical University*, 2021, no. 4 (251), pp. 86–89.

8. Shekhanov R. F., Gridchin S. N. Elektroosazhdenie pokrytii tsink-zhelezo iz rastvorov oksalata ammoniya [Electrodeposition of zinc-iron coatings from ammonium oxalate solutions]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti = Electroplating and surface treatment*, 2021, vol. 29, no. 2, pp. 19–24.

9. Korotkov V. A., Shpekina V. I., Solovyova N. D. Vliyanie ul'trazvuka na zarodysheobrazovanie pri elektroosazhdenii dioksida svintsa na nikelvuyu podlozhku [The effect of ultrasound on nucleation during electrodeposition of lead dioxide on a nickel substrate]. *Elektrokhimicheskaya energetika = Electrochemical power engineering*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 108–113.

10. Sayfullin R. S., Fomina R. E., Mingazova G. G., Khaydarov R. A. Elektroosazhdenie mednykh pokrytii iz vanadat- i molibdatsoderzhashchikh elektrolitov s suspendirovannym dioksidom titana [Electrodeposition of copper coatings from vanadate- and molybdenum-containing electrolytes with suspended titanium dioxide]. *Zashchita metallov = Protection of metals*, 2002, vol. 38, no. 5, pp. 530–533.

11. Kudasheva K. K., Yasnikov I. S., Dorogov M. V. Osobennosti morfologii mikrokrystallov olova, poluchennykh metodom elektroosazhdeniya v gal'vanosticheskom rezhime [Morphology features of tin microcrystals obtained by electrodeposition in galvanostatic mode]. *Elektrokhimiya = Electrochemistry*, 2020, vol. 56, no. 12, pp. 1144–1150.

12. Bobrikova I. G., Kukozy F. I., Selivanov V. N., Kopin A. V. К вопросу о механизме электроосаждения сплава цинк-никель [On the question of the mechanism of electrodeposition of zinc-nickel alloy]. *Elektrokhimiya = Electrochemistry*, 2002, vol. 38, no. 10, pp. 1269–1272.

13. Gevel T. A., Zhuk S. I., Leonova N. M., Leonova A. M., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Электроосаждение кремния из расплава KCl–CsCl–K₂SiF₆ [Electrodeposition of silicon from a KCl–CsCl–K₂SiF₆ melt]. *Rasplavy = Melts*, 2022, no. 4, pp. 350–361.

14. Tsyganova T. V., Kruglikov S. S., Kruglikova E. S., Barbotina N. N., Vinokurov E. G. Электроосаждение наноразмерных медных столбиков для управления тепловыми потоками в обогревательных устройствах [Electrodeposition of nanoscale copper columns for controlling heat flows in heating devices]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti = Electroplating and Surface Treatment*, 2022, vol. 30, no. 2, pp. 53–55.

15. Krasikov A. V., Agafonov D. V., Markov M. A., Bykova A. D., Belyakov A. N., Kravchenko I. N., Galinovskiy A. L., Kuznetsov Yu. A. Электроосаждение композиционного покрытия Ni-SiC из вибраторно-стабилизированного электролита-суспензии [Electrodeposition of a Ni-SiC composite coating from a vibrationally stabilized electrolyte suspension]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2022, no. 7, pp. 3–12.

16. Ageev E. V., Ageeva E. V., Davydov A. A., Bondarev S. A., Novikov E. P., Molodkin A. Yu. Изучение строения и свойств твердосплавных электроэрозийных порошков, полученных для восстановления и упрочнения детали автотракторной техники [The study of the structure and properties of carbide electroerosion powders used for the restoration and hardening of parts of automotive equipment]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2013, no. 2, pp. 69–72.

17. Ageeva E. V., Ageev E. V., Karpenko V. Yu. Изучение формы и элементного состава порошка, полученного из отходов содержащих вольфрамостержневых отходов инструментальных материалов электроэрозийным диспергированием в водной среде [Study of the form and elemental composition of powder obtained from tungsten-containing waste of tool materials by electroerosive dispersion in an aqueous medium]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2014, no. 4 (112), pp. 14–17.

18. Latypov R. A., Ageev E. V., Ageeva E. V., Novikov E. P. Исследование алюминиевого порошка, полученного методом электроэрозийного диспергирования в дистиллированной воде [Investigation of aluminum powder obtained by the method of electroerosive dispersion in distilled water]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All materials. Encyclopedic reference*, 2016, no. 4, pp. 19–22.

19. Novikov E. P., Ageeva E. V., Chumak-Zhun D. A. Изучение формы и морфологии порошка, полученного из отходов алюминия методом электроэрозийного диспергирования [Study of the shape and morphology of powder obtained from aluminum waste by electroerosive dispersion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2015, no. 4 (17), pp. 13–17.

20. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Морфология и элементный состав медных электроэрозийных порошков, пригодных к спеканию [Morphology and elemental composition of copper electroerosive powders suitable for sintering]. *Vestnik mashinostroeniya = Vestnik mashinostroeniya*, 2014, no. 10, pp. 66–68.

21. Majidzade V. A., Aliyev G. S., Aliyev A. Sh., Huseynova R. H., Mammadova Z. M. Mathematical modeling and optimization of the electrodeposition process of antimony-selenium system. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2021, no. 1, pp. 30–36.

22. Vinokurov E. G., Burukhina T. F., Napedenina E. Yu. Mnogoparametricheskaya optimizatsiya elektroosazhdeniya nanokristallicheskih kompozitsionnykh pokrytii Cr-Cr₃P [Multiparametric optimization of electrodeposition of nanocrystalline composite coatings Cr-Cr₃P]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Izvestiya vyshv uchebnykh uchebnykh zavedeniy. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2021, vol. 64, no. 3, pp. 73–81.

23. Pikalov S. V., Ageev E. V., Ageeva A. E. Razrabotka i issledovanie vysokoprochnykh bystrorezhushchikh stalei na osnove dispergirovannykh elektroeroziei chastits splava R6M5 [Development and research of high-strength high-speed steels based on particles of alloy P6M5 dispersed by electroerosion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 53–67.

24. Ageev E. V., Ageeva A. E. Sostav, struktura i svoistva tverdospлавnykh poroshkov, poluchennykh elektrodispergirovaniem splava T5K10 v vode [Composition, structure and properties of carbide powders obtained by electrodispersing T5K10 alloy in water]. *Metallurg = Metallurgist*, 2022, no. 2, pp. 39–43.

25. Ageeva E. V., Hardikov S. V., Ageeva A. E. Struktura i svoistva spechennykh obraztsov iz elektroerozionnykh khromsoderzhashchikh poroshkov, poluchennykh v butilovom spirte [Structure and properties of sintered samples from electroerosive chromium-containing powders obtained in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 4–13.

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

27. Novikov E. P., Podanov V. O., Ageeva A. E. Svoistva poroshkov korunda, poluchennykh elektrodispergirovaniem metallootkhodov [Properties of corundum powders obtained by electrodispersion of metal waste]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Volgograd State University*, 2022, no. 7 (266), pp. 90–94.

28. Ageev E. V., Podanov V. O., Ageeva A. E. Mikrostruktura i elementnyi sostav poroshkov, poluchennykh v usloviyakh elektroerozionnoi metallurgii otkhodov zharoprochnogo nikelvevogo splava ZhS6U v vode [Microstructure and elemental composition of powders obtained in the conditions of electroerosive metallurgy of heat-resistant nickel alloy ZHS6U waste in water]. *Metallurg = Metallurgist*, 2022, no. 3, pp. 90–95.

29. Ageev E. V., Serebrovsky V. I., Podanov V. O., Ageeva A. E. Issledovanie vliyaniya sredy dispergirovaniya na svoistva zharoprochnykh poroshkov, poluchennykh iz otkhodov splava ZhSU6 [Investigation of the influence 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, vol. 12, no. 3, pp. 39–56.

30. Ageeva A. E., Novikov E. P. Razmernyi analiz chastits poroshka elektrokorunda, poluchennogo elektrodispergirovaniem otkhodov alyuminiya marki AD0E [Dimensional analysis of particles of electrocorundum powder obtained by electrodispersion of AD0E grade aluminum waste]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2022, no. 4 (43), pp. 12–21.

31. Ageev E. V., Novikov E. P., Ageeva A. E. Optimizatsiya protsessy polucheniya chastits elektrokorunda elektrodispersirovaniem otkhodov alyuminiya marki AD0E v vode [Optimization of the process of obtaining electrocorundum particles by electrodispersion of AD0E grade aluminum waste in water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2022, vol. 12, no. 3, pp. 72–89.

32. Ageev E. V., Ageeva A. E. Struktura i svoistva poroshkov, poluchennykh v usloviyakh elektroerozionnoi metallurgii otkhodov tverdogo splava T5K10 v kislorod- i uglerodsoderzhashchikh sredakh [Structure and properties of powders obtained under conditions of electroerosive metallurgy of solid alloy T5K10 waste in oxygen- and carbon-containing media]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2022, no. 9 (213), pp. 387–392.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

Серебровский Владимир Исаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Vladimir I. Serebrovsky, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Electrical Engineering and Electric Power Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Серникова Ольга Сергеевна, аспирант кафедры электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: olga.sernikova@mail.ru

Olga S. Sernikova, Post-Graduate Student of the Department of Electrical Engineering and Electric Power Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: olga.sernikova@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-48-58>



Результаты исследования нового БВТС, изготовленного на основе электроэрозионного порошкового материала, полученного из отходов карбонитридного сплава

Б. Н. Сабельников¹ ✉, А. Е. Агеева¹, А. Д. Васильев¹, А. Д. Павлов¹,
Д. М. Шкондин¹

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

✉ e-mail: sabelnikovboris1@mail.ru

Резюме

Цель. Проведение эксперимента, направленного на исследование новых безвольфрамовых твердых сплавов, полученных на основе электроэрозионных безвольфрамовых твердосплавных порошковых материалов, диспергированных в углеродсодержащей рабочей жидкости (керосине осветительном).

Методы. Для получения новых безвольфрамовых твердых сплавов была применена система искрового плазменного сплавления SPS 25-10 Thermal Technology. В качестве материала были выбраны электроэрозионные безвольфрамовые твердосплавные порошковые материалы, полученные диспергированием отходов карбонитридного сплава в углеродсодержащей рабочей жидкости – керосине осветительном. После получения спеченного образца нового безвольфрамового твердого сплава были проведены исследования его элементного и фазового составов с применением энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG, и рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Результаты. В ходе проведения исследования было экспериментально установлено, что основными элементами нового сплава являются Ti, Ni, Mo и C, что напрямую зависит от состава электроэрозионного порошка. Анализ дифрактограммы фазового состава нового безвольфрамового твердого сплава, полученного на основе электроэрозионного порошка, показал наличие карбидных фаз титана TiC, а также никелида молибдена MoNi₃ и чистых никеля Ni и молибдена Mo, что также напрямую связано с фазовым составом электроэрозионной шихты.

Заключение. Полученные результаты экспериментальных данных позволяют сделать вывод о том, что элементный и фазовый составы новых безвольфрамовых твердых сплавов, полученных спеканием электроэрозионного порошкового материала, диспергированного в углеродсодержащей среде из отходов карбонитридного безвольфрамового сплава, зависят от состава исходного материала (шихты).

Ключевые слова: элементный состав; фазовый состав; безвольфрамовый твердый сплав; электроэрозионное диспергирование; порошковый материал.

Финансирование: Грантовая поддержка профессорско-преподавательского состава в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

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

Для цитирования: Результаты исследования нового БВТС, изготовленного на основе электроэрозионного порошкового материала, полученного из отходов карбонитридного сплава / Б. Н. Сабельников, А. Е. Агеева, А. Д. Васильев, А. Д. Павлов, Д. М. Шкондин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 48–58. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-48-58>.

Поступила в редакцию 24.11.2022

Подписана в печать 10.01.2023

Опубликована 27.02.2023

© Сабельников Б. Н., Агеева А. Е., Васильев А. Д., Павлов А. Д., Шкондин Д. М., 2023

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(1): 48–58

The Results of the Study of a New BVTs Made on the Basis of an Electroerosive Powder Material Obtained from Carbonitride Alloy Waste

Boris N. Sabelnikov¹ ✉, Anna E. Ageeva¹, Alexey D. Vasiliev¹, Andrey D. Pavlov¹, Dmitry M. Shkondin¹

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

✉ e-mail: sabelnikovboris1@mail.ru

Abstract

Purpose. Conducting an experiment aimed at the study of new tungsten-free hard alloys obtained on the basis of electroerosive tungsten-free carbide powder materials dispersed in a carbon-containing working fluid (kerosene lighting).

Methods. Spark plasma sintering systems SPS 25-10 Thermal Technology were used to obtain new tungsten-free hard alloys. Electroerosive tungsten-free carbide powder materials obtained by dispersing carbonitride alloy waste in a carbon-containing working fluid - lighting kerosene were selected as the material. After obtaining a sintered sample of a new tungsten-free hard alloy, studies of its elemental and phase compositions were carried out using an energy-dispersion X-ray analyzer from EDAX, built into a scanning electron microscope QUANTA 600 FEG and an X-ray diffractometer Rigaku Ultima IV.

Results. During the study, it was experimentally established that the main elements of the new alloy are Ti, Ni, Mo and C, which directly depends on the composition of the electroerosion powder. Analysis of the diffractogram of the phase composition of a new tungsten-free hard alloy obtained on the basis of an electroerosion powder showed the presence of titanium carbide phases TiC, as well as molybdenum nickelide MoNi₃ and pure nickel Ni and molybdenum Mo, which is also directly related to the phase composition of the electroerosion charge.

Conclusion. The obtained experimental data results allow us to conclude that the elemental and phase compositions of new tungsten-free hard alloys obtained by sintering an electroerosive powder material dispersed in a carbon-containing medium from carbonitride tungsten-free alloy waste depend on the composition of the starting material (charge).

Keywords: elemental composition; phase composition; tungsten-free hard alloy; electroerosive dispersion; powder material.

Funding: Grant support of the teaching staff within the framework of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority-2030".

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

For citation: Sabelnikov B. N., Ageeva A. E., Vasiliev A. D., Pavlov A. D., Shkondin D. M. The Results of the Study of a New BVTs Made on the Basis of an Electroerosive Powder Material Obtained from Carbonitride Alloy Waste. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 48–58. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-48-58>

Received 24.11.2022

Accepted 10.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

В настоящее время спеченные твердые сплавы широко используются в различных отраслях промышленности, особенно при производстве металлообраба-

тывающего инструмента, строительных машин и оборудования. В то же время остро стоит проблема экономии дорогостоящих вольфрама и титана. Попытка их

экономить привела к разработке безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбонитрида титана TiCN, но все еще требующих использования довольно дорогого титана, таким образом, это лишь частичное решение проблемы [1–4].

Одним из наиболее радикальных возможных методов решения проблемы является переработка отходов безвольфрамовых твердых сплавов. Существующие в настоящее время технологии переработки их отходов являются крупнотоннажными, энергоемкими и вредными для окружающей среды. Электроэрозионное диспергирование является одним из перспективных методов измельчения любого электропроводящего материала, в том числе твердых сплавов, не содержащих вольфрама, но промышленно не применяется [5–9]. Процесс электроэрозионного диспергирования ЭЭД представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами. Регулируя электрические параметры установки для ЭЭД, можно получать за определенные промежутки времени нужное количество порошка заданных размеров и качества. Получаемые электроэрозионным способом порошковые материалы имеют в основном сферическую форму частиц.

Получение спеченных изделий искровым плазменным спеканием в условиях быстрого нагрева и малой продолжительности рабочего цикла способствует повышению физико-механических свойств по сравнению с промышленными сплавами, из которых были получены исходные частицы порошка, за счет подавления роста зерна и получения равновесного состояния с субмикронным и наномасштабным зерном. Использование метода искрового

плазменного спекания для получения нового безвольфрамового твердого сплава из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием сплава КНТ в осветительном керосине, позволит обеспечить высокую работоспособность изделий за счет однородности поверхности, благоприятной структуры и низкой пористости изделия.

На данный момент в современных научно-технических работах отсутствует полная и исчерпывающая информация о составе, структуре и свойствах безвольфрамовых твердых сплавов, полученных на основе электроэрозионных порошковых материалов искровым плазменным спеканием. Для этих целей необходимо провести соответствующие теоретические и экспериментальные исследования [10–13].

Целью настоящей работы являлось проведение эксперимента, направленного на исследование новых безвольфрамовых твердых сплавов, полученных на основе электроэрозионных безвольфрамовых твердосплавных порошковых материалов, диспергированных в углеродсодержащей рабочей жидкости (керосине осветительном).

Материалы и методы

Электроэрозионный твердосплавный порошок [14–18], полученный в осветительном керосине, спекали в системе искрового плазменного сплавления SPS 25-10 «Thermal Technology» (рис. 1). Порошок помещали в графитовую пресс-форму, предварительно футерованную графитовой бумагой, затем пресс-форму устанавливали в установку для искрового плазменного спекания и откачивали вакуум до уровня $2,0 \cdot 10^{-3}$ Торр. Нагревали заготовку до 200°C со скоростью

100°/мин, при 200°С выдерживали образец 2 минуты для дегазации. Затем образец спрессовывали при давлении 30...50 МПа с одновременным нагревом до температуры 1200...1400°С со скоростью

100°/мин и выдерживали при данной температуре и давлении в течение 5...15 мин. Далее охлаждали до комнатной температуры со скоростью 30°/мин. После полного остывания снимали нагрузку с образца и извлекали его из пресс-формы.

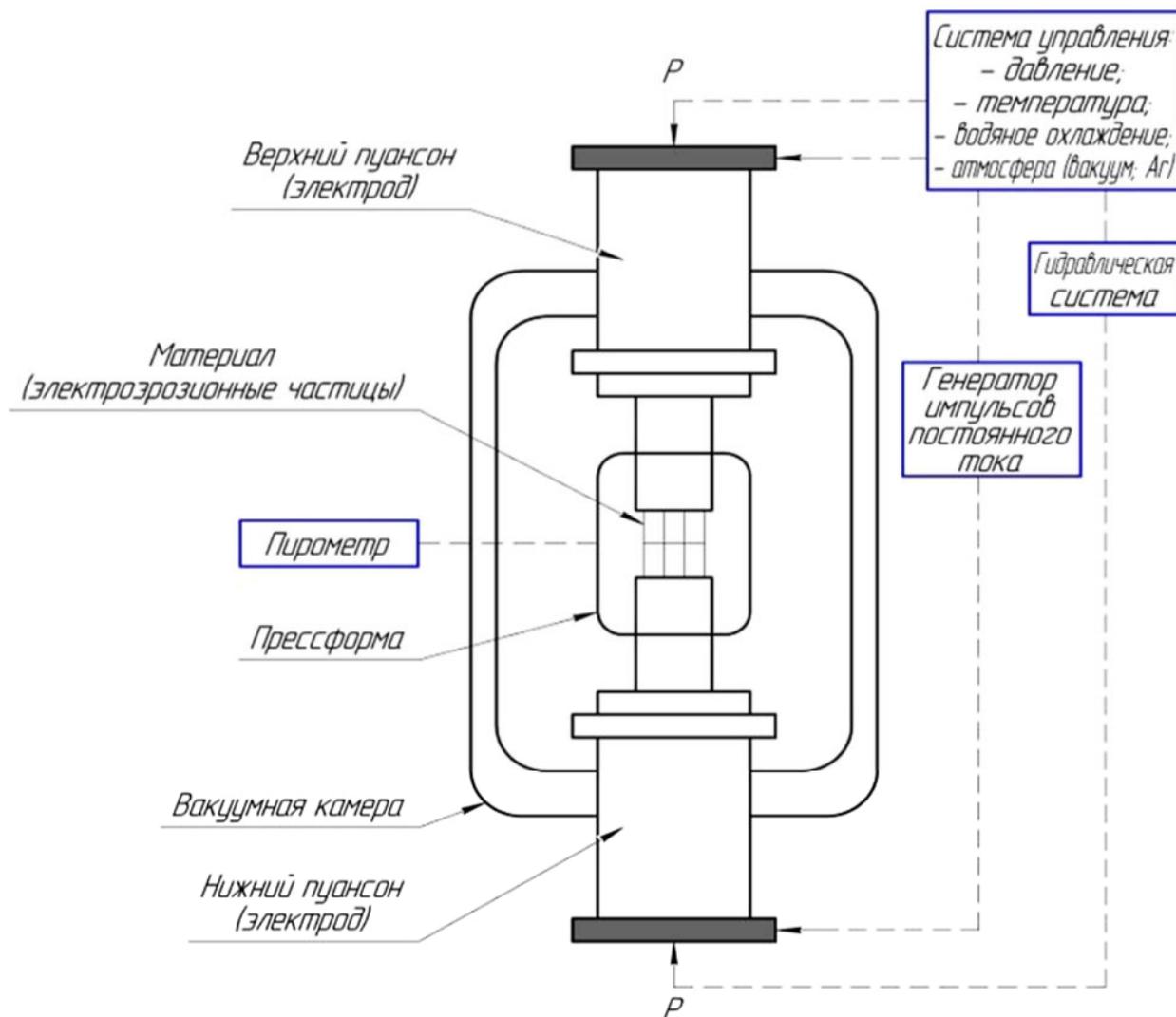


Рис. 1. Схема сплавления электроэрозионного безвольфрамового твердосплавного порошкового материала плазменно-искровым методом

Fig. 1. Scheme of sintering of electroerosive tungsten-free carbide powder material by plasma-spark method

Полученный безвольфрамовый твердый сплав исследовали различными методами [19–20].

На растровом электронном микроскопе QUANTA 600 FEG была исследована микроструктура сплава (рис. 2).

На энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX был исследован элементный состав сплава (рис. 2).

На рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV исследовали фазовый состав сплава (рис. 3).

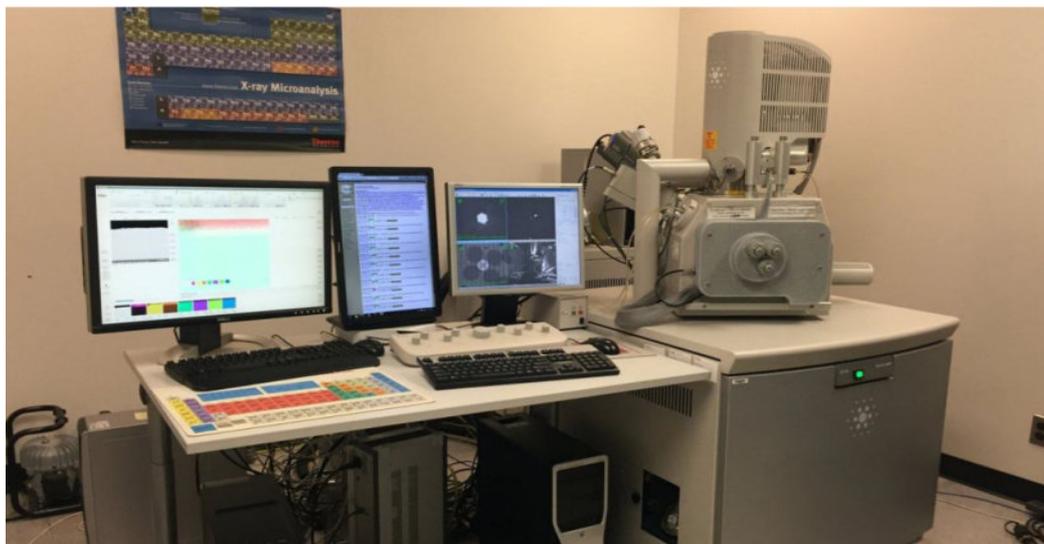


Рис. 2. Электронный сканирующий микроскоп Quanta 600 FEG со встроенным энергодисперсионным анализатором рентгеновского излучения фирмы EDAX

Fig. 2. A scanning Quanta 600 FEG electron microscope with built-in EDAX analyzer

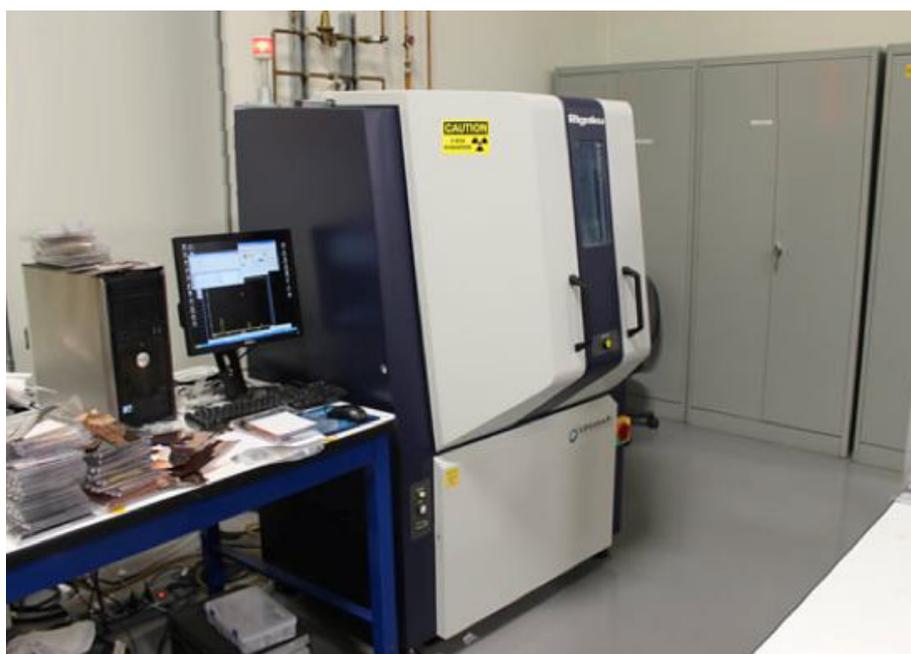


Рис. 3. Рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV

Fig. 3. Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer

Результаты и их обсуждение

Проведение рентгеноспектрального микроанализа (элементный состав) (рис. 4) показало, что основными элементами нового сплава являются Ti, Ni, Mo и C, что напрямую зависит от состава электроэрозионного порошка.

Экспериментально установлено, что фазовый состав нового безвольфрамового твердого сплава (рис. 5), полученного на основе электроэрозионного порошка, включает в себя следующие фазы: TiC, MoNi₃, Ni и Mo.

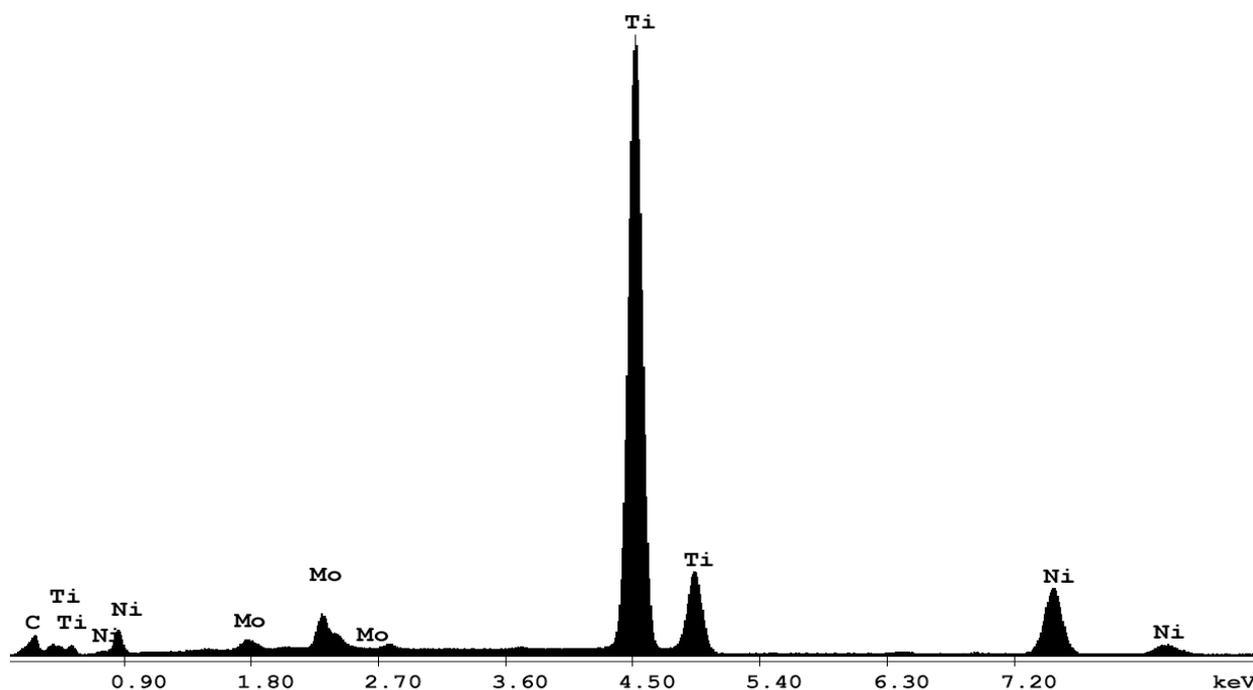


Рис. 4. Элементный состав нового безвольфрамового твердого сплава, полученного на основе ПМ

Fig. 4. The elemental composition of a new tungsten-free hard alloy obtained on the basis of PM

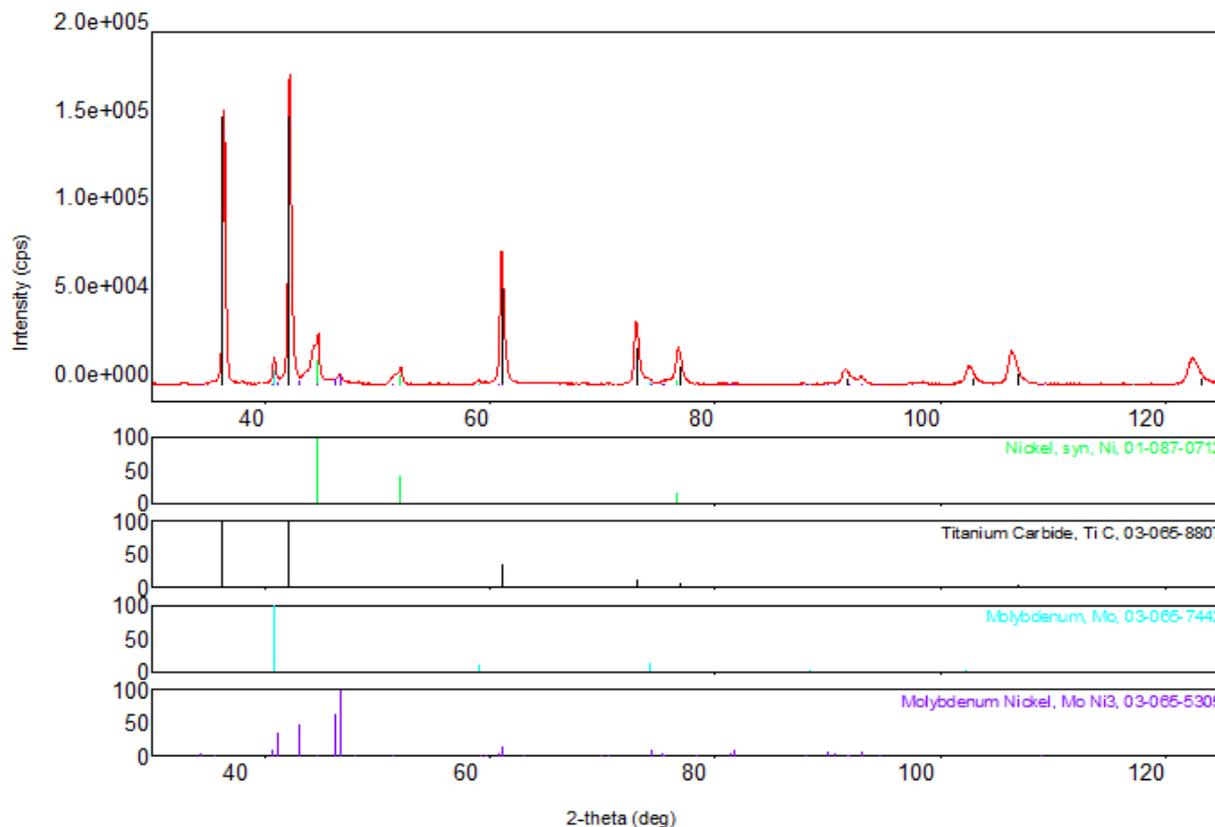


Рис. 5. Дифрактограмма спеченного образца нового БВТС

Fig. 5. Diffractogram of a sintered sample of a new TFHA

Отмечено, что фазовый состав сплава соответствует фазовому составу исходного электроэрозионного порошка.

Выводы

Полученные результаты экспериментальных данных позволяют сделать вывод о том, что элементный и фазовый составы

новых безвольфрамовых твердых сплавов, полученных спеканием электроэрозионного порошкового материала, диспергированного в углеродсодержащей среде из отходов карбонитридного безвольфрамового сплава, зависят от состава исходного материала (шихты).

Список литературы

1. 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.
2. Патент 2449859 Рос. Федерация, МПК В22F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.
3. Патент 2763431 Рос. Федерация, МПК В22F 9/04, В22F 9/14, С22В 7/00, В82У 40/00. Способ получения безвольфрамовых твердосплавных порошковых материалов в воде дистиллированной / Агеев Е. В., Агеева Е. В., Сабельников Б. Н.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2020138423; заявл. 01.03.2021; опубл. 29.12.2021.
4. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5 (44), ч. 2. С. 99–102.
5. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1 (40), ч. 1. С. 182–189.
6. Агеев Е. В., Сабельников Б. Н. Износостойкие безвольфрамовые твердосплавные порошковые материалы для восстановления изношенных деталей автомобилей // Мир транспорта и технологических машин. 2020. № 1 (68). С. 11–17.
7. Агеева Е. В., Хардилов С. В., Агеева А. Е. Структура и свойства спеченных образцов из электроэрозионных хромсодержащих порошков, полученных в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 4–13.
8. Хардилов С. В., Агеева Е. В., Агеева А. Е. Анализ характеристик износостойкости спеченных изделий из электроэрозионного порошка стали Х13, полученного в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 58–64.
9. Получение твердосплавных изделий холодным изостатическим прессованием электроэрозионных порошков и их исследование / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, П. И. Бурак, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5 (50). С. 116–125.
10. Рентгеноспектральный микроанализ нихромового порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина / Е. В. Агеев, А. А. Горохов, А. Ю. Алтухов, А. В. Щербаков, С. В. Хардилов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 1 (64). С. 26–31.

11. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Метод получения наноструктурных порошков на основе системы WC-Co и устройство для его осуществления // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. 2010. № 5 (283). С. 39–42.
12. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // *Известия Юго-Западного государственного университета*. 2012. № 1 (40), ч. 1. С. 182–189.
13. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Исследование формы и морфологии электроэрозионных медных порошков, полученных из отходов // *Вестник машиностроения*. 2014. № 8. С. 73–75.
14. Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов // *Известия Юго-Западного государственного университета*. 2011. № 5 (38), ч. 1. С. 138а–144.
15. Пикалов С. В., Агеев Е. В., Агеева А. Е. Разработка и исследование высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава Р6М5 // *Известия Юго-Западного государственного университета*. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 4. С. 53–67.
16. Агеев Е. В., Агеева А. Е. Состав, структура и свойства твердосплавных порошков, полученных электродиспергированием сплава Т5К10 в воде // *Металлург*. 2022. № 2. С. 90–94.
17. 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(6). P. 573–575.
18. Патент 2563609 Российская Федерация, МПК В22F 3/14, В22F 3/087, В22F 3/105. Способ получения заготовок из порошковой быстрорежущей стали / Е. В. Агеев, В. Ю. Карпенко, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеева. № 2014137211/02; заявл. 16.09.2014; опубл. 20.09.2015, Бюл. № 26.
19. Панов В. С., Ниткин Н. М. Безвольфрамовые твердые сплавы // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2017. № 3. С. 65–70.
20. Электрохимическая обработка безвольфрамовых твердых сплавов / Х. М. Рахимьянов, Б. А. Красильников, В. В. Янпольский, Д. Б. Красильников // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2010. № 3 (48). С. 3–7.

References

1. Ageeva E. V., Sabelnikov B. N. Material'nyi balans protsessa elektroerozionnogo dispergirovaniya otkhodov bezvol'framovykh tverdykh spлавov marki KNT16 v vode distillirovannoi [Material balance of the process of electroerosive dispersion of waste of tungsten-free hard alloys of the KNT16 brand in distilled water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 8–19.
2. Ageev E. V. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2012.
3. Ageev E. V., Ageeva E. V., Sabelnikov B. N. Sposob polucheniya bezvol'framovykh tverdospлавnykh poroshkovykh materialov v vode distillirovannoi [Method for obtaining tungsten-free carbide powder materials in distilled water]. Patent RF, no. 2763431, 2021.

4. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdospлавnykh elektroerozionnykh poroshkov [Conducting X-ray spectral microanalysis of carbide electroerosion powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.
5. Ageev, E.V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh сплавов – перспективnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste – a promising material for the restoration of parts of automotive equipment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 1 (40), pt. 1, pp. 182–189.
6. Ageev E. V., Sabelnikov B. N. Iznosostoikie bezvol'framovye tverdospлавnye poroshkovye materialy dlya vosstanovleniya iznoshennykh detalei avtomobilei [Wear-resistant tungsten-free carbide powder materials for the restoration of worn car parts]. *Mir transporta i tekhnologicheskikh mashin = World of Transport and technological machines*, 2020, no. 1 (68), pp. 11–17.
7. Ageeva E. V., Hardikov S. V., Ageeva A. E. Struktura i svoistva spechennykh obraztsov iz elektroerozionnykh khromsoderzhashchikh poroshkov, poluchennykh v butilovom spirte [Structure and properties of sintered samples from electroerosive chromium-containing powders obtained in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, techniques and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 4–13.
8. Hardikov S. V., Ageeva E. V., Ageeva A. E. Analiz kharakteristik iznosostoikosti spechennykh izdelii iz elektroerozionnogo poroshka stali Kh13, poluchennogo v butilovom spirte [Analysis of wear resistance characteristics of sintered products made of electroerosive powder of steel X13 obtained in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 58–64.
9. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdospлавnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledovanie [Obtaining hard-alloy products by cold isostatic pressing of electroerosive powders and their research]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2013, no. 5 (50), pp. 116–125.
10. Ageev E. V., Gorokhov A. A., Altukhov A. Yu., Shcherbakov A. V., Hardikov S. V. Rentgenospektral'nyi mikroanaliz nikhromovogo poroshka, poluchennogo metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya v srede kerosina [X-ray spectral microanalysis of nichrome powder obtained by the method of electroerosive dispersion in kerosene medium]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 1 (64), pp. 26–31.
11. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Metod polucheniya nanostrukturnykh poroshkov na osnove sistemy WC-Co i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [A method for obtaining nanostructured powders based on the WC-Co system and a device for its implementation]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii = Fundamental and applied problems of engineering and technology*, 2010, no. 5 (283), pp. 39–42.
12. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh сплавов – перспективnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste – a promising material for the restoration of parts of automotive equipment].

Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University, 2012, no. 1 (40), pt. 1, pp. 182–189.

13. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Issledovanie formy i morfologii elektroerozionnykh mednykh poroshkov, poluchennykh iz otkhodov [Investigation of the form and morphology of electroerosive copper powders obtained from waste]. *Vestnik mashinostroeniya = Vestnik Mashinostroeniya*, 2014, no. 8, pp. 73–75.

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

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

16. Ageev E. V., Ageeva A. E. Sostav, struktura i svoystva tverdospлавnykh poroshkov, poluchennykh elektrod dispergirovaniem splava T5K10 v vode [Composition, structure and properties of carbide powders obtained by electrodispersion of T5K10 alloy in water]. *Metallurg = Metallurgist*, 2022, no. 2, pp. 90–94.

17. 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 [Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes]. *Russian metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018 (6), pp. 573–575.

18. Ageev E. V., Karpenko V. Y., Gvozdev A. E., Ageeva E. V. Sposob polucheniya zagotovok iz poroshkovoї bystrorezhushchei stali [Method of obtaining blanks from powder high-speed steel]. Patent RF, no. 2563609, 2015.

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

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

Информация об авторах / Information about the Authors

Сабельников Борис Николаевич, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленного и гражданского строительства, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: sabelnikovboris1@mail.ru

Boris N. Sabelnikov, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Lecturer of the Department of Industrial and Civil Engineering, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: sabelnikovboris1@mail.ru

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

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

Васильев Алексей Дмитриевич, студент,
Юго-Западный государственный университет,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: melkiymuravei@mail.ru

Alexey D. Vasiliev, Student, Southwest State
University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: melkiymuravei@mail.ru

Павлов Андрей Денисович, студент,
Юго-Западный государственный университет,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: andreypavlov111@mail.ru

Andrey D. Pavlov, Student, Southwest State
University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: andreypavlov111@mail.ru

Шкондин Дмитрий Максимович, студент,
Юго-Западный государственный университет,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: nurtwert@gmail.com

Dmitry M. Shkondin, Student, Southwest State
University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: nurtwert@gmail.com

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-59-72>

Зависимость структуры электроосажденных бинарных покрытий на основе железа от параметров химико-термической обработки

В. И. Серебровский¹, Е. С. Калущкий¹ ✉, О. С. Серникова¹

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

✉ e-mail: kalutsky1990@mail.ru

Резюме

Цель. Изучить влияние цианирования на структуру электроосажденных железомолибденовых и железомолибденовых покрытий.

Методы. Для получения электроосажденных железомолибденовых и железомолибденовых покрытий использовались хлоридные электролиты средней концентрации. В качестве легирующей добавки в электролит в первом случае выступал молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, во втором – вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В качестве комплексообразователя использовалась лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Для проведения экспериментов электролит готовился из реактивов марок «ХЧ» и «ЧДА», которые растворялись в дистиллированной воде. Кислотность электролита контролировалась с помощью прибора Laboratory PhMeter 766.

Цианирование покрытий проводилось в пастообразной среде при температурах 873–923 К. Основу пасты составляла сажа и азотсодержащий компонент в соотношении 50% сажи, 50% желтой кровяной соли. В качестве связующего компонента использовался органический клей.

Результаты. Максимальная микротвердость покрытий железо-молибден составила 8300 МПа. Эти значения были получены для покрытий, содержащих 1,2...1,5% легирующего элемента. Микротвердость покрытий, содержащих вольфрам (1,75...1,8% W), находится на уровне 8250...8300 МПа. Наибольшей износостойкостью, по нашим данным, обладают сплавы электроосажденного железа с молибденом (1,5% Mo) и вольфрамом (1,8% W). Износостойкость названных покрытий значительно выше износостойкости как чистого электроосажденного железного покрытия, так и основного металла. Толщина исследуемых покрытий составляла 0,3...0,4 мм, удельная нагрузка при граничном трении 7,5 МПа.

Заключение. Цианирование электроосажденного легированного железа позволяет получить карбонитридные слои значительной толщины, имеющие твердость до 13000 МПа, а также высокую износостойкость (в 5–6 раз выше износостойкости покрытий без цианирования).

Результаты исследования цианирования электролитических сплавов, применяемых при восстановлении изношенных деталей машин, послужили основой для разработки технологии упрочнения деталей, удобной для ремонтного производства, позволяющей значительно повысить их долговечность, а следовательно, и надежность отремонтированных машин.

Ключевые слова: электроосаждение; хлоридный электролит; восстановление; упрочнение; цианирование.

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

Для цитирования: Серебровский В. И., Калущкий Е. С., Серникова О. С. Зависимость структуры электроосажденных бинарных покрытий на основе железа от параметров химико-термической обработки // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 59–72. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-59-72>.

Поступила в редакцию 21.11.2022

Подписана в печать 11.01.2023

Опубликована 27.02.2023

© Серебровский В. И., Калущкий Е. С., Серникова О. С., 2023

Dependence of the Structure of Electrodeposited Binary Coatings Based on Iron on the Parameters of Chemical-Thermal Treatment

Vladimir I. Serebrovsky¹, Evgeny S. Kalutsky¹ ✉, Olga S. Sernikova¹

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

✉ e-mail: kalutsky1990@mail.ru

Abstract

Purpose. To study the effect of cyanidation on the structure of electrodeposited iron-tungsten and iron-molybdenum coatings.

Methods. To obtain electrodeposited iron-molybdenum and iron-tungsten coatings, chloride electrolytes of medium concentration were used. Ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ acted as a dopant in the electrolyte in the first case, and sodium tungstate $\text{NaWO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the second case. Citric acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ was used as a complexing agent. To carry out the experiments, the electrolyte was prepared from reagents of the chemical grades "HCh" and "ChDA", which were dissolved in distilled water. The acidity of the electrolyte was controlled using a Laboratory PhMeter 766 device. Cyanidation of the coatings was carried out in a pasty medium at temperatures of 873–923 K. The basis of the paste was carbon black and a nitrogen-containing component, in the ratio of 50% soot, 50% yellow blood salt. An organic adhesive was used as a binder.

Results. The maximum microhardness of iron-molybdenum coatings was 8300 MPa. These values were obtained for coatings containing 1.2...1.5% of the alloying element. The microhardness of coatings containing tungsten (1.75...1.8% W) is at the level of 8250...8300 MPa. According to our data, alloys of electrodeposited iron with molybdenum (1.5% Mo) and tungsten (1.8%W). The wear resistance of these coatings is much higher than the wear resistance of both pure electrodeposited iron coating and the base metal. The thickness of the studied coatings was 0.3...0.4 mm, the specific load at boundary friction was 7.5 MPa.

Conclusion. Cyaniding of electrodeposited alloyed iron makes it possible to obtain carbonitride layers of considerable thickness, having a hardness of up to 13000 MPa, as well as high wear resistance (5-6 times higher than the wear resistance of coatings without cyanidation).

The results of the study of cyanidation of electrolytic alloys used in the restoration of worn machine parts served as the basis for the development of a technology for hardening parts, convenient for repair production, which can significantly increase their durability, and, consequently, the reliability of repaired machines.

Keywords: electrodeposition; chloride electrolyte; reduction; hardening; cyanidation.

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

For citation: Serebrovsky V. I., Kalutsky E. S., Sernikova O. S. Dependence of the Structure of Electrodeposited Binary Coatings Based on Iron on the Parameters of Chemical-Thermal Treatment. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 59–72. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-59-72>

Received 21.11.2022

Accepted 11.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Повышение эксплуатационной надежности сельскохозяйственной техники – одно из приоритетных направлений, в котором ведутся работы при модернизации [1; 2; 3]. Различные специалисты в рассматриваемой области сходятся во мнении, что достичь достаточно высокой

надежности техники возможно путем совершенствования конструкций, а также используя новые материалы. Данное направление модернизации получило достаточно широкое распространение в ряде западных стран путем обновления топливных и гидравлических систем, а также использования различных композиционных материалов и покрытий.

Исходя из приведенной выше информации, можно сделать заключение, что модернизация сельскохозяйственной техники неразрывно связана с технологиями восстановления и упрочнения деталей электролитическими покрытиями, поскольку такие покрытия могут выполнять различные функции, которые зависят от параметров проведения процесса электролиза.

Анализируя работы [4; 5; 6], видно, что основными методами гальванического наращивания деталей являются хромирование, цинкование, меднение и железнение. Также достаточно востребованным и популярным является использование электроосажденных так называемых «сплавов». Ремонтные предприятия в этой связи наибольшее предпочтение отдают железнению и хромированию.

В случае необходимости создания высокой износостойкости, используется хромирование, т. к. в итоге данного процесса износостойкость деталей значительно выше, чем износостойкость закаленных сталей (в 2–5 раз).

Что касается деталей, работающих при больших давлениях, высоких температурах и недостаточной смазке, то для повышения их износостойкости используют пористое хромирование. Для реализации этого процесса различными способами (механическим, химическим, электрохимическим) на покрытии создаются поры или сетка трещин. Подобные технологии используются в том числе и при хромировании поршневых колец двигателей, что позволяет говорить об увеличении их износостойкости в 2–3 раза, для гильз подобный показатель увеличивается в 1,5 раза.

Достаточно широкое применение в ремонтном производстве нашло не только ванновое хромирование, но и струйное, проточное и электроконтактное. Технологи

гии железнения и хромирования достаточно широко изложены в технической литературе. Данные способы восстановления возможны к применению для таких деталей, как толкатель клапана втулки, цапфы, золотники гидрораспределителя, оси коромысел клапанов и др.

Во многих работах [7; 8; 9] показана возможность улучшения физико-механических свойств железных покрытий путем легирования такими элементами, как Ni, Cr, Co, W, Mo и др.

Из вышеприведенного можно сделать вывод о широком использовании в ремонтном производстве различных упрочняющих покрытий, в число которых, несомненно, входят и гальванически осажденные.

Как уже отмечалось выше, значительно повысить как эксплуатационные, так и механические свойства восстанавливаемых деталей сельскохозяйственных машин можно посредством использования электроосажденного железа. Однако чистое железо не всегда отвечает предъявляемым требованиям, поэтому имеет место применение легирования таких покрытий. При этом следует отметить, не происходит изменения технологии, что также влияет на себестоимость ремонта предлагаемым методом.

Нельзя не отметить, что электролитические покрытия обладают рядом недостатков: слоистость, недостаточно высокая твердость и износостойкость. Данные обстоятельства не позволяют говорить о достаточной надежности восстанавливаемых деталей, работающих в условиях высоких удельных нагрузок и при недостаточной смазке сопряжений.

Для того чтобы избежать основных недостатков электроосажденных железных покрытий, можно использовать химико-термическую обработку, в частности нитроцементацию либо цианирование [10].

Целью работы являлось изучение влияния цианирования на структуру электроосажденных железовольфрамовых и железомолибденовых покрытий.

Материалы и методы

Для осаждения железных покрытий, легированных вольфрамом и молибденом, использовались хлоридные электролиты средней концентрации, в который вводились: соль молибдата аммония

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или вольфрамат натрия $\text{NaWO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В качестве комплексообразователя использовалась лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Для проведения экспериментов электролит готовился из реактивов марок «ХЧ» и «ЧДА», которые растворялись в дистиллированной воде. Полные составы электролитов, использованных для получения покрытий, приведены в таблице 1 [11–13].

Таблица 1. Составы электролитов для получения исследуемых покрытий

Table 1. Electrolyte Compositions for Obtaining the Investigated Coatings

Покрытия	Концентрация компонентов, кг/м ³				
	$\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaWO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HCl
Железо*	300...350	–	–	–	1,0...1,5
Железо + молибден	300...350	0,5...2,0	–	4,0...6,0	1,0...1,5
Железо + вольфрам	300...350	–	0,5...5,0	4,0...6,0	1,0...1,5

* Покрытия чистого железа использовались исключительно в сравнительных целях.

Кислотность электролита контролировалась с помощью прибора Laboratory

PhMeter 766 (рис. 1). Настройка и проверка прибора производилась по стандартным буферным растворам [14].



Рис. 1. Внешний вид прибора Laboratory Ph Meter 766

Fig. 1. Appearance of the Laboratory Ph Meter 766 device

Уровень электролита поддерживался периодическим добавлением подкисленной дистиллированной воды. Концентрация железа поддерживалась за счет растворения анодов, изготовленных из малоуглеродистой стали, а концентрация остальных элементов – за счет периодического введения в электролит соответствующих растворов. Во избежание засорения электролита анодным шламом, аноды помещались в чехлы из кислотостойкой ткани. Помимо этого периодически проводилась фильтрация электролита. Масса осажденного металла определялась на аналитических весах CAS CBL-320H с точностью 0,1 мг.

Электроосаждение сплавов производилось на асимметричном переменном токе [15–17]. Для получения такого тока была использована установка, принци-

пальная электрическая схема которой представлена на рисунке 3.



Рис. 2. Аналитические веса CAS CBL-320H

Fig. 2. Analytical balance CAS CBL-320H

Данная схема позволяет разделить токи противоположных направлений с помощью регулируемых диодов (V_1 и V_2), а также регулировать амплитуду полупериодов с помощью двух реостатов (R_1 и R_2).

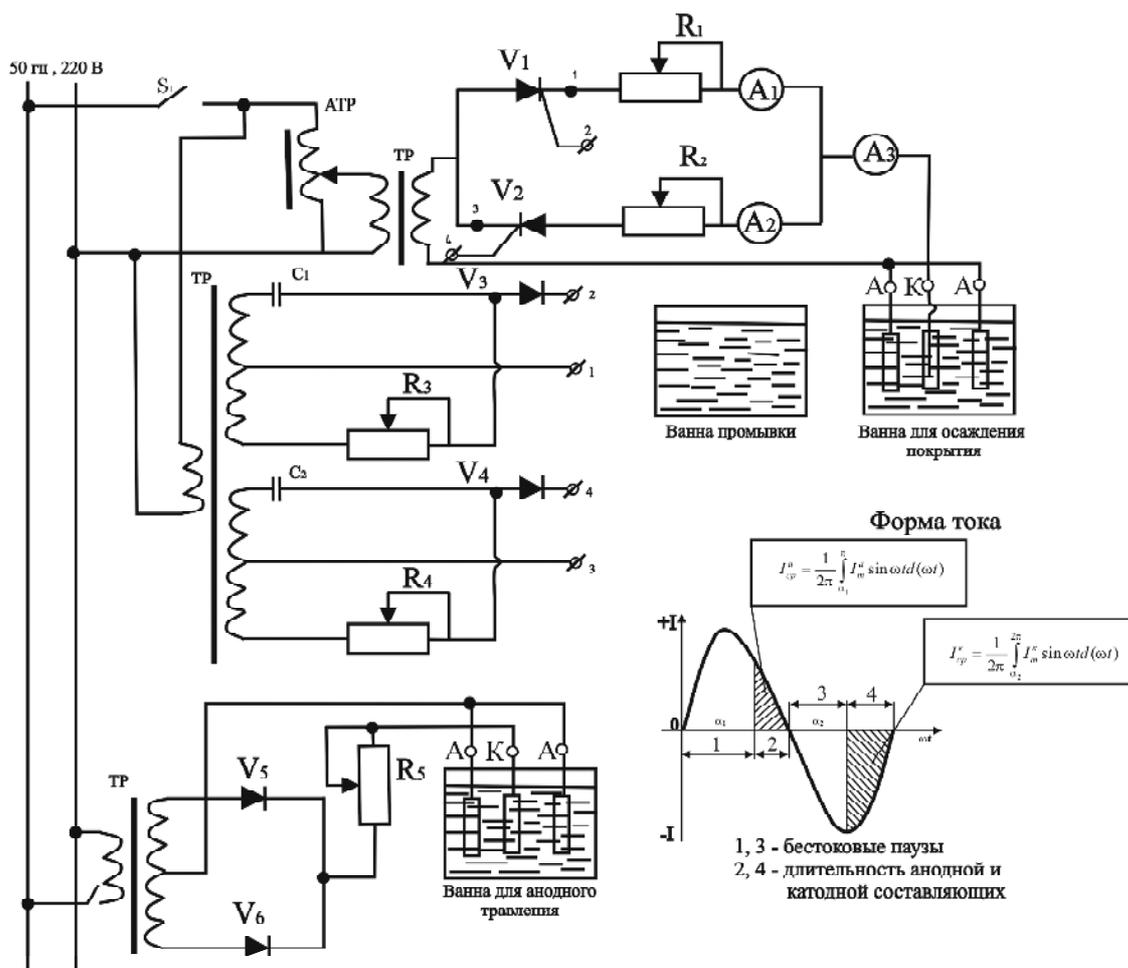


Рис. 3. Электрическая схема установки для нанесения гальванических покрытий

Fig. 3. Electrical diagram of the installation for electrodeposition of coatings

Питание лабораторной установки осуществлялось асимметричным переменным током промышленной частоты с двумя встречновключенными диодами (рис. 3). Нанесение покрытий производилось на плоские и цилиндрические образцы. Перед покрытием образцы тщательно промывались в бензине и ацетоне. После взвешивания они обезжиривались венской известью, промывались в воде и подвергались анодному травлению в 30%-ном растворе серной кислоты с добавлением 15...20 кг/м³ сернокислого железа. Время травления 1...2 минуты при плотности тока 30...70 А/дм². После промывки проточной водой образцы завешивались в рабочую ванну и электрические параметры (плотность тока и показатель асимметрии) доводились до номинальных в течение 4...5 минут.

Химико-термическую обработку образцов с покрытием производили в муфельной печи (рис. 4). Регулировка и поддержание заданной температуры обработки производились при помощи электронного управления печью с высокой точностью.



Рис. 4. Лабораторная муфельная печь VMK

Fig. 4. Laboratory muffle furnace VMK

Цианирование покрытий проводилось в пастообразной среде при темпера-

турах 873...923 К. Основу пасты составляла сажа и азотсодержащий компонент в соотношении 50% сажи, 50% желтой кровяной соли. В качестве связующего компонента использовался органический клей [18; 19].

Для исследования микротвердости получаемых покрытий использовался микротвердомер ПМТ-3М.



Рис. 5. Микротвердомер ПМТ-3М

Fig. 5. Microhardnesstester PMT-3M

Износостойкость покрытий с электроосажденными покрытиями железо-вольфрам и железо-молибден, а также покрытий, упрочненных цианированием, исследовали на машине трения ИИ 5018М.

Результаты и их обсуждение

Исследования показывают, что увеличение в электролите концентрации легирующих элементов приводит к увеличению содержания рассматриваемых металлов в самом покрытии, причем эта зависимость носит практически прямо пропорциональный характер (рис. 6). Наибольшее содержание легирующих элементов в электроосажденном покрытии, которое

удалось получить в рассматриваемых условиях, это 1,5% Mo и 3,0%W. При подобном содержании легирующих элементов в покрытии микроструктура практиче-

ски не отличается от чистого железа. Это можно связать с мелкой зернистостью покрытия, а также отсутствием крупных дефектов [20–23].

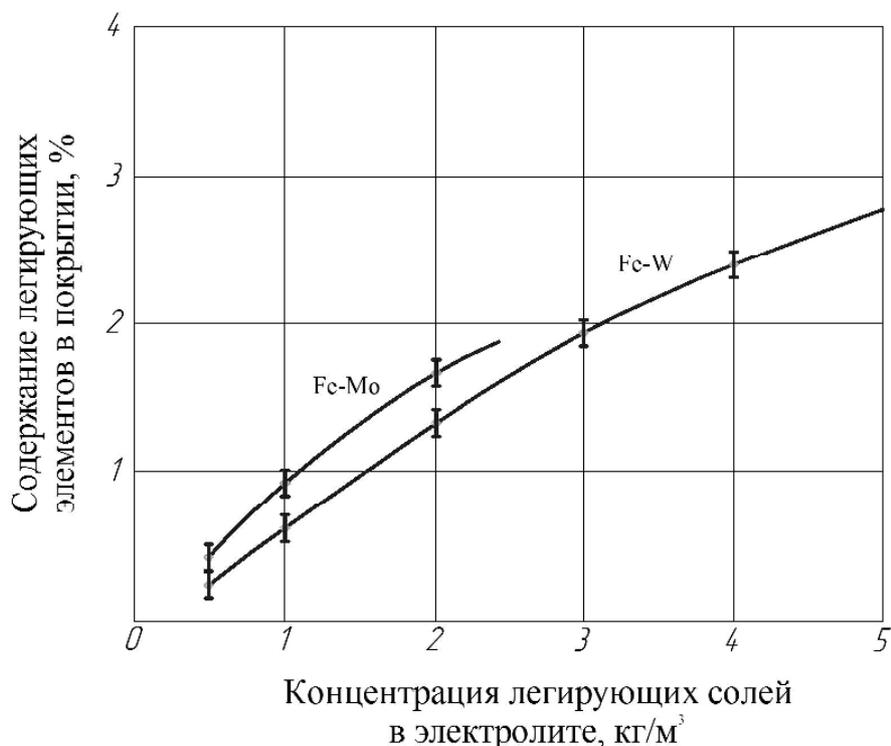


Рис. 6. Зависимость содержания легирующих элементов в покрытии от концентрации соответствующих солей в электролитах

Fig. 6. The dependence of the content of alloying elements in the coating on the concentration of the corresponding salts in electrolytes

Важно отметить, что при увеличении концентрации легирующих элементов в покрытиях в микроструктуре наблюдаются дефекты в виде трещин и пор, размеры и количество которых увеличиваются с увеличением степени легирования.

Что касается микротвердости рассматриваемых покрытий, то она также зависит от содержания легирующих элементов (рис. 7).

Значение максимальной микротвердости железомолибденовых покрытий составляет 8300 МПа. Данные значения показывают покрытия, содержащие 1,2...1,5% Mo. Микротвердость покрытий, содержащих вольфрам (1,75...

1,8% W), находится на уровне 8250...8300 МПа.

Что касается долговечности восстанавливаемых деталей, то она определяется износостойкостью и усталостной прочностью. Наибольшей износостойкостью, по нашим данным, обладают сплавы электроосажденного железа с молибденом (1,5% Mo) и вольфрамом (1,8% W). Износостойкость названных покрытий значительно выше износостойкости как чистого электроосажденного железного покрытия, так и основного металла (рис. 8). Толщина исследуемых покрытий составляла 0,3...0,4 мм, удельная нагрузка при граничном трении 7,5 МПа.

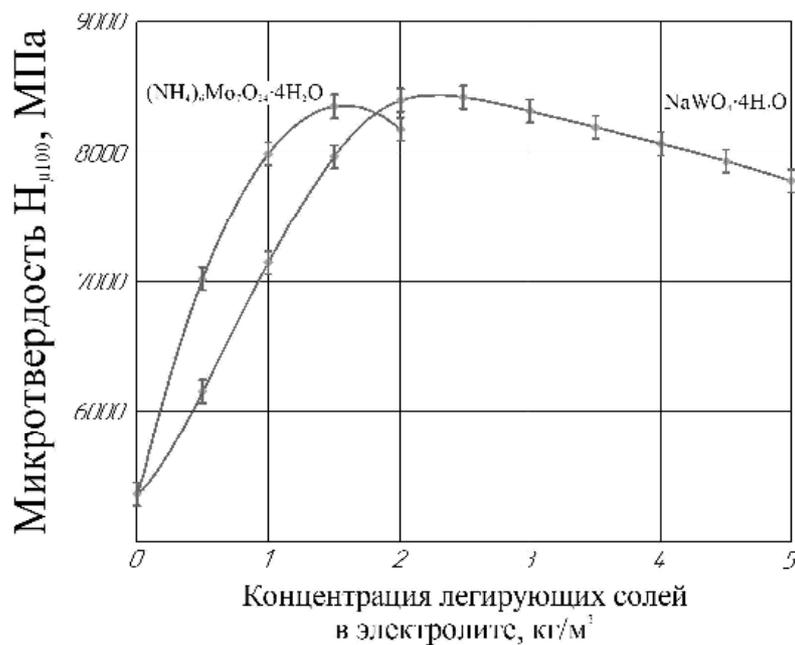


Рис. 7. Зависимость микротвердости электроосажденных покрытий от концентрации легирующих элементов

Fig. 7. Dependence of the microhardness of electrodeposited coatings on the concentration of alloying elements

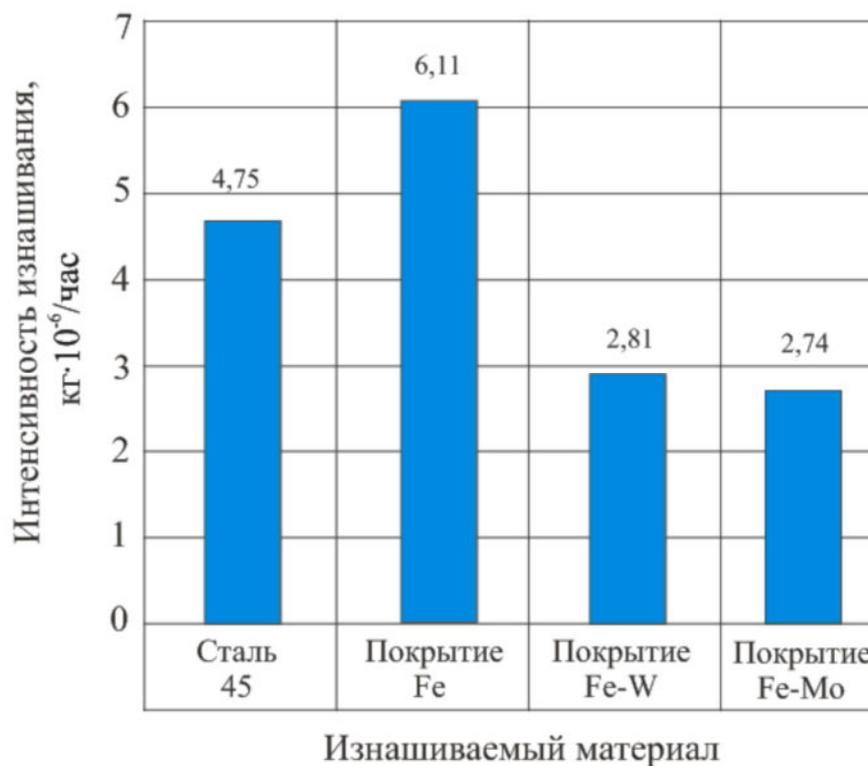


Рис. 8. Результаты испытаний покрытий на износостойкость

Fig. 8. The results of testing coatings for wear resistance

В результате проведенных испытаний можно сделать вывод о возможности применения рассматриваемых покрытий как для восстановления геометрических параметров изношенных деталей, так и для восстановления эксплуатационных свойств практически до исходного состояния. При этом нет необходимости усложнения технологического процесса восстановления, что, в свою очередь, не приводит к удорожанию традиционной технологии электроосаждения.

Однако, как уже отмечалось выше, повысить износостойкость таких покрытий можно применением химико-термической обработки. По нашему мнению, наибольший эффект можно получить от насыщения электроосажденных поверхностей углеродом и азотом. При этом максимальный эффект, в нашем случае толщина диффузионного слоя, может быть достигнут при температуре насыщения 923 К. Диффузионные слои двух рассматриваемых типов покрытий имеют на наружной поверхности твердую (8000...12000 МПа) корку карбонитридов, состав которой определяется температу-

рой цианирования. Микрофотографии диффузионного слоя представлены на рисунке 9.

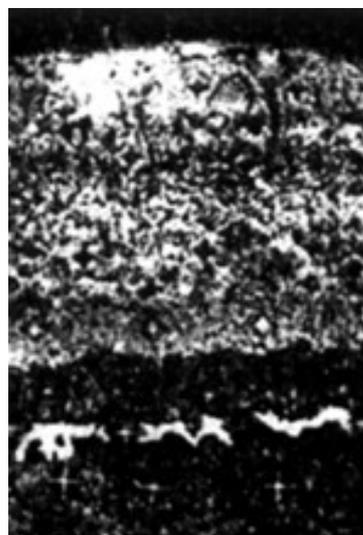


Рис. 9. Микрофотография карбонитридной зоны диффузионного слоя

Fig. 9. Micrograph of the carbonitride zone of the diffusion layer

Результаты рентгеноструктурного анализа карбонитридных зон рассматриваемых покрытий представлены в таблице 2.

Таблица 2. Толщина и состав карбонитридных зон цианированных электроосажденных покрытий

Table 2. Thickness and composition of carbonitride zones of cyanidated electrodeposited coatings

Температура цианирования, К	Железо		Сплав железо + молибден	
	толщина карбонитридной зоны, мм	фазовый состав карбонитридной зоны, %	толщина карбонитридной зоны, мм	фазовый состав карбонитридной зоны, %
833	0,007	Fe ₃ (CH) – 8 Fe ₂₋₃ (CH) (ε) – 77 Fe ₄ (CH) (γ') – 15	0,005	Fe ₃ (CH) – 7 Fe ₂₋₃ (CH) (ε) – 81 Fe ₄ (CH) (γ') – 12
933	0,14	Fe ₃ (CH) – 8 Fe ₂₋₃ (CH) – 77	0,12	Fe ₃ (CH) – 19 Fe ₂₋₃ (CH) – 81
1033	0,06	Fe ₃ (CH) – 100	0,02	Fe ₃ (CH) – 100

Как видно из данных таблицы 2, температура процесса насыщения азотом и углеродом оказывает решающее влияние не только на толщину карбонитридной зоны, но и на ее фазовый состав. Так, при температурах 823...873 К преобладают

γ-карбонитриды, с относительно маленькой толщиной слоя. Повышение температуры до 923 К приводит к преобладанию на уровне 80–85% ε-карбонитридов при увеличении толщины слоя.

Гексагональный карбонитрид ϵ -обладает самой широкой областью гомогенности в сравнении с другими карбонитридами системы Fe-C-N, поэтому в данном случае имеют место лучшие условия для диффузии азота и углерода в покрытие, что приводит к образованию карбонитридного слоя большей толщины.

Выводы

Цианирование электроосажденного легированного железа позволяет получить карбонитридные слои значительной тол-

щины, имеющие твердость до 13000 МПа, а также высокую износостойкость (в 5-6 раз выше износостойкости покрытий без цианирования).

Результаты исследования цианирования электролитических сплавов, применяемых при восстановлении изношенных деталей машин, послужили основой для разработки технологии упрочнения деталей, удобной для ремонтного производства, позволяющей значительно повысить их долговечность, а следовательно, и надежность отремонтированных машин.

Список литературы

1. Леншмидт В. Е. Повышение надежности отремонтированной техники в условиях сельскохозяйственных предприятий // Научно-образовательный потенциал молодежи в решении актуальных проблем XXI века. 2019. № 14. С. 99–101.
2. Шередекин В. В., Турищев Д. В., Скрипников Р. П. Факторы, влияющие на надежность сельскохозяйственной техники // Проблемы совершенствования машин, оборудования и технологий в агропромышленном комплексе: материалы Международной научно-технической конференции. Воронеж: Воронеж. гос. аграрный ун-т им. императора Петра I, 2019. С. 58–62.
3. Дидманидзе О. Н., Карелина М. Ю., Парлюк Е. П. Повышение надежности сельскохозяйственной техники // Чтения академика В. Н. Болтинского: сборник статей семинара. М.: Сам полиграфист, 2021. С. 8–14.
4. Использование электроосажденных сплавов на основе железа для упрочнения и восстановления деталей машин / В. И. Серебровский, В. В. Серебровский, Б. С. Блинков, Е. С. Калущий // Региональный вестник. 2016. № 1 (2). С. 41–43.
5. Горбачев Д. Р., Чеха А. Ф. Повышение эффективности восстановления деталей сельскохозяйственной техники за счёт применения электролитического железнения // Чтения академика В. Н. Болтинского: сборник статей семинара. М.: Сам полиграфист, 2021. С. 193–198.
6. Бусько В. И., Жуликов В. В. Электроосаждение железа и его сплавов // Практика противокоррозионной защиты. 2021. Т. 26, № 1. С. 48–61.
7. Легирование молибденом электролитического железа / В. И. Серебровский, Р. И. Сафронов, Е. С. Калущий, А. Г. Крюков // Региональный вестник. 2016. № 1 (2). С. 45.
8. Электроосаждение двухкомпонентных покрытий на основе железа / В. И. Серебровский, Р. И. Сафронов, В. В. Серебровский, Д. В. Колмыков // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2008. № 1. С. 36–39.
9. Gurbanova U. M. Electrodeposition of molybdenum from alkali electrolyte // Azerbaijan Chemical Journal. 2019. No. 4. С. 59–64.
10. Цианирование легированных наплавов в карбамидо-натриевой ванне при восстановлении деталей машин / В. И. Колмыков, В. Ю. Чаплыгин, Д. В. Колмыков, Д. В. Воскобойников // Современные материалы, техника и технологии. 2019. № 1 (22). С. 86–92.

11. Бурданосов И. Д., Кондрашов С. Г., Ченцова Е. В. Изучение электроосаждения покрытия железо-молибден в цитратно-глицинатном растворе // Химические проблемы современности 2022: сборник материалов VI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / редколлегия: А. В. Белый (отв. ред.) [и др.]. Донецк: ДонНУ, 2022. С. 216–218.

12. Кулемина А. А., Ковенский И. М. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2021. Т. 19, № 1. С. 35–41.

13. Электроосаждение Fe-W-покрытий из цитратной ванны с использованием разделенных анодного и катодного пространств / В. В. Данильчук, А. И. Шульман, А. В. Готеляк, С. П. Ющенко, К. В. Коваленко, А. И. Дикусар // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 3. С. 372–377.

14. Перелыгин Ю. П. Зависимость рН приэлектродного пространства от параметров электролиза // Вестник Пензенского государственного университета. 2022. № 1 (37). С. 78–82.

15. Фомичев В. Т., Савченко А. В., Губаревич Г. П. Влияние форм тока на образование гальванических покрытий сплавами кобальт-молибден и кобальт-вольфрам // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2022. № 2 (261). С. 90–95.

16. Серникова О. С., Кончин В. А. Использование переменного тока при электроосаждении железа // Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика А. А. Байкова / отв. ред. Е. В. Агеев. Курск: Университетская книга, 2022. С. 150–153.

17. Глебов М. В., Вантеев А. Н., Наумов Л. В. Влияние нестационарных режимов электролиза на скорость электроосаждения и свойства сплава медь-олово // Техника и технология современных производств: сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Пенза: Пенз. гос. аграрный ун-т, 2021. С. 12–15.

18. Surimbayev B., Bolotova L., Baikonurova A., Shalgymbayev S. Acetic acid application as an activating reagent in the intensive cyanidation of gravity concentrates // Комплексное использование минерального сырья. 2019. № 1 (308). С. 83–88.

19. Тиссен Е. А. Рост эффективности показателей интенсивного цианирования // Colloquium-Journal. 2019. № 16-2 (40). С. 96–98.

20. Электроосаждение субмикро- и микродисперсных порошков карбида молибдена из карбонатно-молибдатных расплавов / Х. Б. Кушхов, Р. Х. Карацукова, М. Н. Лигидова, А. А. Хотов, Ж. З. Али, З. А. Жаникаева, М. Х. Маржохова // Расплавы. 2021. № 2. С. 207–220.

21. Влияние соединений молибдена на электроосаждение и на свойства никелевых покрытий из кислого сульфатного электролита / Е. С. Соболева, С. Г. Кошель, Н. В. Лебедева, Т. Д. Хлебникова // Башкирский химический журнал. 2021. Т. 28, № 1. С. 79–82.

22. Фомичев В. Т., Савченко А. В., Губаревич Г. П. Исследование осадков сплава кобальт-молибден, полученных при различных электрических режимах // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2020. № 6 (241). С. 83–85.

23. Состав, структура и функциональные свойства композиционных электрохимических покрытий серебро-вольфрам, сформированных при воздействии ультразвука / Н. В. Богуш, А. А. Хмыль, Л. К. Кушнер, Н. В. Дежкунов // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. 2021. Т. 19, № 6. С. 23–31.

Reference

1. Lenshmidt V. E. Povyshenie nadezhnosti otremonirovannoi tekhniki v usloviyakh sel'skokhozyaistvennykh predpriyatii [Improving the reliability of repaired equipment in the conditions of agricultural enterprises]. *Nauchno-obrazovatel'nyi potentsial molodezhi v reshenii aktual'nykh problem XXI veka = Scientific and educational potential of youth in solving urgent problems of the XXI century*, 2019, no. 14, pp. 99–101.
2. Sheredekin V. V., Turishchev D. V., Skripnikov R. P. [Factors affecting the reliability of agricultural machinery]. *Problemy sovershenstvovaniya mashin, oborudovaniya i tekhnologii v agropromyshlennom komplekse. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Problems of improving machines, equipment and technologies in the agro-industrial complex. Materials of the international scientific and technical conference]. Voronezh, Voronezh St. agrarian Univ. Publ., 2019, pp. 58–62.
3. Didmanidze O. N., Karelina M. Yu., Parlyuk E. P. [Improving the reliability of agricultural machinery]. *Chteniya akademika V. N. Boltinskogo. Sbornik statei seminarov* [Readings of academician V. N. Boltinsky. Collection of seminar articles]. Moscow, Sam poligrafist Publ., 2021, pp. 8–14.
4. Serebrovskii V. I., Serebrovskii V. V., Blinkov B. S., Kalutskii E. S. Ispol'zovanie elektroosazhdennykh splavov na osnove zheleza dlya uprochneniya i vosstanovleniya detalei mashin [The use of electrodeposited alloys based on iron for strengthening and restoring machine parts]. *Regional'nyi vestnik = Regional Bulletin*, 2016, no. 1 (2), pp. 41–43.
5. Gorbachev D. R., Chekha A. F. [Improving the efficiency of the restoration of agricultural machinery parts through the use of electrolytic ironing]. *Chteniya akademika V. N. Boltinskogo. Sbornik statei seminarov* [Readings of academician V. N. Boltinsky. Collection of seminar articles]. Moscow, Sam poligrafist Publ., 2021, pp. 193–198.
6. Busko V. I., Zhulikov V. V. Elektroosazhdenie zheleza i ego splavov [Electrodeposition of iron and its alloys]. *Praktika protivokorroziionnoi zashchity = Practice of anticorrosive protection*, 2021, vol. 26, no. 1, pp. 48–61.
7. Serebrovskii V. I., Safronov R. I., Kalutskii E. S., Kryukov A. G. Legirovanie molibdenom elektroliticheskogo zheleza [Alloying of electrolytic iron with molybdenum]. *Regional'nyi vestnik = Regional Bulletin*, 2016, no. 1 (2), pp. 45.
8. Serebrovskii V. I., Safronov R. I., Serebrovskii V. V., Kolmykov D. V. Elektroosazhdenie dvukhkomponentnykh pokrytii na osnove zheleza [Electrodeposition of two-component coatings based on iron]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2008, no. 1, pp. 36–39.
9. Gurbanova U. M. Electrodeposition of molybdenum from alkali electrolyte. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2019, no. 4, pp. 59–64.
10. Kolmykov V. I., Chaplygin V. Yu., Kolmykov D. V., Voskoboinikov D. V. Tsianirovanie legirovannykh naplavok v karbamido-natrievoi vanne pri vosstanovlenii detalei mashin [Cyanidation of alloyed surfacings in a carbamide-sodium bath during the restoration of machine parts]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2019, no. 1 (22), pp. 86–92.
11. Burdanosov I. D., Kondrashov S. G., Chentsova E. V. [The study of the electrodeposition of the iron-molybdenum coating in a citrate-glycinate solution]. *Khimicheskie problemy sovremenosti 2022. Sbornik materialov VI Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchennykh* [Chemical problems of our time 2022. Collection of materials of the VI International scientific conference of students, graduate students and young scientists]; ed. by A. V. Belyi. Donetsk, Donetsk St. Univ. Publ., 2022, pp. 216–218.

12. Kulemina A. A., Kovenskii I. M. *Primenenie elektroliticheskikh nikel'-molibdenovykh pokrytii dlya zashchity detalei neftepromyslovogo oborudovaniya* [Application of electrolytic nickel-molybdenum coatings to protect parts of oilfield equipment]. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G. I. Nosova = Bulletin of the Magnitogorsk State Technical University G. I. Nosov*, 2021, vol. 19, no. 1, pp. 35–41.

13. Danilchuk V. V., Shulman A. I., Gotelyak A. V., Yushchenko S. P., Kovalenko K. V., Dikusar A. I. *Elektroosazhdenie Fe-W-pokrytii iz tsitratnoi vanny s ispol'zovaniem razdelennykh anodnogo i katodnogo prostranstv* [Electrodeposition of Fe-W coatings from a citrate bath using separated anode and cathode spaces]. *Zhurnal prikladnoi khimii = Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, no. 3, pp. 372–377.

14. Pereygin Yu. P. *Zavisimost' pH prielektrodnogo prostranstva ot parametrov elektroliza* [Dependence of the pH near the electrode space on the parameters of electrolysis]. *Vestnik Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Penza State University*, 2022, no. 1 (37), pp. 78–82.

15. Fomichev V. T., Savchenko A. V., Gubarevich G. P. *Vliyanie form toka na obrazovanie gal'vanicheskikh pokrytii splavami kobal't-molibden i kobal't-vol'fram* [Influence of current forms on the formation of galvanic coatings with cobalt-molybdenum and cobalt-tungsten alloys]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Volgograd State Technical University*, 2022, no. 2 (261), pp. 90–95.

16. Sernikova O. S., Konchin V. A. [The use of alternating current in the electrodeposition of iron]. *Sovremennye problemy i napravleniya razvitiya metallovedeniya i termicheskoi obrabotki metallov i splavov. Sbornik nauchnykh statei 3-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi pamyati akademika A. A. Baikova* [Modern problems and trends in the development of metallurgy and heat treatment of metals and alloys. Collection of scientific articles of the 3rd International Scientific and Practical Conference dedicated to the memory of Academician A. A. Baikov]; ed. by E. V. Ageev. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2022, pp. 150–153.

17. Glebov M. V., Vanteev A. N., Naumov L. V. [Influence of non-stationary modes of electrolysis on the rate of electrodeposition and properties of the copper-tin alloy]. *Tekhnika i tekhnologiya sovremennykh proizvodstv. Sbornik statei II Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Technique and technology of modern production. Collection of articles of the II All-Russian scientific-practical conference with international participation]. Penza, Penza St. Agrarian Univ. Publ., 2021, pp. 12–15.

18. Surimbayev B., Bolotova L., Baikonurova A., Shalgymbayev S. *Acetic acid application as an activating reagent in the intensive cyanidation of gravity concentrates* [Acetic acid application as an activating reagent in the intensive cyanidation of gravity concentrates]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Integrated use of Mineral Raw Materials*, 2019, no. 1 (308), pp. 83–88.

19. Tissen E. A. *Rost effektivnosti pokazatelei intensivnogo tsianirovaniya* [Growth of efficiency indicators of intensive cyanidation]. *Colloquium-Journal*, 2019, no. 16 (40), pt. 2, pp. 96–98.

20. Kushkhov Kh. B., Karatsukova R. Kh., Ligidova M. N., Khotov A. A., Ali Zh. Z., Zhani-kaeva Z. A., Marzhokhova M. Kh. *Elektroosazhdenie submikro- i mikrodispersnykh poroshkov karbida molibdena iz karbonatno-molibdatnykh rasplavov* [Electrodeposition of submicro- and microdispersed powders of molybdenum carbide from carbonate-molybdate melts]. *Rasplavy = Melts*, 2021, no. 2, pp. 207–220.

21. Soboleva E. S., Koshel S. G., Lebedeva N. V., Khlebnikova T. D. *Vliyanie soedinenii molibdena na elektroosazhdenie i na svoistva nikel'evykh pokrytii iz kislogo sul'fatnogo elektrolita* [Influence of molybdenum compounds on electrodeposition and properties of nickel coatings from

acid sulfate electrolyte]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*, 2021, vol. 28, no. 1, pp. 79–82.

22. Fomichev V. T., Savchenko A. V., Gubarevich G. P. Issledovanie osadkov splava kopal't – molibden, poluchennykh pri razlichnykh elektricheskikh rezhimakh [Investigation of deposits of the alloy cobalt - molybdenum, obtained under various electrical conditions]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Volgograd State Technical University*, 2020, no. 6 (241), pp. 83–85.

23. Bogush N. V., Khmyl A. A., Kushner L. K., Dezhkunov N. V. Sostav, struktura i funktsional'nye svoystva kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytii srebro-vol'fram, sformirovannykh pri vozdeistvii ul'trazvuka [Composition, structure and functional properties of silver-tungsten composite electrochemical coatings formed under the action of ultrasound]. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki = Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics*, 2021, vol. 19, no. 6, pp. 23–31.

Информация об авторах / Information about the Authors

Серебровский Владимир Исаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Vladimir I. Serebrovsky, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Electrical Engineering and Electric Power Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: svi.doc@yandex.ru

Калуцкий Евгений Сергеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kalutsky1990@mail.ru

Evgeny S. Kalutsky, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Electrical Engineering and Electric Power Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: kalutsky1990@mail.ru

Серникова Ольга Сергеевна, аспирант кафедры электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: olga.sernikova@mail.ru

Olga S. Sernikova, Post-Graduate Student of the Department of Electrical Engineering and Electric Power Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: olga.sernikova@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-73-86>



Влияние режимов лазерной обработки на изменение структуры и механических свойств поверхностного слоя деталей из стали марки 30ХГСА

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

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

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

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Целью работы являлось изучение влияния режимов лазерной обработки (резка, очистка, шлифование) на изменение структуры и механических свойств поверхностного слоя деталей, изготовленных из стали марки 30ХГСА, полученной различными методами.

Методы исследования. В качестве объекта исследования была выбрана конструкционная среднелегированная сталь марки 30ХГСА в литом (пруток Ø8 мм) и горячекатаном (лист толщиной 6 мм) состояниях. Для исследования влияния лазерной очистки на изменение структуры и механических свойств деталей машин с использованием лазерной резки были изготовлены специальные образцы.

Результаты. Установлено, что лазерная очистка горячекатаной стали марки 30ХГСА без предварительной обработки поверхности (в частности, механического шлифования) приводит к образованию микротрещин. Выявлены закономерности изменения структуры зоны газолазерного термического воздействия после лазерной очистки. Показано, что лазерная очистка поверхности приводит к образованию более плотной структуры и увеличению микротвердости, которое происходит за счет диффузии углерода к поверхностным слоям детали. Установлено, что характер изменения микротвердости у всех исследованных образцов стали 30ХГСА в литом и горячекатаном состояниях одинаков: наибольшие значения достигаются около поверхности газолазерной обработки и составляют, например, для литой стали 250–320 HV, что в 1,3–1,6 раза больше исходной микротвердости (194 HV), а для горячекатаной стали 247–273 HV, что в 1,5–1,6 раза больше исходной микротвердости (168 HV). Таким образом, на поверхности детали после газолазерной обработки (лазерная очистка и лазерная шлифовка) формируется упрочненный слой, обладающий повышенной износостойкостью.

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

Ключевые слова: лазерная резка; лазерная очистка; зона газолазерного термического воздействия; микротвердость.

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

Для цитирования: Влияние режимов лазерной обработки на изменение структуры и механических свойств поверхностного слоя деталей из стали марки 30ХГСА / И. В. Минаев, С. Н. Кутепов, Д. С. Клементьев, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 73–86. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-73-86>

Поступила в редакцию 15.12.2022

Подписана в печать 20.01.2023

Опубликована 27.02.2023

© Минаев И. В., Кутепов С. Н., Клементьев Д. С., Агеев Е. В., 2023

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(1): 73–86

The Effect of Laser Processing Modes on the Change in the Structure and Mechanical Properties of the Surface Layer of Parts Made of 30XGSA Steel

Igor V. Minaev¹, Sergey N. Kutepov², Denis S. Klementyev², Evgeny V. Ageev³✉

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

² Tula State Pedagogical University named after L. N. Tolstoy
125 Lenin Ave., Tula 30026, Russian Federation

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

The purpose of the work was to study the influence of laser processing modes (cutting, cleaning, grinding) on the change in the structure and mechanical properties of the surface layer of parts made of 30XGSA steel obtained by various methods.

Methods of research. As an object of study, we chose medium-alloyed structural steel grade 30KhGSA in cast (rod Ø8 mm) and hot-rolled (sheet 6 mm thick) states. To study the effect of laser cleaning on the change in the structure and mechanical properties of machine parts using laser cutting, special samples were made.

Results. It has been established that laser cleaning of hot-rolled steel grade 30KhGSA without preliminary surface treatment (in particular, mechanical grinding) leads to the formation of microcracks. Regularities of changes in the structure of the gas-laser thermal impact zone after laser cleaning are revealed. It is shown that laser surface cleaning leads to the formation of a denser structure and an increase in microhardness, which occurs due to the diffusion of carbon to the surface layers of the part. It has been established that the nature of the change in microhardness for all studied samples of 30KhGSA steel in the cast and hot-rolled states is the same: the highest values are achieved near the surface of gas-laser treatment and are, for example, for cast steel 250-320 HV, which is 1,3-1,6 times greater than the initial microhardness (194 HV), and for hot-rolled steel 247-273 HV, which is 1,5-1,6 times greater than the initial microhardness (168 HV). Thus, a hardened layer with increased wear resistance is formed on the surface of the part after gas-laser processing (laser cleaning and laser polishing).

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

Keywords: laser cutting; laser cleaning; gas-laser thermal impact zone; microhardness.

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

For citation: Minaev I. V., Kutepov S. N., Klementyev D. S., Ageev E. V. The Effect of Laser Processing Modes on the Change in the Structure and Mechanical Properties of the Surface Layer of Parts Made of 30KHGSA Steel. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 73–86. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-73-86>

Received 15.12.2022

Accepted 20.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Лазер и лазерные технологии являются перспективными методами получения и обработки изделий различного назначения, в связи с чем они нашли широкое применение во многих отраслях промышленности [1]. Одним из основных

результатов воздействия лазерного излучения является изменение температурного поля обрабатываемого вещества. Характер нагрева, определяющийся скоростями изменения температуры, температурных градиентов, временем достижения температур структурных и фазовых переходов и

другими параметрами процесса, оказываются различным в зависимости от свойств обрабатываемого материала и условий обработки [2].

В условиях производства очень важным фактором является возможность быстрого перехода с обработки одного вида деталей на другой или перехода с одного рабочего места на другое. Лазерный пучок в сочетании с современными средствами компьютерного управления позволяет реализовать эти возможности. Перевод лазерной обработки материалов с одного рабочего места на другое или с одного технологического процесса на другой может составлять несколько секунд, в этом проявляется гибкость лазерного пучка как технологического инструмента. Особенно ярко это свойство лазерного пучка проявляется при использовании его со световолоконными системами [3].

К числу перспективных технологических процессов лазерной обработки материалов следует отнести лазерную очистку и лазерное шлифование [4–20]. Однако в настоящее время имеется незначительное число работ, посвященных исследованию изменений структуры и свойств деталей машин после такой обработки.

Целью работы являлось изучение влияния режимов лазерной обработки (резка, очистка, шлифование) на изменение структуры и механических свойств поверхностного слоя деталей, изготовленных из стали марки 30ХГСА, полученной различными методами.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования была выбрана конструкционная среднеуглеродистая сталь марки 30ХГСА в литом (пруток Ø8 мм) и горячекатаном (лист толщиной 6 мм) состояниях. Для исследования влияния лазерной очистки на изменение структуры и механических свойств деталей машин с использованием лазер-

ной резки были изготовлены специальные образцы (рис. 1 и 2).

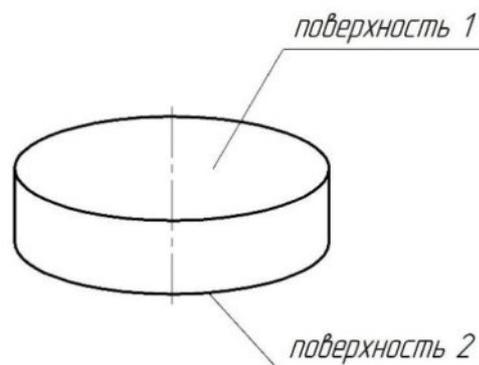


Рис. 1. Образец круглой заготовки для исследования: 1 – поверхность после лазерной очистки; 2 – исходная поверхность/поверхность после механического шлифования

Fig. 1. A sample of a round blank for research: 1 – surface after laser cleaning; 2 – initial surface/surface after mechanical grinding

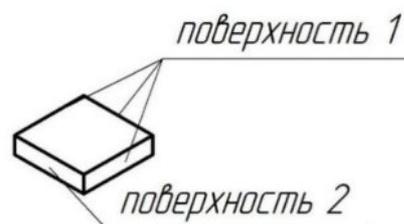


Рис. 2. Образец квадратной заготовки для исследования: 1 – поверхность после лазерной резки; 2 – поверхность после лазерной резки и лазерной очистки

Fig. 2. A sample of a square blank for the study: 1 – surface after laser cutting; 2 – surface after laser cutting and laser cleaning

Микроструктуру образцов в исходном состоянии и после лазерной обработки (в поперечном сечении образца и в основной плоскости шлифа) анализировали до и после травления 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты на оптическом микроскопе «Альтами МЕТ-1С» и электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6390 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром BRUKER

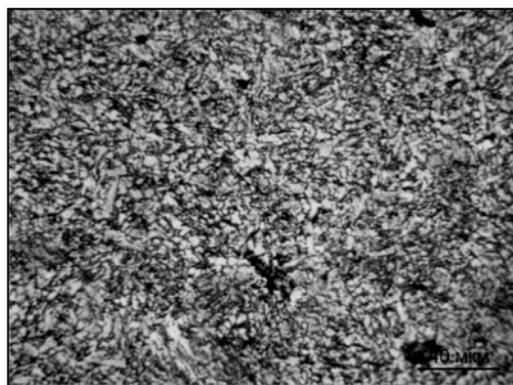
QUANTEX QX1. Микротвердость по Виккерсу определяли на поверхностях 1 и 2 образцов (см. рис. 1 и 2) до и после обработки, а также в зоне газолазерного термического воздействия в соответствии с ГОСТ 2999-75 с помощью твердомера KBW1-V при нагрузке 0,5 Н и выдержке под нагрузкой в течение 15 с.

Результаты и их обсуждение

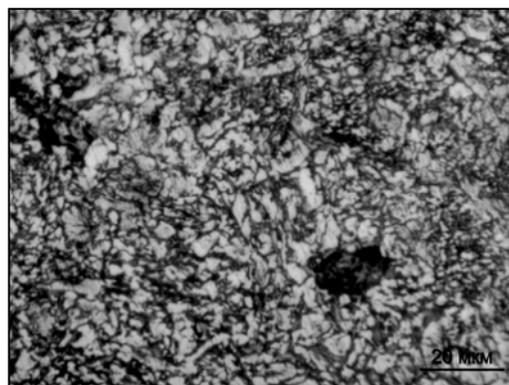
Микроструктурный анализ стали марки 30ХГСА в литом состоянии показал, что на плоскости шлифа трещин, несплошностей, крупных посторонних включений не обнаружено. В то же время в нетравленном состоянии на плоскости

шлифа наблюдаются неметаллические включения сульфидного характера размером менее 1,4 мкм. Полуколичественный химический анализ, проведенный с использованием РЭМ, определил эти включения как включения комплексного состава, масс. %: Mn ~ 3,0, Al ~ 36,8%, Fe ~ 36,5, Ca ~ 1,7; Mg ~ 7,4; S ~ 14,5.

Распределение структурных составляющих равномерное по сечению образца. Микроструктура представляет собой сорбит + отдельные участки перлита пластинчатого + карбиды железа (Fe_2C , FeC , карбонитриды $Fe_{2,5}N_2C$, $Fe_2N_{1,5}C$) (рис. 3–4). Микротвердость исследуемой стали составляет 294 HV.



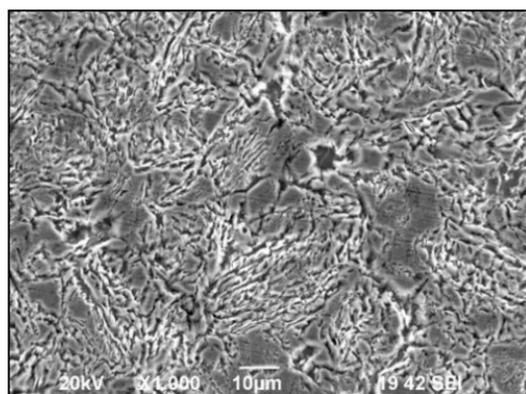
а)



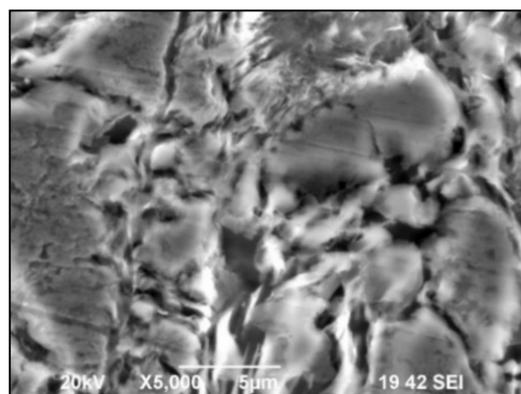
б)

Рис. 3. Сталь 30ХГСА (литьевая заготовка), структура, травл.: а – $\times 500$; б – $\times 1000$

Fig. 3. Steel 30KhGSA (cast billet), structure, etched: а – $\times 500$; б – $\times 1000$



а)



б)

Рис. 4. Сталь 30ХГСА (литьевая заготовка), структура, травл. (РЭМ): а – $\times 1000$; б – $\times 5000$

Fig. 4. Steel 30KhGSA (cast billet), structure, etching. (SEM): а – $\times 1000$; б – $\times 5000$

Далее исследовали образец 1 (см. рис. 1) литой стали после лазерной очистки (поверхность 1) и механического шлифования (поверхность 2). Поверхность 1 была модифицирована лазерным излучением по следующему режиму –

один проход х-у (мощность 20 Вт, частота 20 кГц, скорость очистки 50 мм/мин).

На рисунке 5 представлены микро-структуры поверхностей после обработки лазером и механического шлифования. Микротвердость обработанных поверхностей одинакова и составляет 193HV.

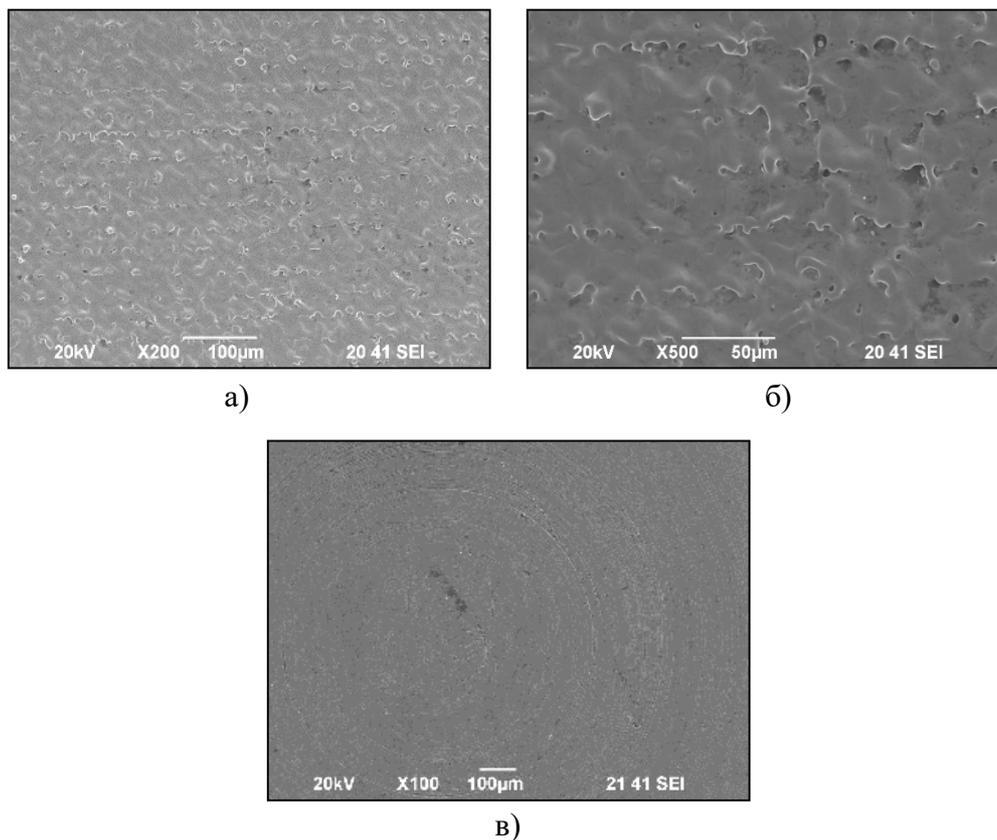


Рис. 5. Сталь 30ХГСА (литьевая заготовка), структура, травл. (РЭМ):

а – поверхность 1, $\times 200$; б – поверхность 1, $\times 500$; в – поверхность 2, $\times 100$

Fig. 5. Steel 30KhGSA (cast blank), structure, etching. (SEM): а – surface 1, $\times 200$; б – surface 1, $\times 500$; в – surface 2, $\times 100$

Анализ микро-структуры образца со стороны лазерной очистки в нетравленном состоянии не позволил выявить наличия трещин, пористости, крупных неметаллических посторонних включений, однако при этом были обнаружены единичные точечные включения оксидного характера, соответствующие баллу 1А ГОСТ 1778-70 «Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений».

Микро-структурный анализ поверхности 1 после травления позволил выявить бесструктурную зону (рис. 6) шириной 3,6 мкм – зону газолазерного термического воздействия (ЗГЛТВ). Микротвердость данной зоны составляет 250–320 HV. Полуколичественный химический анализ ЗГЛТВ выявил более высокое содержание углерода, чем на основной поверхности (2,76% С против 0,54% С).

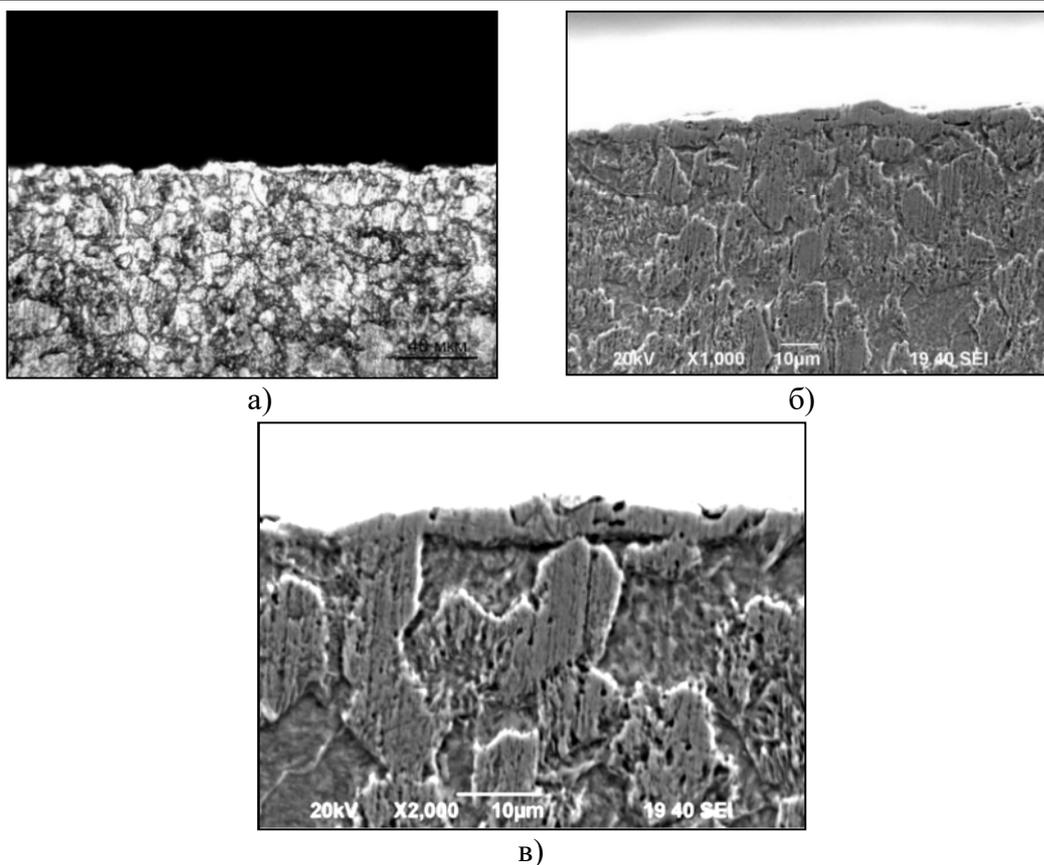


Рис. 6. Сталь 30ХГСА (литьевая заготовка), бесструктурная зона, травл.: а – $\times 500$; б – $\times 1000$ (РЭМ); в – $\times 2000$ (РЭМ)

Fig. 6. Steel 30KhGSA (cast billet), structureless zone, etched: а – $\times 500$; б – $\times 1000$ (SEM); в – $\times 2000$ (SEM)

Микроструктура на основной плоскости шлифа представлена следующими структурными составляющими: феррит + перлит пластинчатый + карбиды (рис. 7). Карбиды представляют собой равноосные включения цементита размером до 1 мкм, расположенные равномерно в объеме зерен и их стыках. Структура на основной части образца после лазерной обработки одной поверхности и образца в исходном состоянии (механическое шлифование) идентичная.

Далее для сравнения исследовали образцы (см. рис. 1), вырезанные лазерной резкой из листовой горячекатаной стали толщиной 6 мм. Фотографии микроструктур образцов в исходном (горячекатаном) состоянии представлены на рисунке 8. На плоскости в исходном состоянии трещин не обнаружено.

Поверхность 2 (см. рис. 1) образцов была модифицирована лазерным излучением по следующим режимам:

– образец 2 – лазерная очистка в один проход х-у (мощность 20 Вт, частота 20 кГц, скорость очистки 50 мм/мин);

– образец 3 – механическое шлифование; лазерная очистка в один проход х-у (мощность 30 Вт, частота 20 кГц, скорость очистки 50 мм/мин); лазерная шлифовка в один проход (х-у, мощность 15 Вт, частота 20 кГц, скорость шлифовки 50 мм/мин);

– образец 4 – лазерная очистка в один проход х-у (мощность 30 Вт, частота 20 кГц, скорость очистки 50 мм/мин); лазерная шлифовка в один проход х-у (мощность 15 Вт, частота 20 кГц, скорость шлифовки 50 мм/мин).

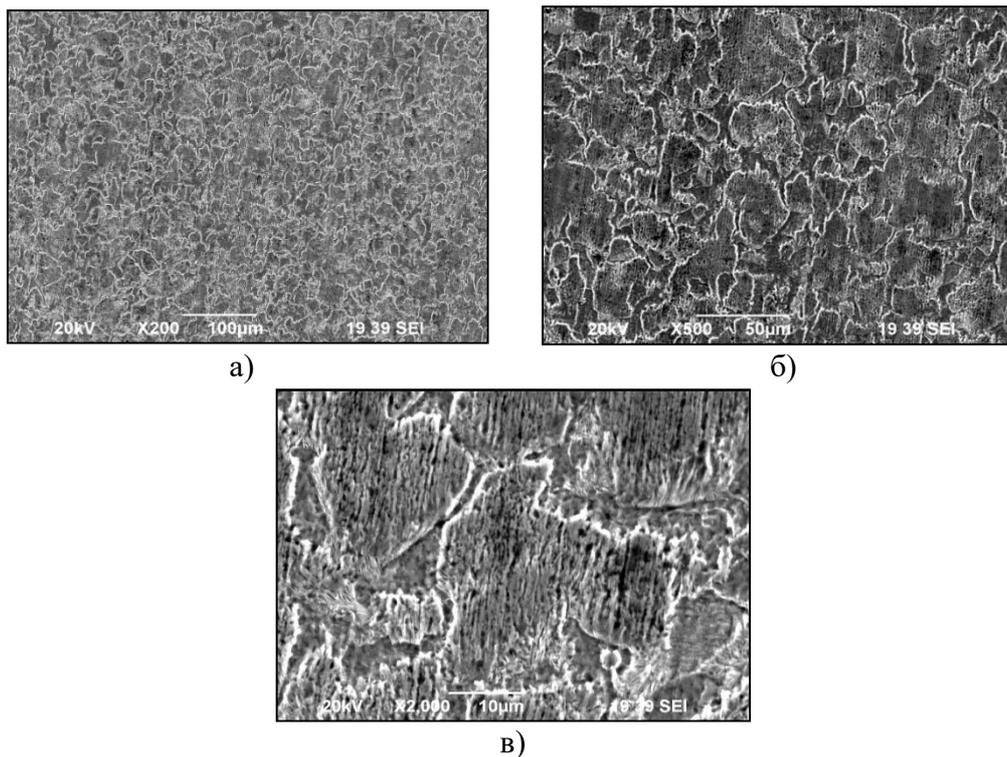


Рис. 7. Сталь 30ХГСА (литьевая заготовка), структура основного металла, травл.: а – $\times 200$; б – $\times 500$ (РЭМ); в – $\times 2000$ (РЭМ)

Fig. 7. Steel 30KhGSA (cast billet), base metal structure, etched: а – $\times 200$; б – $\times 500$ (SEM); в – $\times 2000$ (SEM)

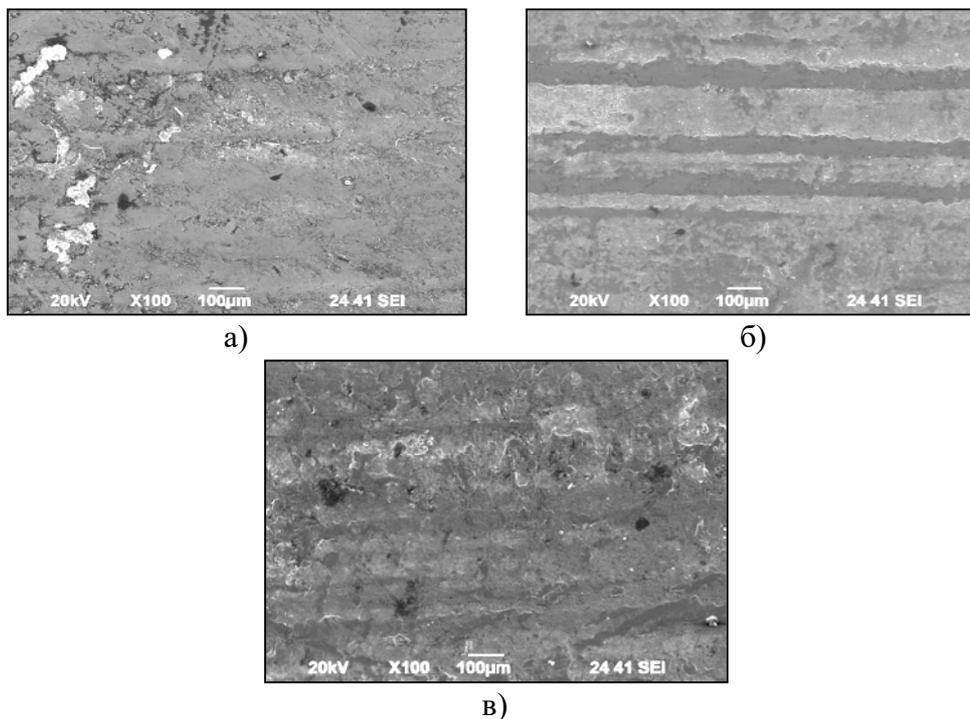


Рис. 8. Сталь 30ХГСА (горячекатаная заготовка), плоскость в исходном состоянии (РЭМ), травл., $\times 100$: а – образец 2; б – образец 3; в – образец 4

Fig. 8. Steel 30KhGSA (hot-rolled billet), plane in the initial state (SEM) etched, $\times 100$: а – sample 2; б – sample 3; в – sample 4

Микротвердость образцов в исходном состоянии и после лазерной обработки поверхности составляет 168 HV.

На поверхности образцов 2 и 4 после лазерной обработки поверхности наблюдали сетку микротрещин (рис. 9, а и в). На поверхности образца 3, подвергнутому предварительной механической обработке шлифованием, сетка микротрещин отсутствует (рис. 9, б). Так как контакт лазерного излучения с обрабатываемой поверхностью является весьма локальным и процессы нагрева-охлаждения происходят достаточно интенсивно, в результате образуются термические напряжения, ко-

торые в сочетании с уже присутствующими растягивающими напряжениями после прокатки приводят к зарождению и развитию трещин. Применение же в качестве подготовительной операции шлифования способствует снятию внутренних растягивающих напряжений и, как следствие, получению более равновесной структуры.

Также на поверхности образцов 2 и 3 (рис. 9, а и б) после лазерной обработки наблюдали кольцеобразную структуру, практически не имеющую пустот, что свидетельствует об уплотнении структурных составляющих.

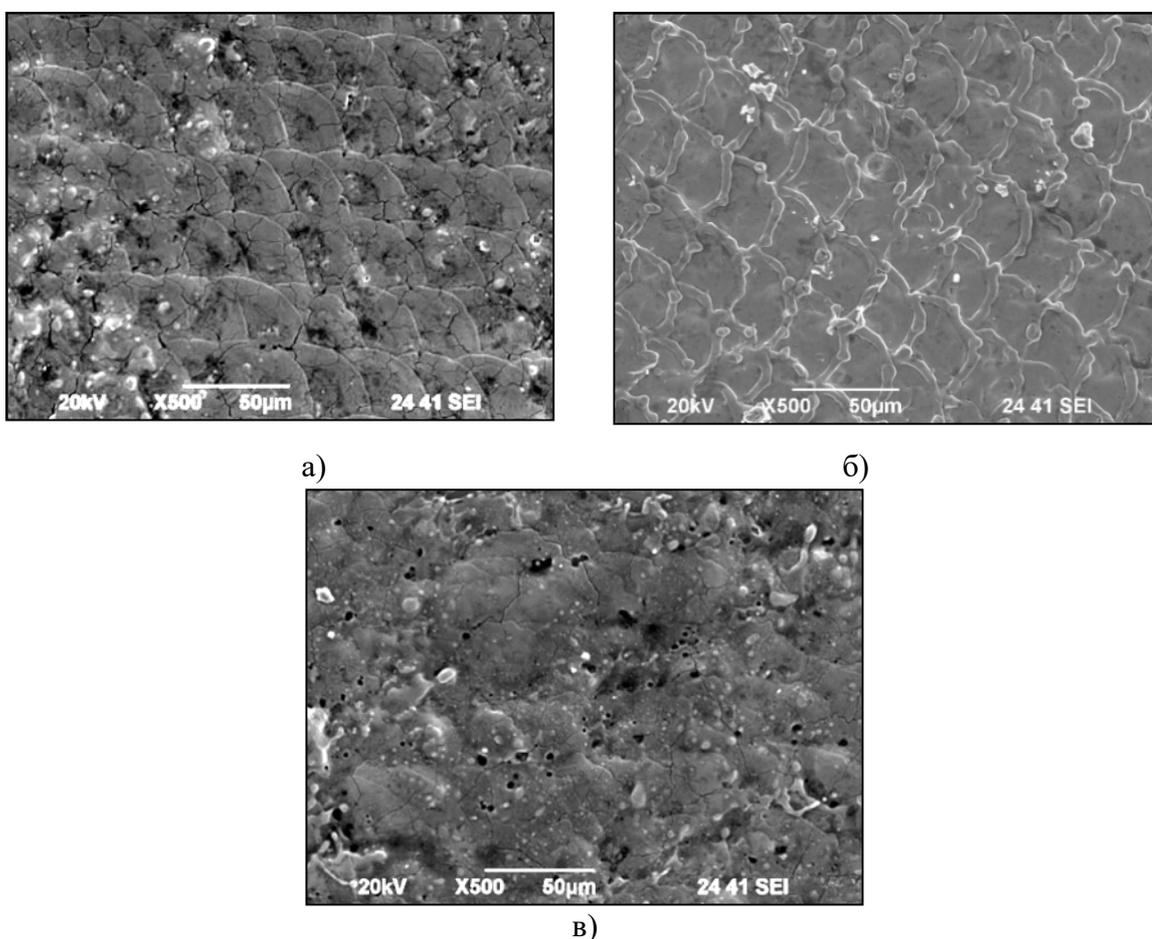


Рис. 9. Сталь 30ХГСА (горячекатаная заготовка) после обработки лазером (РЭМ) травл., $\times 500$: а – образец 2; б – образец 3; в – образец 4

Fig. 9. Steel 30KhGSA (hot-rolled billet) after laser treatment (SEM) etched, $\times 500$: а – sample 2; б – sample № 3; в – sample 4

У всех исследованных образцов после лазерной обработки выявлена зона с измененной структурой – ЗГЛТВ, имеющая различную ширину, микротвердость и число слоев.

Микроструктура ЗГЛТВ образца 2 состоит из двух частей:

– первый слой – слаботравящаяся зона толщиной ~ 60 мкм с микротвердостью 225–230 HV – сорбитообразный перлит + карбиды. Карбиды представляют собой неравноосные и равноосные включения цементита размером до 5 мкм, расположенные как отдельно, так и образуя однослойные цепочки;

– второй слой (у поверхности) толщиной 20 мкм – мелкодисперсная структура игольчатого строения с микротвердостью 290 HV – бейнит + карбиды. В данном слое обнаружено множество микротрещин.

Ширина ЗГЛТВ образца 3 составляет 40 мкм. Микроструктура ЗГЛТВ – сорбитообразный перлит + отдельные участки перлита пластинчатого + карбиды. Микротвердость данной зоны составляет 205–210 HV. Карбиды представляют точечную или мелкоглобулярную сыпь из цементитных частиц, имеющих тенденцию к образованию однослойных цепочек.

Микроструктура ЗГЛТВ образца 4 состоит из двух частей:

– первый слой – слаботравящаяся зона толщиной ~ 25 мкм с микротвердостью 200–205 HV – перлит сорбитообразный + перлит пластинчатый + карбиды. Карбиды представляют собой неравноосные и равноосные точечные равномерно распределенные включения цементита размером до 4 мкм, расположенные как отдельно, так и образуя однослойные цепочки;

– второй слой (у поверхности) толщиной 20–25 мкм – мелкодисперсная струк-

тура игольчатого строения с микротвердостью 247–273 HV – бейнит + карбиды. В данном слое обнаружено множество микротрещин.

Микроструктура на основной плоскости шлифа на образцах 2–4 представляет собой феррит + перлит пластинчатый + карбиды. На основной плоскости шлифа наблюдается ферритно-перлитная полосчатость, представляющая собой неравномерное чередование ферритных и перлитных полос, состоящих из равноосных и деформированных зерен.

Далее исследовали образец 5 (см. рис. 2), полученный лазерной резкой из листовой горячекатаной стали толщиной 6 мм. Одна из сторон данного образца после лазерной резки подверглась лазерной обработке по следующему режиму: лазерная очистка в один проход х-у (мощность 30 Вт, частота 20 кГц, скорость очистки 50 мм/мин), лазерная шлифовка в один проход х-у (мощность 15 Вт, частота 20 кГц, скорость шлифовки 50 мм/мин).

Фотографии микроструктур после лазерной резки и лазерной очистки представлены на рисунке 10. На плоскостях после лазерной резки обнаружены продольные разветвленные трещины длиной до 100 мкм (рис. 10, а). На поверхности 2 после лазерной очистки трещин не обнаружено (рис. 10, б). По нашему мнению, повторная обработка лазером способствует релаксации локальных внутренних напряжений, оказывая на металл эффект, аналогичный термической обработке – отпуску, в результате чего происходит заживление имеющихся зародышевых микротрещин. В то же время повторная обработка лазером способствует формированию уплотненной кольцеобразной структуры, практически не имеющей пустот, аналогичной полученной ранее (см. рис. 9, а и б).

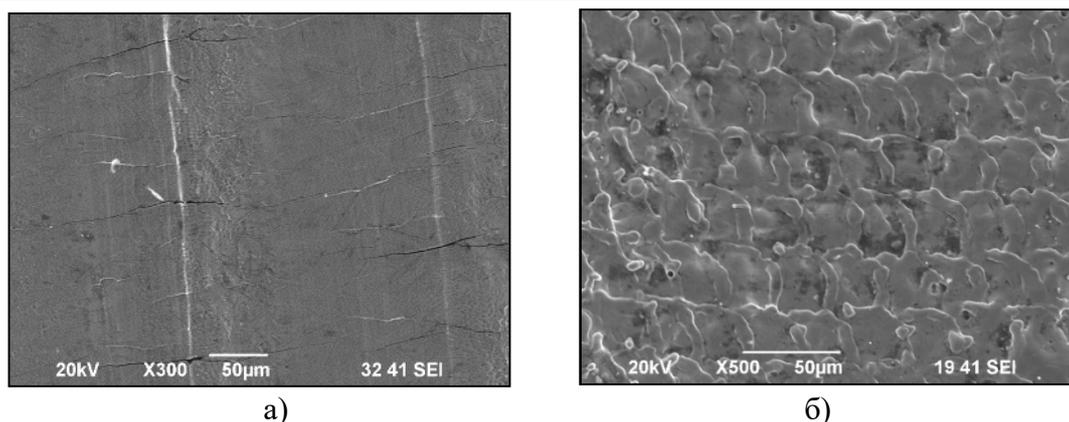


Рис. 10. Сталь 30ХГСА (горячекатаная заготовка), структура, травл. (РЭМ):

а – плоскость после лазерной резки, $\times 300$; б – плоскость после лазерной очистки, $\times 500$

Fig. 10. Steel 30HGSA (hot-rolled billet), structure, etching. (SEM):

а – plane after laser cutting, $\times 300$; б – plane after laser cleaning, $\times 500$

Также на поверхности 2 после лазерной очистки (см. рис. 2) наблюдали ЗГЛТВ с измененной структурой шириной 110–130 мкм. Микроструктура ЗГЛТВ представляет собой троостомартенсит + карбиды. Микротвердость данной зоны 326–412 HV. У поверхности 1 (см. рис. 2) после лазерной резки выявлены практически идентичные зоны с измененной структурой шириной 110–140 мкм. Микроструктура ЗГЛТВ сорбит + троостит + карбиды, микротвердость 314–395 HV. Микроструктура на основной плоскости шлифа представляет собой феррит + зернистый перлит + пластинчатый перлит + карбиды.

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

Выводы

1. Установлено, что лазерная очистка горячекатаной стали марки 30ХГСА без предварительной обработки поверхности (в частности, механического шлифования) приводит к образованию микротрещин. Показано, что для стали марки 30ХГСА, полученной методом непрерывной раз-

ливки после лазерной обработки (поверхность 1) и механического шлифования (поверхность 2) трещин не обнаружено.

2. Выявлены закономерности изменения структуры зоны газолазерного термического воздействия после лазерной очистки. Показано, что лазерная очистка поверхности приводит к образованию более плотной структуры и увеличению микротвердости, которое происходит за счет диффузии углерода к поверхностным слоям детали.

3. После лазерной резки горячекатаной стали марки 30ХГСА в зоне газолазерного термического воздействия обнаружены микротрещины длиной до 100 мкм. Выявлено, что применение лазерной очистки и лазерной шлифовки в качестве поверхностной упрочняющей обработки способствует залечиванию указанных микротрещин за счет релаксации локальных внутренних напряжений.

4. Установлено, что характер изменения микротвердости у всех исследованных образцов стали 30ХГСА в литом и горячекатаном состояниях одинаков: наибольшие значения достигаются около поверхности газолазерной обработки и составляют, например, для литой стали 250–

320 HV, что в 1,3–1,6 раза больше исходной микротвердости (194 HV), а для горячекатаной стали 247–273 HV, что в 1,5–1,6 раза больше исходной микротвердости (168 HV). Таким образом, на поверхности

детали после газолазерной обработки (лазерная очистка и лазерная шлифовка) формируется упрочненный слой, обладающий повышенной износостойкостью.

Список литературы

1. Упрочнение деталей лучом лазера / В. С. Коваленко, Л. Ф. Головкин, Г. В. Меркулов, А. И. Стрижак; под общ. ред. В. С. Коваленко. Киев: Техника, 1981. 131 с.
2. Верещагин М. Н., Целуева С. Н., Целуев М. Ю. Модифицирование поверхностных слоев металлических деталей импульсной лазерной обработкой // *Литье и металлургия*. 2020. № 1. С. 99–109.
3. Лазерная очистка в машиностроении и приборостроении / В. П. Вейко, В. Н. Смирнов, А. М. Чирков, Е. А. Шахно. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 103 с.
4. Лазерная очистка поверхностей металлов: физические процессы и применение / В. П. Вейко, Т. Ю. Мутич, В. Н. Смирнов, Е. А. Шахно, С. А. Батище // *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. 2008. Т. 51, № 4. С. 30–36.
5. Влияние параметров лазерной резки на качество поверхности реза стальных листов / И. В. Минаев, Н. Н. Сергеев, И. В. Тихонова, А. Е. Гвоздев, Д. М. Хонелидзе, И. В. Голышев // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2014. Вып. 3. С. 50–58.
6. Многопараметрическая оптимизация параметров лазерной резки стальных листов / А. Е. Гвоздев, И. В. Голышев, И. В. Минаев, А. Н. Сергеев, Н. Н. Сергеев, И. В. Тихонова, Д. М. Хонелидзе, А. Г. Колмаков // *Материаловедение*. 2015. № 2. С. 31–36.
7. Распределение температур и структура в зоне термического влияния для стальных листов после лазерной резки / А. Е. Гвоздев, Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, А. Г. Колмаков, И. В. Тихонова, А. Н. Сергеев, Д. А. Провоторов, Д. М. Хонелидзе, Д. В. Малий, И. В. Голышев // *Материаловедение*. 2016. № 9. С. 3–7.
8. Влияние содержания углерода и параметров лазерной резки на строение и протяженность зоны термического влияния стальных листов / Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, А. Е. Гвоздев, А. Е. Чеглов, И. В. Тихонова, О. М. Губанов, И. А. Цыганов, Е. С. Алявдина, А. Д. Бреки // *Сталь*. 2018. № 5. С. 21–26.
9. Методология выбора режимов лазерной резки листов из конструкционных сталей для обеспечения требуемого комплекса показателей качества поверхности / Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Е. Гвоздев, А. Г. Колмаков, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, Д. В. Малий // *Материаловедение*. 2019. № 10. С. 25–32.
10. Формирование поверхности реза и поверхностное упрочнение при лазерной резке звездочек цепных передач из сталей СТ3 и 30ХГСА / И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Е. Гвоздев, А. Г. Колмаков, Е. А. Архипова // *Деформация и разрушение материалов*. 2020. № 9. С. 16–21.
11. Особенности строения зоны газолазерного термического влияния конструкционных легированных сталей марок 09Г2С и 20Х13 / И. В. Минаев, А. Е. Гвоздев, С. Н. Кутепов, Д. С. Клементьев, А. А. Калинин // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2022. Вып. 10. С. 499–506.
12. Суслов А. Г. Качество поверхностного слоя деталей машин. М.: Машиностроение, 2000. 320 с.

13. Леонтьев П. А., Чеканова Н. Г., Хан М. Г. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1986. 142 с.
14. Криштал М. А., Жуков А. А., Кокора А. Н. Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера. М.: Metallurgy, 1973. 192 с.
15. Взаимодействие лазерного излучения с веществом, силовая оптика / В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков, Е. Б. Яковлев. М.: Физматлит, 2008. 312 с.
16. Ведерникова И. И., Полетаев В. А. Упрочнение рабочих поверхностей деталей машин лазерным модифицированием // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2008. Вып. 3. С. 1–3.
17. Корнеев В. В., Косырев Ф. К., Морящев С. Ф. О некоторых зависимостях термообработки лазером // Физика и химия обработки материалов. 1980. № 36. С. 32–33.
18. Спиридонов Н. В., Кобяков О. С., Куприянов И. Л. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин. Минск: Вышэйшая школа, 1988. 155 с.
19. Крапошин В. С., Шахлевич К. П., Вяземский М. Г. Влияние лазерного нагрева на количество остаточного аустенита в сталях и чугунах // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallorv. 1989. № 10. С. 21–23.
20. Войтович О. Н., Соколов И. О. Исследование влияния параметров лазерной термообработки на свойства упрочненных поверхностных слоев // Вестник Белорусско-Российского университета. 2013. № 2 (39). С. 6–14.

Reference

1. Kovalenko V. S., Golovko L. F., Merkulov G. V., Strizhak A. I. Uprochnenie detalei luchom lazera [Hardening of parts with a laser beam]; ed. by V. S. Kovalenko. Kyiv, Tekhnika Publ., 1981. 131 p.
2. Vereshchagin M. N., Tselueva S. N., Tseluev M. Yu. Modifitsirovanie poverkhnostnykh sloev metallicheskikh detalei impul'snoi lazernoi obrabotkoi [Modification of surface layers of metal parts by pulsed laser treatment]. *Lit'e i metallurgiya = Casting and Metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 99–109.
3. Veiko V. P., Smirnov V. N., Chirkov A. M., Shakhno E. A. Lazernaya ochistka v mashinostroenii i priborostroenii [Laser cleaning in mechanical engineering and instrumentation]. St. Petersburg, ITMO Research Institute Publ., 2013. 103 p.
4. Veiko V. P., Mutin T. Y., Smirnov V. N., Shakhno E. A., Batishche S. A. Lazernaya ochistka poverkhnostei metallo: fizicheskie protsessy i primeneniye [Laser cleaning of metal surfaces: physical processes and applications]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Priborostroenie = Proceedings of Higher Educational Institutions. Instrumentation*, 2008, vol. 51, no. 4, pp. 30–36.
5. Minaev I. V., Sergeev N. N., Tikhonova I. V., Gvozdev A. E., Khonelidze D. M., Golyshev I. V. Vliyanie parametrov lazernoi rezki na kachestvo poverkhnosti reza stal'nykh listov [The influence of laser cutting parameters on the quality of the cutting surface of steel sheets]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki = Proceedings Tula State University. Technical Sciences*, 2014, is. 3, pp. 50–58.
6. Gvozdev A. E., Golyshev I. V., Minaev I. V., Sergeev A. N., Sergeev N. N., Tikhonova I. V., Khonelidze D. M., Kolmakov A. G. Mnogoparametricheskaya optimizatsiya parametrov lazernoi rezki stal'nykh listov [Multiparametric optimization of parameters of laser cutting of steel sheets]. *Materialovedeniye = Materials Science*, 2015, no. 2, pp. 31–36.

7. Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Minaev I. V., Kolmakov A. G., Tikhonova I. V., Sergeev A. N., Provotorov D. A., Khonelidze D. M., Maliy D. V., Golyshev I. V. Raspre-delenie temperatur i struktura v zone termicheskogo vliyaniya dlya stal'nykh listov posle lazernoi rezki [Temperature distribution and structure in the zone of thermal influence for steel sheets after laser cutting]. *Materialovedenie = Materials Science*, 2016, no. 9, pp. 3–7.

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

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

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

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

12. Suslov A. G. Kachestvo poverkhnostnogo sloya detalei mashin [The quality of the surface layer of machine parts]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2000. 320 p.

13. Leontiev P. A., Chekanova N. G., Khan M. G. Lazernaya poverkhnostnaya obrabotka metallov i splavov [Laser surface treatment of metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 142 p.

14. Krishtal M. A., Zhukov A. A., Kokora A. N. Struktura i svoistva splavov, obrabotannykh izlucheniem lazera [Structure and properties of alloys treated with laser radiation]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 192 p.

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

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

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

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

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

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

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

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

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

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

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

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-87-101>



Сравнение свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных искровым плазменным спеканием порошков, полученных электродиспергированием отходов сплава ССу3 в воде и керосине

Е. В. Агеев¹ ✉, М. С. Королев¹

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Целью настоящей работы является сравнение состава, структуры и свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных искровым плазменным спеканием порошков, полученных электродиспергированием отходов сплава ССу3 в дистиллированной воде и осветительном керосине.

Методы. Рециклинг исходного сплава ССу-3 производился на экспериментальной установке для электродиспергирования. Процесс диспергирования производился в двух рабочих средах – керосине и воде. В результате получена шихта свинцово-сурьмянистого сплава. Далее полученная шихта сплавлялась в системе SPS 25-10 Thermal Technology. Состав, структуру и свойства полученных сплавов исследовали на современном металлографическом оборудовании.

Результаты. Установлено, что метод искрового плазменного сплавления позволяет из полученной шихты получить сплавы, обладающие отличными от промышленно применяемых свойствами. Отмечено, что поверхность этих сплавов неоднородна, имеет поры и трещины. Рентгеноспектральный анализ сплава, полученного в керосине и в воде дистиллированной, показал, что на поверхности обоих сплавов содержится Pb, O и Sb. Анализ фазового состава показал, что в составе сплава, полученного в керосине осветительном, присутствуют такие фазы, как Pb_2OCO_3 , Pb_2O_3 , Sb_6O_{13} и фаза чистого Pb, в составе сплава, полученного в воде дистиллированной, включает в себя такие фазы, как Sb_2O_4 , Pb_3O_4 и фаза чистого Pb. Анализ пористости полученных сплавов показал, что количество крупных пор выше у сплава, полученного в воде, однако площадь пор ниже, чем у сплава, полученного в керосине. В результате испытаний обоих сплавов на микротвердость можно сделать вывод, что сплав, полученный в воде дистиллированной, обладает более высокой микротвердостью.

Заключение. В работе решена важная научно-практическая проблема, направленная на создание прогрессивной, экологически чистой, малотоннажной и безотходной технологии получения новых свинцово-сурьмянистых порошков, пригодных к промышленному применению, и сплавов на их основе.

Ключевые слова: сплав; электроэрозионное диспергирование; искровое плазменное спекание; пористость; микротвердость; рентгеноспектральный микроанализ; фазовый анализ.

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

Для цитирования: Агеев Е. В., Королев М. С. Сравнение свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных искровым плазменным спеканием порошков, полученных электродиспергированием отходов сплава ССу3 в воде и керосине // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 87–101. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-87-101>.

Поступила в редакцию 18.12.2022

Подписана в печать 20.01.2023

Опубликована 27.02.2022

Comparison of Properties of Lead-Antimony Alloys Made by Spark Plasma Sintering of Powders Obtained by Electrodispersion of Waste of the SSu3 Alloy in Water and Kerosene

Evgeny V. Ageev¹ ✉, Mikhail S. Korolev¹

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

The purpose of this work is to compare the composition, structure and properties of lead-antimony alloys made by spark plasma sintering of powders obtained by electrodispensing waste of the SSu3 alloy in distilled water and lighting kerosene.

Methods. Recycling of the initial SSu-3 alloy was carried out at an experimental facility for electrodispersion. The dispersion process was carried out in two working media - in kerosene and in water. As a result, a charge of a lead-antimony alloy was obtained. Then the resulting charge was fused in the SPS 25-10 Thermal Technology system. The composition, structure and properties of the obtained alloys were studied using modern metallographic equipment.

Results. It has been established that the spark plasma fusion method makes it possible to obtain alloys from the resulting charge that have properties different from those used industrially. It is noted that the surface of these alloys is heterogeneous, has pores and cracks. X-ray spectral analysis of the alloy obtained in kerosene and distilled water showed that Pb, O and Sb are contained on the surface of both alloys. The analysis of the phase composition showed that the composition of the alloy obtained in kerosene lighting contains such phases as Pb_2OCO_3 , Pb_2O_3 , Sb_6O_{13} and the phase of pure Pb, the composition of the alloy obtained in distilled water includes such phases as Sb_2O_4 , Pb_3O_4 and the phase of pure Pb. Porosity analysis of the obtained alloys showed that the number of large pores is higher in the alloy obtained in water, but the pore area is lower than in the alloy obtained in kerosene. As a result of testing both alloys for microhardness, it can be concluded that the alloy obtained in distilled water has a higher microhardness.

Conclusion. The paper solves an important scientific and practical problem aimed at creating a progressive, environmentally friendly, low-tonnage and waste-free technology for producing new lead-antimony powders suitable for industrial use and alloys based on them.

Keywords: alloy; electroerosive dispersion; spark plasma sintering; porosity; microhardness; X-ray spectral microanalysis; phase analysis.

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

For citation: Ageev E. V., Korolev M. S. Comparison of Properties of Lead-Antimony Alloys Made by Spark Plasma Sintering of Powders Obtained by Electrodispersion of Waste of the SSu3 Alloy in Water and Kerosene. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 87–101. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-87-101>

Received 18.12.2022

Accepted 20.01.2023

Published 27.02.2022

Введение

Свинцово-сурьмянистые сплавы марки ССу3 эффективно применяются в химической промышленности, коррозионно-стойкой аппаратуре, а также для производства положительных электродов в кислотных свинцовых аккумуляторах.

Широкое распространение эти сплавы получили благодаря своим уникальным свойствам, их высокой распространенности в земной коре и легкоплавкости исходных материалов. Сплав марки ССу-3 благодаря высокому содержанию в своем составе свинца обладает высокой коррозионной стойкостью, а добавление в

него сурьмы позволяет значительно увеличить твердость, соответственно, и способность к удержанию заданной формы. Помимо этого, как и все свинцово-сурьмянистые сплавы, ССу-3 обладает хорошей электропроводностью, способностью к поглощению рентгеновского излучения, легкоплавкостью.

Анализ эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторов, напрямую затрагивающих проблему эксплуатации свинцово-сурьмянистых сплавов, показал, что основными причинами ограничения их срока службы являются: коррозия решеток положительных токоотводов, рост сопротивления контактного коррозионного слоя, потеря контакта положительной активной массы с токоотводом; рост свинцовой губки между положительными и отрицательными электродами, приводящей к образованию коротких замыканий [1].

Так как количество автомобилей ежегодно увеличивается, а срок службы аккумуляторных батарей составляет от 3 до 6 лет, в мире существует острая проблема утилизации и рециклинга кислотных аккумуляторов. Эта проблема возникла в связи с быстрым накоплением в автотранспортных организациях большого количества исчерпавших ресурс аккумуляторных батарей. Существующие методы рециклинга свинца и его сплавов пирометаллургические, гидрометаллургические и электрохимические имеют ряд недостатков, таких как энергозатратность, многооперационность и низкая экологичность процесса.

Существующая на сегодняшний день проблема дефицита невозобновляемого сырья ведет к повышенному промышленному и научному интересу к поиску новых способов переработки материалов с невысокими энергетическими затратами, экологической чистотой процесса, низкими

потерями исходного материала. Очень перспективным методом получения металлического порошка практически из любого токопроводящего материала, отличающимся относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса, является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД). Полученный порошок может быть использован для повторного применения в аккумуляторной промышленности в виде сплавленных искровым плазменным методом токоотводов. На сегодняшний день отсутствуют исследования по использованию таких токоотводов в аккумуляторных батареях [2].

В зависимости от конструкции токоотвода могут изменяться как электрические характеристики аккумуляторов, так и срок службы аккумуляторных батарей. Правильный выбор конструкции токоотвода позволит оптимизировать токораспределение, получить максимальное значение коэффициента использования активных масс, обеспечить надежное удержание активной массы в электроде на протяжении длительного срока службы. Однако процесс выбора конструкции токоотвода крайне затруднен из-за того, что выполнение одних требований часто противоречит условиям оптимизации других [3].

Известно, что на состав, структуру и свойства заготовки, полученной методом SPS-синтеза, влияет состав исходной шихты, полученной методом ЭЭД.

Целью настоящей работы является сравнение состава, структуры и свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных искровым плазменным спеканием порошков, полученных электродиспергированием отходов сплава ССу3 в дистиллированной воде и осветительном керосине [4–6].

Материалы и методы

С целью получения шихты из исходного сплава ССуЗ использовалась экспериментальная установка для электроэрозионного диспергирования [7]. Процесс диспергирования производился в двух рабочих жидкостях при следующих параметрах установки: $U = 200$ В, $C = 45$ мкФ, $\nu = 25$ Гц, $L = 100$ мм, $t = 300$ мин для дистиллированной воды; $U = 170$ В,

$C = 45$ мкФ, $\nu = 100$ Гц, $L = 100$ мм, $t = 300$ мин для керосина осветительного соответственно. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами произошло разрушение отходов свинцово-сурьмянистого сплава с образованием мелкодисперсных частиц шихты свинцово-сурьмянистого сплава в виде порошка. Схема получения шихты изображена на рисунке 1.

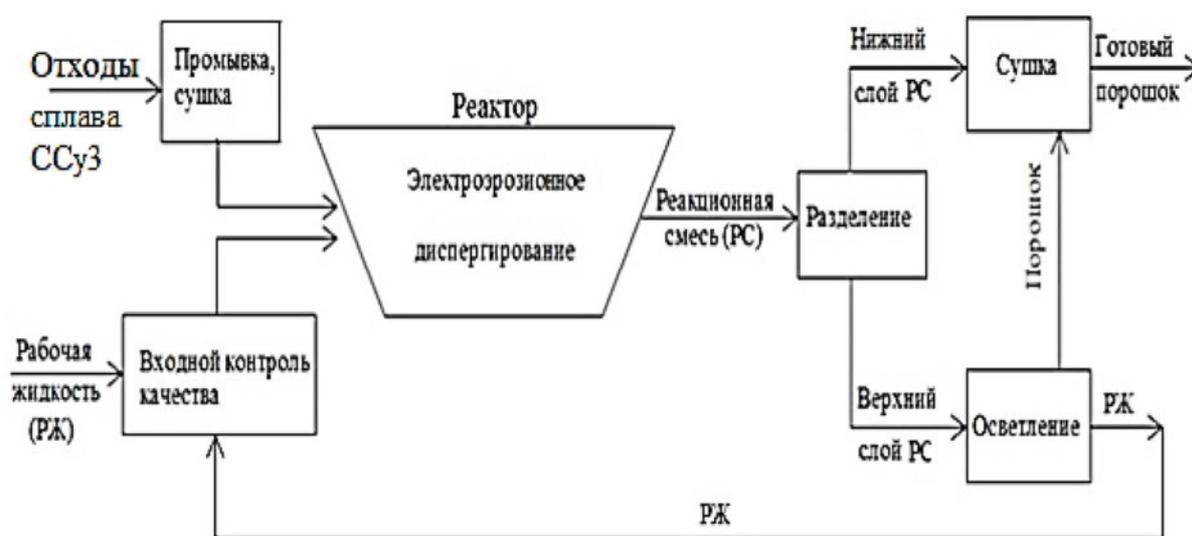


Рис. 1. Принципиальная схема процесса электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

Fig. 1. Schematic diagram of the process of electroerosive dispersion of lead-antimony alloy SSu3

Далее полученная шихта сплавлялась в системе SPS 25-10 Thermal Technology (США) при температуре $T = 300$ °С, давлении $P = 40$ МПа и времени выдержки $t = 5 \dots 10$ мин. Схема получения сплавленной заготовки методом искрового плазменного сплавления представлена на рисунке 2.

Во время проведения исследования было установлено, что метод электроэрозионного диспергирования действительно

позволяет получить шихту из отходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ в обоих исследуемых средах. Параметры установки для получения оптимальной шихты при этом для разных сред отличаются. Установлено также, что метод искрового плазменного сплавления позволяет, из полученной ранее шихты получить сплавы, обладающие отличными от промышленно применяемого составом, структурой и свойствами [8].

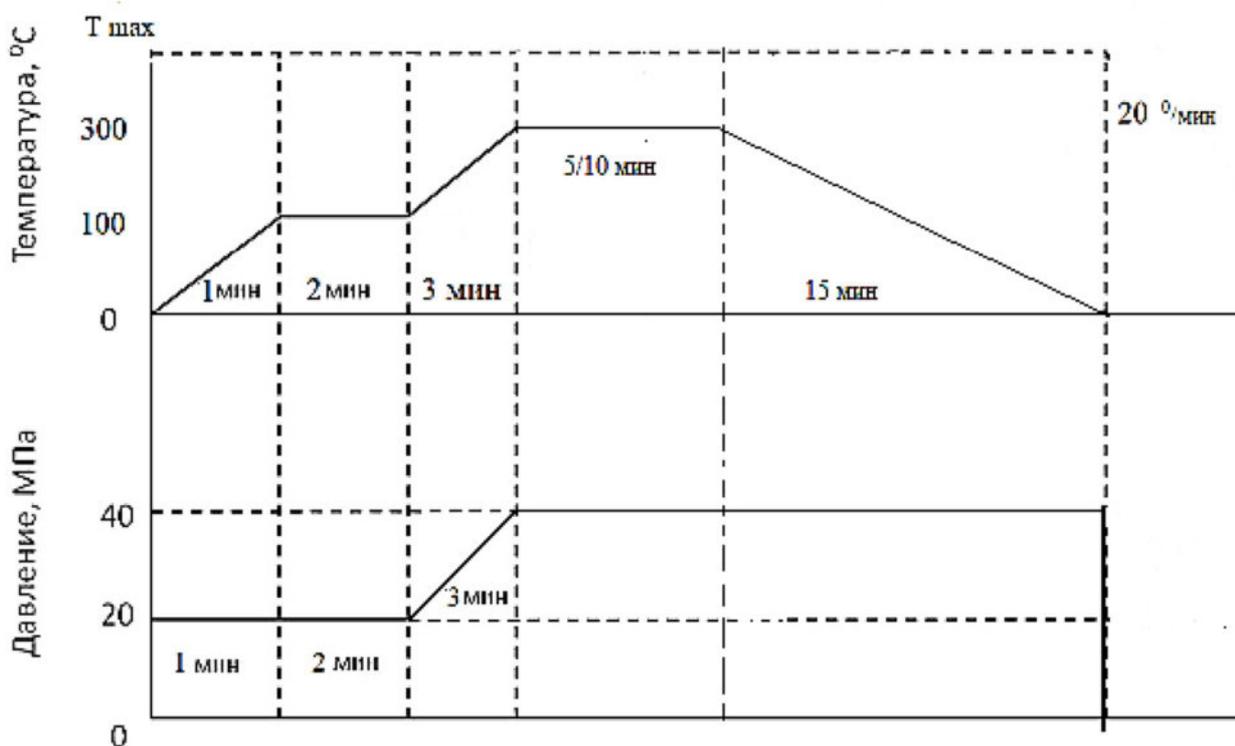


Рис. 2. Схема получения сплавленной заготовки методом искрового плазменного сплавления шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

Fig. 2. Scheme for obtaining a fused billet by spark plasma fusion of a charge of lead-antimony alloy SSu3

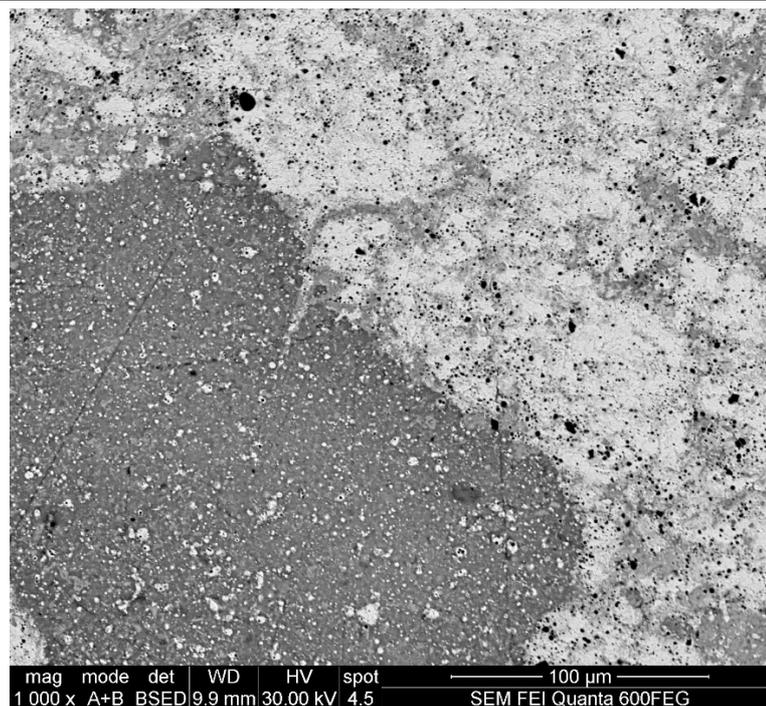
Полученные заготовки подвергались шлифованию на плоскошлифовальном станке «Красный борец 3Д711АФ10-1» (Республика Беларусь). Микроструктуру полученных сплавов исследовали на электронно-ионном сканирующем микроскопе QUANTA 600 FEG (Нидерланды). Рентгеноспектральный микроанализ сплавов проводили на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп QUANTA 200 3D (Нидерланды). Фазовый анализ сплавов выполняли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония). Пористость и размер зерна в сплавах исследовали на оптическом инвертированном микроскопе OLYMPUS GX51 (Япония), оснащенной системой ав-

томатизированного анализа изображений SIMAGIS Photolab. Микротвердость сплавов и покрытий определяли с помощью прибора AFFRI DM-8 (Италия).

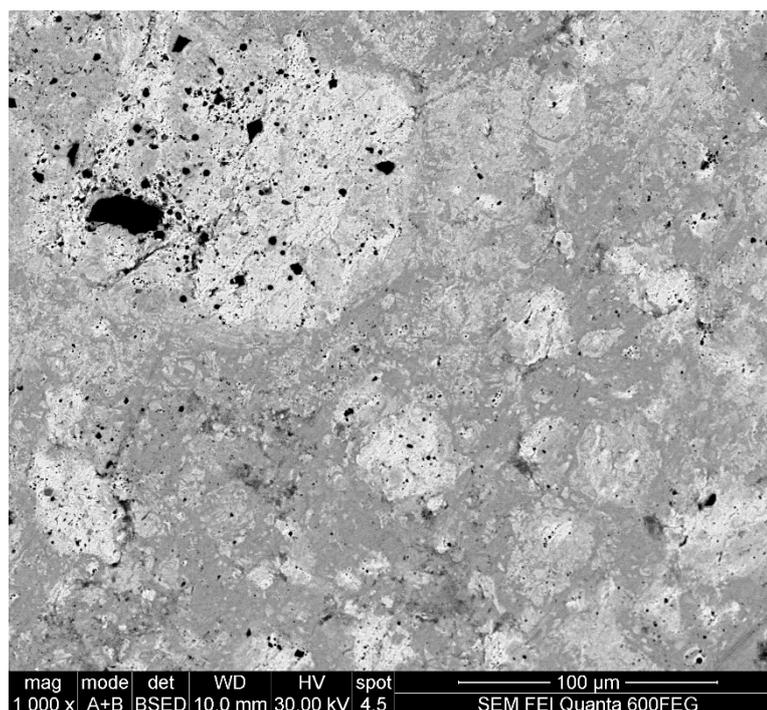
Результаты и их обсуждение

Полученные заготовки шлифовали и травили для того, чтобы исследовать микроструктуру полученных сплавов. Результаты исследования микроструктуры, полученные на электронном ионно-сканирующем микроскопе QUANTA 600 FEG (Нидерланды), представлены на рисунке 3.

Сравнение микроструктуры обоих сплавов позволяет сделать вывод о том, что поверхность обоих сплавов неоднородна, имеет поры и трещины.



а



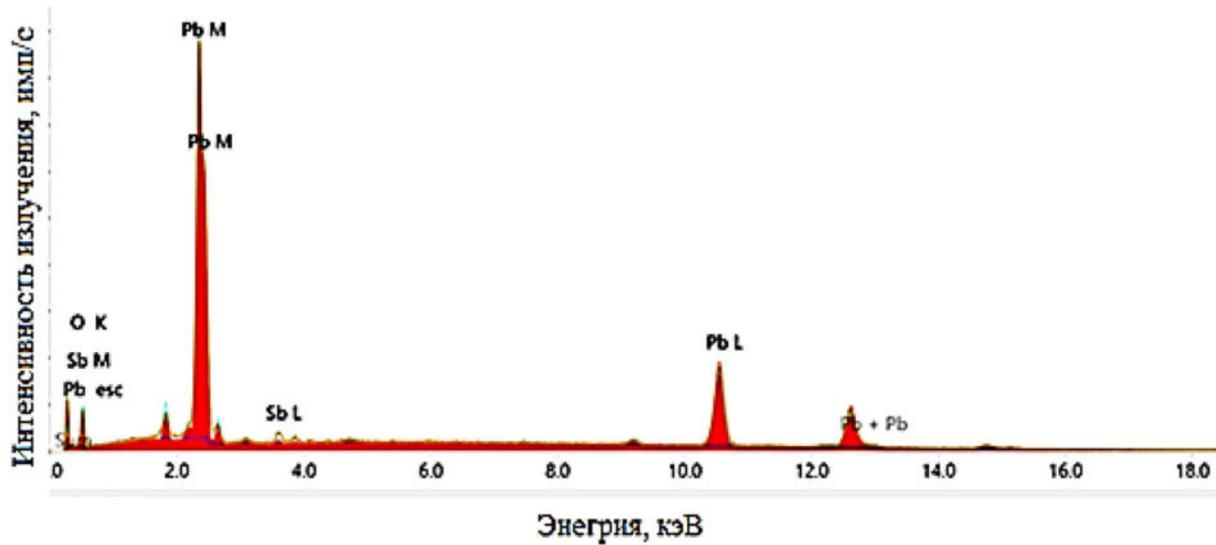
б

Рис. 3. Микроструктура сплавов, полученных методом искрового плазменного сплавления шихты, полученной методом ЭЭД, свинцово-сурьмянистых сплавов ССуЗ: а – в керосине осветительном; б – в воде дистиллированной

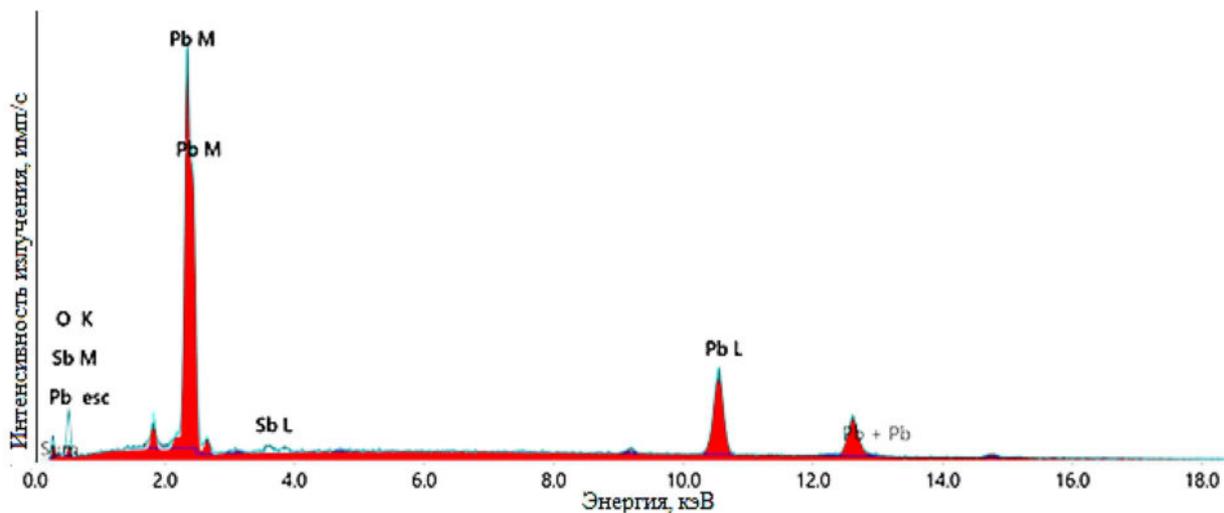
Fig. 3. Microstructure of samples obtained by the method of spark plasma alloying of the charge obtained by the EED method of lead-antimony alloys SSu3: а – in lighting kerosene; б – in distilled water

Рентгеноспектральный микроанализ сплавов проводили на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX (Нидерланды), встроен-

ном в растровый электронный микроскоп QUANTA 200 3D (Нидерланды) [9; 10]. Результаты данного исследования представлены на рисунке 4.



а



б

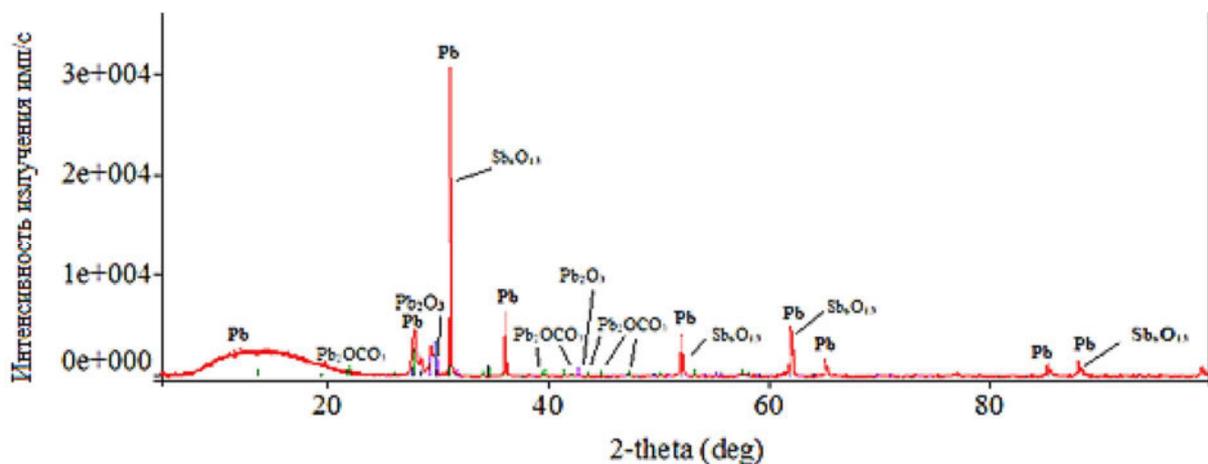
Рис. 4. Рентгеноспектральный микроанализ сплавов, полученных методом искрового плазменного сплавления шихты, полученной методом ЭЭД, свинцово-сурьмянистых сплавов ССуЗ: а – в керосине осветительном; б – в воде дистиллированной

Fig. 4. X-ray spectral microanalysis of samples obtained by the method of spark plasma alloying of the charge obtained by the EED method of lead-antimony alloys SSu3: а – in lighting kerosene; б – in distilled water

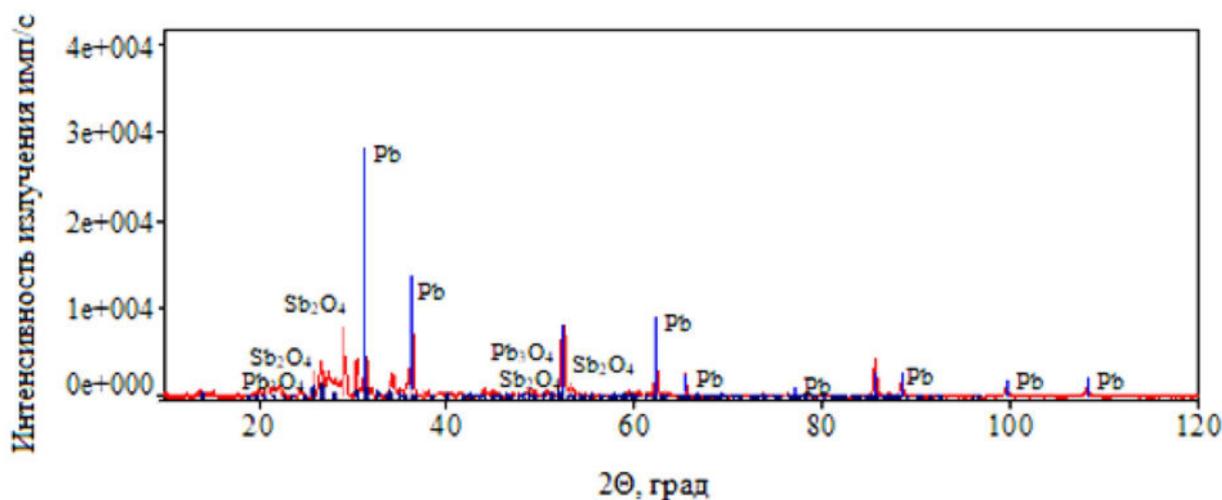
Рентгеноспектральный анализ сплава, полученного в керосине осветительном, и сплава, полученного в воде дистиллированной, показал, что на поверхности обоих сплавов основными элементами выступают Pb, O и Sb. Белые участки на микроструктуре – это участки с большим количеством свинца и меньшим количеством сурьмы, серые зоны показывают

увеличение содержания сурьмы, такое большое количество кислорода говорит о формировании оксидных пленок на поверхностях двух сплавов [11–13].

Фазовый анализ сплавов выполняли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония). Результаты фазового анализа представлены на рисунке 5.



а



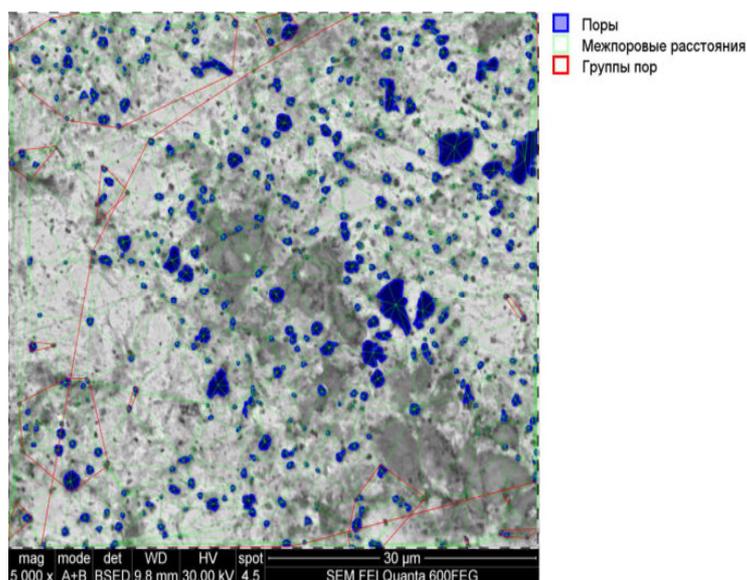
б

Рис. 5. Дифрактограмма фазового состава сплавов, полученных методом искрового плазменного сплавления шихты, полученной методом ЭЭД, свинцово-сурьмянистых сплавов SSu3: а – в керосине осветительном; б – в воде дистиллированной

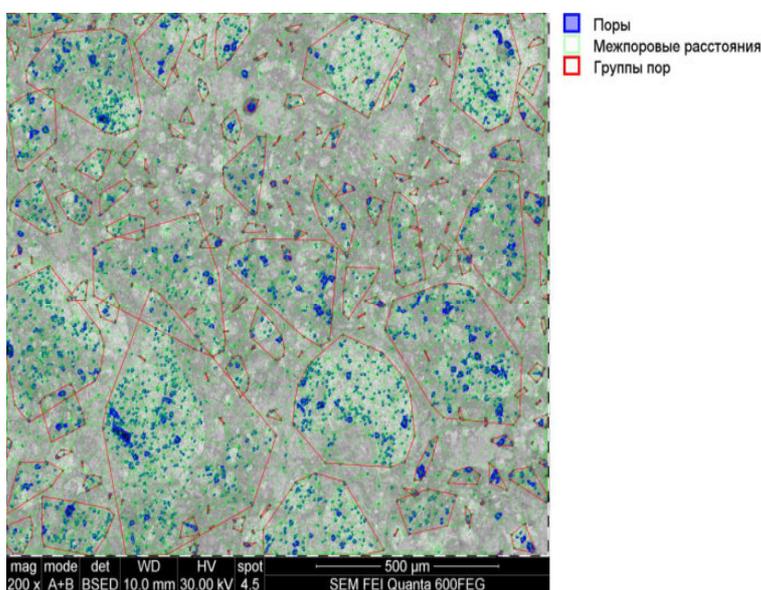
Fig. 5. Diffractogram of the phase composition of samples obtained by the method of spark plasma alloying of the charge obtained by the EED method of lead-antimony alloys SSu3: а – in lighting kerosene; б – in distilled water

Анализ фазового состава двух сплавов показал, что в составе сплава, полученного в керосине осветительном, присутствуют такие фазы, как Pb_2OSO_3 , Pb_2O_3 , Sb_6O_{13} и фаза чистого Pb, в составе сплава, полученного в воде дистиллированной, присутствуют такие фазы, как Sb_2O_4 , Pb_3O_4 и фаза чистого Pb.

Пористость и размер зерна в сплавах исследовали на оптическом инвертированном микроскопе OLYMPUS GX51 (Япония), оснащённом системой автоматизированного анализа изображений SIMAGIS Photolab. Микроструктуры распределения пор представлены на рисунках 6, а и б [14–16].



а



б

Рис. 6. Микроструктура распределения крупных пор: а – в керосине осветительном; б – в воде дистиллированной

Fig. 6. Microstructure distribution of large pores in distilled water: а – lighting kerosene; б – distilled water

В таблице 1 представлены результаты анализа поверхности пор.

Анализ пористости полученных сплавов показал, что количество крупных пор в десятки раз выше у сплава, полученного в воде дистиллированной, однако их площадь значительно ниже, чем у сплава, полученного в керосине. Мелких пор больше у сплава, полученного в керосине, и пло-

щадь их тоже выше, чем у сплава, полученного в воде дистиллированной. Доля пор к сплошной поверхности в процентном соотношении не превышает 3,6% у обоих сплавов.

Микротвердость сплавов и покрытий определяли с помощью прибора AFFRI DM-8 (Италия). Результаты испытаний микротвердости представлены в таблице 2.

Таблица 1. Параметры пористости спеченного сплава

Table 1. Porosity parameters of the sintered alloy

Показатели	Сплав в керосине осветительном		Сплав в воде дистиллированной	
	крупные поры	мелкие поры	крупные поры	мелкие поры
Площадь анализа, мкм ²	23014717	6132	1915729	3059
Площадь пор, мкм ²	83014	220.7	36573	30.8
Площадь пор, %	0,36	3,60	1,91	1,01
Среднее расстояние между соседними порами, мкм	91,9	2,54	23,3	5,14

Таблица 2. Результаты испытаний микротвердости полученных свинцово-сурьмянистых сплавов

Table 2. Results of tests of microhardness obtained lead-antimony alloys

Номер отпечатка индентора	Значение микротвердости, HV0,1	
	сплав в керосине осветительном	сплав в воде дистиллированной
1	18,7	23,6
2	16,8	29,3
3	24,5	35,2
4	17,3	22,9
5	17,2	27,4
6	17,1	20,1
7	14,7	32,4
8	11,2	32,5
9	16,4	30,9
10	14	37,7
Среднее значение	16,8	29,2
Станд. откл.	3,5	5,7

Испытания твердости образца по поверхности проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микроВиккерса при нагрузке на индентор 100 г по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» [16–20]. Время нагружения индентора составило 10 с. В результате испытаний обоих сплавов на микротвердость можно сделать вывод, что сплав, полученный в воде дистил-

лированной, обладает более высокой микротвердостью.

Выводы

В работе реализованы научные и прикладные принципы сопряжения технологии получения новых порошковых материалов из отходов свинцово-сурьмянистого сплава марки ССуЗ электроэрозионным диспергированием и технологии их компактирования методом искрового плазменного спекания.

Список литературы

1. Каменев Б. Ю., Чунц Н. И., Балущкин С. Р. Потенциодинамическое исследование процесса сульфатации отрицательных активных масс свинцово-кислотного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10, № 2. С. 71–78.
2. Выбор и оптимизация критериев проектирования конструкции токоотводов свинцово-кислотных аккумуляторов / Ю. Б. Каменев, В. Н. Леонов, И. М. Денисов, С. В. Леонов, Е. И. Остапенко // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7, № 3. С. 138–141.
3. Агеева Е. В. Исследование элементного состава свинцово-сурьмянистых сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа / Е. В. Агеева, М. С. Королев, Ю. С. Воробьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 8–21
4. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава ССуЗ, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / О. Х. Ниезов, И. Н. Ганиев, Н. М. Муллоева, С. У. Худойбердизода // Европейские научные исследования: сборник статей победителей II Международной научно-практической конференции. Пенза: Наука и Просвещение, 2017. С. 54–58. EDN XWDNKN.
5. Якубов У. Ш., Аминбекова М. С., Худойбердизода С. У. Влияние добавок цинка на потенциал свободной коррозии сплава СсуЗ, в среде электролита 3%-ного NaCl // Вестник современных исследований. 2017. № 8 (11), ч. 1. С. 59–62. EDN ZMISRJ.
6. Потенциодинамическое исследование сплава СсуЗ, легированного кальцием в среде электролита NaCl / О. Х. Ниезов, И. Н. Ганиев, Н. М. Муллоева, С. У. Худойбердизода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2018. № 1(23). С. 37–41. EDN YUGLPE.
7. Патент 2449859 Российская Федерация, МПК В22F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 20101104316/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13.
8. Королев М. С., Агеева Е. В. Изучение свойств свинцово-сурьмянистых сплавов // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2020): сборник статей XII Международной научно-технической конференции. Курск: Университетская книга, 2020. С. 188–194.

9. Влияние состава свинцовых сплавов на проводимость коррозионного слоя положительных решеток в свинцово-кислотном аккумуляторе / М. М. Бурашникова, Е. В. Иноземцева, С. Е. Таланов, И. А. Казаринов // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, № 4. С. 209–217.

10. Взаимосвязь состава, структуры и свойств электродных аккумуляторных паст / А. П. Кузьменко, А. В. Степанов, Ф. Ф. Ниязи, А. М. Иванов, Е. А. Гречушников, В. А. Харсеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 2 (41), ч. 1. С. 102а–109. EDN OZYIXZ.

11. Electrical performance improvement of lead-acid battery under the impact of micro carbon additives / A. P. Kuzmenko, E. A. Grechushnikov, V. A. Kharseev, A. N. Salnikov // Russian Microelectronics. 2019. Vol. 48, no. 8. P. 589–598. <https://doi.org/10.1134/S1063739719080109>. EDN KULKJQ.

12. Гречушников Е. А., Русанов П. А., Харсеев В. А. Исследование структурных превращений с участием органического расширителя при изготовлении электродного материала свинцового аккумулятора // Сборник научных статей 2-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых: в 3 т. Курск: Университетская книга, 2018. С. 195–198. EDN YXASPP.

13. Гречушников Е. А., Мишин А. А., Харсеев В. А. Исследование свинцово-кислотного аккумулятора с $H_2SO_4-H_3BO_3$ электролитом // Наука молодых – будущее России: сборник научных статей 2-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых: в 5 т. / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: Университетская книга, 2017. Т. 4. С. 290–293. EDN YNWKHU.

14. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes / R. A. Latypov, E. V. Ageev, G. R. Latypova, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // Russian Metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018(6). P. 573–575.

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

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

17. Manufacture of Cobalt–Chromium powders by the electric discharge dispersion of wastes and their investigation / R. A. Latypov, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // Russian Metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018(12). P. 1177–1180.

18. Агеева Е. В., Королев М. С. Получение порошкового материала из свинцово-сурьмянистой пластины кислотного аккумулятора // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 1(34). С. 4–12.

19. Ageeva E. V., Khor'yakova N. M., Ageev E. V. Morphology and composition of copper electrospark powder suitable for sintering // Russian Engineering Research. 2015. Vol. 35(1). P. 33–35.

20. Electroerosion micro- and nanopowders for the production of hard alloys / R. A. Latypov, E. V. Ageeva, O. V. Kruglyakov, G. R. Latypova / Russian Metallurgy (Metally). 2016. Vol. 2016(6). P. 547–549.

21. Elemental composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy / R. A. Latypov, E. V. Ageev, G. R. Latypova,

A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // Russian Metallurgy (Metally). 2017. Vol. 2017(12). P. 1083–1085.

Reference

1. Kamenev B. Yu., Chunts N. I., Balushkin S. R. Potentsiodinamicheskoe issledovanie protsessa sulfatatsii otritsatel'nykh aktivnykh mass svintsovo-kislotnogo akkumulyatora [Potentiodynamic study of the process of sulfation of negative active masses of a lead-acid battery]. *Elektrokhimicheskaya energetika = Electrochemical power engineering*, 2010, vol. 10, no. 2, pp. 71–78.

2. Kamenev B. Yu., Leonov V. N., Denisov I. M., Leonov S. V., Ostapenko E. I. Vybor i optimizatsiya kriteriev proektirovaniya konstruksii tokootvodov svintsovo-kislotnykh akkumulyatorov [Selection and optimization of design criteria for the design of current collectors of lead-acid batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika = Electrochemical power engineering*, 2007, vol. 7, no. 3, pp.138–141.

3. Ageeva E. V., Korolev M. S., Vorobyev Yu. S. Issledovanie elementnogo sostava svintsovo-sur'myanistykh spлавov metodom rentgenofluoresstentnogo analiza [Investigation of the elemental composition of lead-antimony alloys by X-ray fluorescence analysis]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 4, pp. 8–21.

4. Niezov O. H., Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Khudoiberdizoda S. U. [Potentiodynamic study of the anode alloy behavior of SSuZ doped with calcium in the medium of NaCl electrolyte in]. *Evropeiskie nauchnye issledovaniya. Sbornik statei pobeditelei II Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [European scientific research. Collection of articles of the winners of the II in the scientific and practical International conference]. Penza, Science and Education Publ., 2017, pp. 54–58. (In Russ.) EDN XWDNKN.

5. Yakubov U. S., Aminbekova M. S., Khudoyberdizoda S. U. Vliyanie dobavok tsinka na potentsial svobodnoi korrozii splava SSu3, v srede elektrolita 3%-nogo NaCl [The effect of zinc additives on the free corrosion potential of the SSu3 alloy, in the electrolyte medium of 3% NaCl]. *Vestnik sovremennykh issledovaniy = Bulletin of Modern Research*, 2017, no. 8 (11), pt. 1, pp. 59–62. EDN ZMISRJ.

6. Niezov O. H., Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Khudoyberdizoda S. U. Potentsiodinamicheskoe issledovanie splava SSu3, legirovannogo kal'tsiem v srede elektrolita NaCl [Potentiodynamic study of a calcium-doped SSu3 alloy in a NaCl electrolyte medium in]. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta = Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2018, no. 1(23), pp. 37–41. EDN YUGLPE.

7. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A., Anikanov V. I. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2010.

8. Korolev M. S., Ageeva E. V. [Studying the properties of lead-antimony alloys]. *Sovremennye avtomobil'nye materialy i tekhnologii (SAMIT – 2020). Sbornik statei XII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Modern Automotive Materials and Technologies (SAMIT – 2020). Collection of articles of the XII Scientific and Technical International Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 188–194. (In Russ.)

9. Burashnikova M. M., Inozemtseva E. V., Talanov S. E., Kazarinov I. A. Vliyanie sostava svintsovykh spлавov na provodimost' korrozionnogo sloya polozhitel'nykh reshetok v svintsovo-

kislotnom akkumulyatore [Influence of the composition of lead alloys on the conductivity of the corrosion layer of positive gratings in a lead-acid battery]. *Elektrokhimicheskaya energetika = Electrochemical power engineering*, 2009, vol. 9, no. 4, pp. 209–217.

10. Kuzmenko A. P., Stepanov A. V., Niyazi F. F., Ivanov A. M., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A. Vzaimosvyaz' sostava, struktury i svoistv elektrodnykh akkumulyatornykh past [Interrelation of composition, structure and properties of electrode accumulator pastes]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 2 (41), pt.1, pp. 102a–109. EDN OZYIXZ.

11. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Salnikov A. N. Improvement of electrical characteristics of a lead-acid battery under the influence of micro-carbon additives. *Russian microelectronics*, 2019, vol. 48, no. 8, pp. 589–598. <https://doi.org/10.1134/S1063739719080109>. EDN KULKJQ.

12. Grechushnikov, E. A., Rusanov P. A., Kharseev V. A. [Investigation of structural transformations involving an organic expander in the manufacture of lead battery electrode material]. *Sbornik nauchnykh statei 2-i Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh* [Collection of scientific articles of the 2nd All-Russian Scientific Conference of promising developments of young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2018, vol. 3, pp. 195–198. (In Russ.) EDN YXASPP.

13. Grechushnikov E. A., Mishin A. A., Kharseev V. A. [Investigation of a lead-acid battery with $H_2SO_4-H_3VO_3$ electrolyte]. *Nauka molodykh – budushchee Rossii. Sbornik nauchnykh statei 2-i Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh* [Science of the young - the future of Russia. Collection of scientific articles of the 2nd International Scientific Conference of promising developments of young scientists]; ed. by A. A. Gorokhov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2017, vol. 4, pp. 290–293. (In Russ.) EDN YNWKHU.

14. Latypov R. A., Ageev E. V., Latypova G. R., Altukhov A. Yu., Ageeva E. V. Properties of coatings obtained by plasma-jet surfacing with dispersed mechanical engineering waste. *Russian Metallurgy (Metallically)*, 2018, vol. 2018(6), pp. 573–575.

15. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeniya tverdospлавnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodnoogo materiala [Evaluation of the effectiveness of the use of carbide electroerosion powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2012, no. 1, pp. 19–22.

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

17. Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Yu., Ageeva E. V. Obtaining cobalt-chromium powders by electric discharge dispersion of waste and their research. *Russian Metallurgy (Metallically)*, 2018, vol. 2018(12), pp. 1177–1180.

18. Ageeva E. V., Korolev M. S. Poluchenie poroshkovogo materiala iz svintsovo-sur'myanistoi plastiny kislotnogo akkumulyatora [Obtaining powder material from a lead-antimony plate of an acid battery]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 1(34), pp. 4–12.

19. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morphology and composition of electric spark copper powder suitable for sintering. *Russian Engineering Research*, 2015, vol. 35(1), pp. 33–35.

20. Latypov R. A., Ageeva E. V., Kruglyakov O. V., Latypova G. R. Electroerosive micro- and nanopowders for obtaining hard alloys. *Russian Metallurgy (Metallically)*, 2016, vol. 2016(6), pp. 547–549.

21. Latypov R. A., Ageev E. V., Latypova G. R., Altukhov A. Yu., Ageeva E. V. Elemental composition of powder particles obtained by electric discharge dispersion of solid alloy waste VK8. *Russian Metallurgy (Metallally)*, 2017, vol. 2017(12), pp. 1083–1085.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

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

Динамика активных пузырьков в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле

Е. А. Соколов¹ ✉, Д. А. Калюжная¹, А. Г. Рекс², В. И. Каленчук¹,
Г. А. Жуков¹, Р. Е. Политов¹, П. А. Ряполов¹

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

² Белорусский национальный технический университет
пр. Независимости 65, г. Минск 220013, Беларусь

✉ e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

Резюме

Цель. Разработать способ генерации активных пузырьков и капель, содержащих немагнитное ядро и оболочку из магнитной жидкости, а также исследование влияния магнитного поля на их динамику.

Методы. Эксперименты проводились на экспериментальной установке для исследования динамики капельного и пузырькового течения в магнитных жидкостях, разработанной на основе известных методов. В качестве источника неоднородного магнитного поля использовался кольцевой постоянный магнит, помещенный сверху электромагнита. Для исследования влияния внешнего магнитного поля на динамику пузырьков или капель использовался постоянный магнит. Подача немагнитной фазы в канал осуществлялась с помощью шприцевого насоса. Динамика капельных и пузырьковых течений фиксировалась в проходящем свете осветителя с помощью высокоскоростной камеры (Nikon 1).

Результаты. Проведены исследования динамики активных пузырьков и капель, образующихся в неоднородном поле кольцевого магнита путем введения немагнитной фазы в магнитную жидкость. Изучено влияние конфигурации магнитного поля на скорость, ускорение и размер активных капель. Показано явление самоорганизации пузырьков на поверхности масляного слоя и влияние на образующиеся включения внешнего магнитного поля.

Вывод. В процессе проведения эксперимента установлено, что отделение немагнитных капель и пузырьков происходит из левитирующего немагнитного объема. Размер и динамику пузырьков и капель можно контролировать с помощью внешнего магнитного поля. При увеличении тока скорость капель увеличивается, ускорение уменьшается, размер уменьшается. Это объясняется изменением конфигурации поля, создаваемого комбинированным источником магнитного поля. При явлении самоорганизации немагнитных пузырьков, покрытых магнитной оболочкой, можно заметить, что их диаметр уменьшается с увеличением концентрации магнитной жидкости, а толщина оболочки увеличивается. Внесение магнита в направлении пузырьков делает магнитную оболочку пузырьков тоньше, что приводит к дальнейшему разрушению пузырьков в тех случаях, когда они покрыты оболочкой малоцентрированной МЖ. В случае пузырьков, покрытых оболочкой концентрированных магнитных жидкостей, они не разрушаются.

Ключевые слова: магнитные жидкости; активные капли; активные пузырьки; неоднородное магнитное поле; микрожидкость; магнитная гидродинамика.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-22-003113 <https://rscf.ru/project/22-22-00311>.

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

Для цитирования: Динамика активных пузырьков в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле / Е. А. Соколов, Д. А. Калюжная, А. Г. Рекс, В. И. Каленчук, Г. А. Жуков, Р. Е. Политов, П. А. Ряполов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 102–119. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-102-119>

Поступила в редакцию 19.12.2022

Подписана в печать 10.01.2023

Опубликована 27.02.2023

Dynamics of Active Bubbles in a Magnetic Fluid in an Inhomogeneous Magnetic Field

**Evgeny A. Sokolov¹ ✉, Daria A. Kalyuzhnaya¹, Alexander G. Reks²,
Valery I. Kalenchuk¹, Grigory A. Zhukov¹, Roman E. Politov¹, Petr A. Ryapolov¹**

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

² Belarusian National Technical University
65 Nezavisimosti Ave., Minsk 220013, Belarus

✉ e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru

Abstract

Purpose. To develop a method for generating active bubbles and droplets containing a non-magnetic core and a shell of magnetic fluid, as well as to study the influence of the magnetic field on their dynamics.

Methods. The experiments were carried out on an experimental setup for studying the dynamics of droplet and bubble flow in magnetic liquids, developed based on known methods. An annular permanent magnet placed on top of an electromagnet was used as a source of an inhomogeneous magnetic field. A permanent magnet was used to study the effect of an external magnetic field on the dynamics of bubbles or droplets. The supply of the non-magnetic phase into the channel was carried out using a syringe pump. The dynamics of droplet and bubble flows were recorded by the passing light of the illuminator using a high-speed camera (Nikon 1).

Results. Studies of the dynamics of active bubbles and droplets formed in an inhomogeneous field of an annular magnet were carried out by injection a non-magnetic phase into a magnetic liquid. The influence of the magnetic field configuration on the velocity, acceleration, and size of active droplets has been studied. The phenomenon of self-organization of bubbles on the surface of the oil layer and the influence of an external magnetic field on the resulting inclusions are shown.

Conclusion. During the experiment, it was found that the separation of non-magnetic droplets and bubbles occurs from a levitating non-magnetic volume. The size and dynamics of bubbles and droplets can be controlled using an external magnetic field. As the current increases, the droplet velocity increases, the acceleration decreases, and the size decrease. This is due to a change in the configuration of the field created by the combined magnetic field source. With the phenomenon of self-organization of non-magnetic bubbles covered with a magnetic shell, it can be noticed that their diameter decreases with increasing concentration of magnetic fluid and the thickness of the shell increases. The application of a magnet in the direction of the bubbles makes the magnetic shell of the bubbles thinner, which leads to further destruction of the bubbles in cases when they are covered with a shell of low-concentrated MF. In the case of bubbles covered with a shell of concentrated magnetic liquids, they do not collapse.

Keywords: magnetic fluids, active droplets, active bubbles, inhomogeneous magnetic field, microfluidics, magnetic hydrodynamic.

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-22-00311, <https://rscf.ru/project/22-22-00311/>.

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

For citation: Sokolov E. A., Kalyuzhnaya D. A., Reks A. G., Kalenchuk V. I., Zhukov G. A., Politov R. E., Ryapolov P. A. Dynamics of Active Bubbles in a Magnetic Fluid in an Inhomogeneous Magnetic Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 102–119. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-102-119>

Received 19.12.2022

Accepted 10.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Активные, или интеллектуальные, материалы обладают уникальными свойствами и становятся все более распространенными благодаря возможности контролировать их динамику и физические свойства с помощью внешних воздействий. Магнитное поле позволяет оказывать наибольшее бесконтактное воздействие на объект [1]. Эта особенность делает магнитные материалы популярными для организации активных систем, среди которых можно перечислить магнитные мягкие композиты [2], многофункциональные эмульсии [3], магнитореологические жидкости [4] и магнитные жидкости [5–9]. Магнитная жидкость, которая была первым предложенным примером таких композитных сред [10; 11], представляет собой коллоидный раствор магнитных наночастиц, покрытых поверхностно-активным веществом, диспергированным в жидкости-носителе [12–14].

Одним из наиболее популярных направлений использования магнитных жидкостей, магнитомягких магнитных систем, магнитных наночастиц является возможность внешнего управления физическими параметрами и динамикой подобных систем с помощью внешних магнитных полей [15–18]. Магнитные частицы в подобных системах модифицируются с помощью специфических и крайне сложных в синтезе поверхностно-активных веществ, которые могут взаимодействовать

и соединяться только с определенными видами биологических объектов (клеток, белков, вирусов и пр.) или органических соединений [19–24]. В дальнейшем подобные системы подвергаются сепарации по магнитным параметрам [25–27].

Еще одним популярным явлением является самосборка как немагнитных включений в магнитном поле, под действием как неоднородных и однородных магнитных полей [28]. За последние несколько лет вышел ряд работ [29–31], описывающих новый актуальный способ воздействия на магнитные многофазные системы с помощью пространственно неоднородных магнитных полей. Особый интерес представляют магнитные поля с областью нулевой напряженности магнитного поля (область «магнитного вакуума»), в которой градиент магнитного поля меняет свое направление. Эта уникальная область позволяет управлять динамикой немагнитных включений в магнитной жидкости под воздействием внешнего неоднородного магнитного поля [32–34].

В последних обзорах по магнитоактивным материалам [9; 35–39] все большее внимание уделяется активным каплям, которые содержат немагнитную жидкость и магнитные частицы. Активные капли могут быть использованы в виде магнитных жидких роботов для магнитоуправляемой доставки лекарств. Способ производства активных магнитных капель

путем инъекции в воду ПАВ, содержащего магнитные наночастицы, приведен в работе [40]. Однако такой способ подходит только для гидрофобных капель. Динамика капель магнитной жидкости в масле в flow-focusing channel рассмотрена в работе [41]. Разные скорости подачи немагнитной фазы от 0,1 мл/ч до 1,0 мл/ч рассмотрены. При этом обнаружено, что режимы капель меняются с выдавливания на капание. Помимо визуального наблюдения в микроскоп в работе [42] предложен сенсор на основе гигантского магнитосопротивления для детектирования капель. Реконфигурируемый магнитный робот из жидкого металла описан в работе [42]. Он представляет каплю жидкого металла, которая за счет сил поверхностного натяжения сцепляется с жидкой немагнитной каплей значительно большего объема. С помощью внешних магнитных воздействий данная система способна перемещаться по каналам различной конфигурации. Однако используемые сплавы на основе галлия токсичны и не могут быть использованы для биологических задач. Способ создания активных капель масла в воде, покрытых наночастицами, описан в работе [43]. Покрытие капель масла наночастицами осуществлялось путем перемешивания, в результате не все капли имели магнитную оболочку, происходило образование кластеров, что отрицательно сказывалось на возможности внешнего управления подобными системами.

Таким образом, упомянутые выше подходы имеют определенные недостатки, которые требуют разработки новых экспериментальных методик, направленных на формирование управляемых активных пузырьков и капель с магнитным покрытием. Неоднородное магнитное поле особой конфигурации, создаваемое кольцевым постоянным магнитом, может выступать в качестве инструмента для фокусировки капель и пузырьков

потоков в магнитной жидкости. Кроме того, такая экспериментальная технология будет способствовать решению нескольких задач: обеспечению образования активных пузырьков и капель без значительной концентрации поверхностно-активных веществ; созданию дополнительного механизма для контроля размера пузырьков и капель, а также толщины и прочности их магнитной оболочки.

Материалы и методы

Для исследования динамики капельного и пузырькового течения в магнитных жидкостях была разработана экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 1.

Плоский стеклянный канал 1 (толщина 2 мм), установленный вертикально с помощью системы немагнитных крепежных элементов, заполняется образцом МЖ. Поверх него с помощью шприца заливается слой немагнитной фазы. В качестве источника неоднородного магнитного поля используется кольцевой постоянный магнит 2 (NdFeB 60x24x10 мм), помещенный сверху электромагнита 3. Вместе они образуют комбинированный источник магнитного поля, который расположен соосно оси канала и подключен к источнику питания 4 для изменения напряженности магнитного поля. Для подачи газа или жидкости в область «магнитного вакуума» [33; 34] подведена трубка шприцевого насоса 5. Для исследования влияния внешнего магнитного поля на динамику пузырьков или капель, покрытых магнитной оболочкой, подносится постоянный магнит 6. В качестве источника света используется управляемый светодиодный осветитель 7. Запись динамики немагнитных включений осуществляется в проходящем свете с помощью высокоскоростной камеры 8 (Nikon 1), подключенной к компьютеру 9.

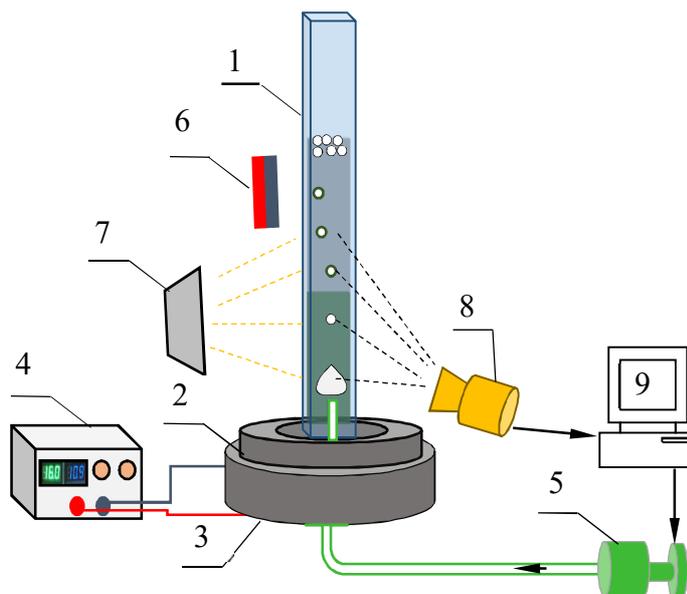


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Experimental setup diagram

Для обработки полученных видео разработан специальный комплекс программ в среде National Instruments LabView, который основан на алгоритмах машинного зрения.

Технология изготовления канала заключалась в следующем: 2 оптически прозрачные стеклянные пластины были склеены между собой на расстоянии 2 мм с помощью двухкомпонентной эпоксидной смолы. Для подачи немагнитной фазы в область магнитного вакуума ко дну канала вклеена подводящая трубка.

В работе исследовались образцы магнитных жидкостей, полученных методом химической конденсации. Основой послужили частицы наноразмерного магнетита Fe_3O_4 , стабилизированных олеиновой кислотой. В качестве жидкости-носителя использовались: вода, керосин, минеральное масло и синтетическое масло. Образец МЖ1.1 на основе воды был получен в Юго-Западном государственном университете; МЖ1.2, МЖ1.3, МЖ1.4, произведены путем разбавления МЖ1.1 водой, в

определенных пропорциях. Образцы МЖ2.1, МЖ2.2 (на основе керосина) были получены в Ивановском государственном энергетическом университете. Измерения физических параметров исследуемых образцов магнитных жидкостей, а именно объемной концентрации твердой фазы, плотности жидкости, вязкости и намагниченности насыщения МЖ, проводились по методикам и на установках, разработанных в лаборатории наномасштабной акустики Юго-Западного государственного университета. Физические параметры исследуемых образцов представлены в таблице 1.

В качестве немагнитной фазы, подаваемой в область магнитного вакуума, были использованы следующие жидкости: полиметилсилоксан – 5 (ПМС 5), полиметилсилоксан – 100 (ПМС 100), минеральное масло VDL100 (масло), керосин ТС-1, вода. Физические параметры исследуемых жидкостей представлены в таблице 2.

Таблица 1. Физические параметры МЖ**Table 1.** Physical parameters of the MF

Образец Sample	Основа Base	ρ , кг/м ³ ρ , kg/m ³	φ , %	M_s , кА/м M_s , kA/m	η , сП η , cP
МЖ1.1 MF1.1	Вода Water	1212	4,9	21,7	5,6
МЖ1.2 MF1.2		1082	1,9	11	2,15
МЖ1.3 MF1.3		1056	1,3	6,98	1,65
МЖ1.4 MF1.4		1026	0,72	3,7	1,5
МЖ2.1 MF2.1	Керосин Kerosene	1382	14,2	49	240
МЖ2.2 MF2.2		936	3,63	12,5	2,45

Таблица 2. Физические параметры немагнитных жидкостей**Table 2.** Physical parameters of non-magnetic fluids

Параметр Parametr	ПМС 5 PMS 5	ПМС 100 PMS 100	Масло Oil	Керосин Kerosene	Вода Water
Вязкость η , сП Viscosity η , cP	5	85	37	1,3	1
Плотность ρ , кг/м ³ Density ρ , kg/m ³	918	966	882	783	1000

Результаты и их обсуждение

В исследованиях по динамике образования капельного течения различных комбинаций жидких немагнитных фаз был использован стеклянный канал.

Отличительной особенностью следующего эксперимента является добавление жидкой немагнитной фазы и в область магнитного вакуума, и на поверхность МЖ. В качестве непрерывной фазы были использованы образцы магнитных жидкостей МЖ1.1–МЖ1.3. Дисперсной фазой,

подаваемой в область магнитного вакуума, являлся воздух. Итоги эксперимента представлены в таблице 3.

Масло находилось на верхней части столбика МЖ. Постоянный магнит использовался для изучения влияния внешнего магнитного поля на траекторию движения и свойства активных немагнитных включений. Результаты исследования представлены в таблице 4, в которой схематично добавлен постоянный магнит. Под воздействием его поля траектория движения пузырьков изменяется.

Таблица 3. Результаты исследования**Table 3.** Results of experiment

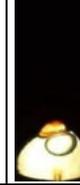
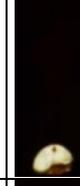
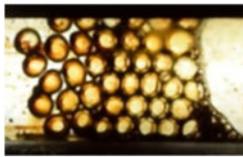
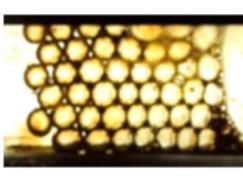
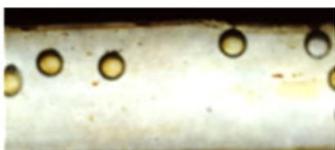
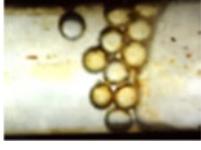
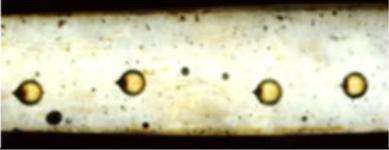
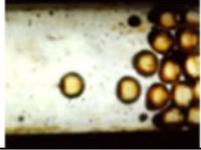
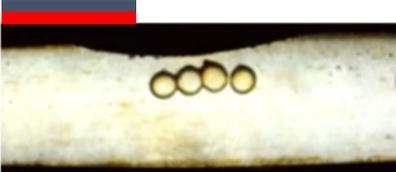
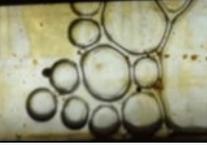
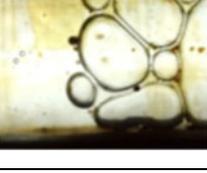
Образец Sample	Жидкость в полости и на поверхности МЖ Liquid in the cavity and on the surface MF	Подаваемая фаза Supply phase	Динамика многофазной магнитной системы Dynamics of multi- phase magnetic system			Результат Result
МЖ1.1 MF1.1	ПМС100	Воздух				 Активный пузырек в оболочке МЖ
МЖ1.1 MF1.1	Масло	Воздух				 Активный пузырек в оболочке МЖ
МЖ1.2 MF1.2	Масло	Воздух				 Активный пузырек в оболочке МЖ
МЖ1.3 MF1.3	Масло	Воздух				 Активный пузырек в оболочке МЖ

Таблица 4. Динамика активных пузырьков в многофазной системе МЖ – масло**Table 4.** Dynamics of active bubbles in the multiphase system MF – oil

МЖ MF	Траектория пузырьков Bubbles Trajectory		Самоорганизация Self-organization
МЖ1.1 MF1.1	Без влияния маг- нитного поля		
	Под влиянием маг- нитного поля		

Окончание табл. 4

Ending table 4

МЖ MF	Траектория пузырьков Bubbles Trajectory	Самоорганизация Self-organization	МЖ MF
МЖ1.2 MF1.2	Без влияния маг- нитного поля		
	Под влиянием маг- нитного поля		
МЖ1.3 MF1.3	Без влияния маг- нитного поля		
	Под влиянием маг- нитного поля		
МЖ1.4 MF1.4	Без влияния маг- нитного поля		
	Под влиянием маг- нитного поля		

Из представленных результатов можно сделать вывод, что при подаче воздуха в систему включения, пролетая через слой, МЖ покрываются магнитной оболочкой, после чего они продолжают свое движение в масле в виде активных пузырьков.

Динамика границы раздела фаз МЖ2.2 – вода в неоднородном магнитном поле, создаваемом комбинированным источником магнитного поля, рассмотрена в следующем эксперименте. На основании данных скоростной видеофиксации в программе LabView отслеживалось движение

центра масс отрывающихся капель. Пересчет координат в миллиметры осуществлялся по пикселям, а время – по номерам кадров. С помощью разработанной программы оценивался размер всплывающих капель воды. Площадь включения также определяется с помощью пересчета пикселей в линейные размеры через коэффициент масштаба. На основе данных, полученных в программе LabView, были построены графики зависимости координаты движения капли от времени (рис. 2).

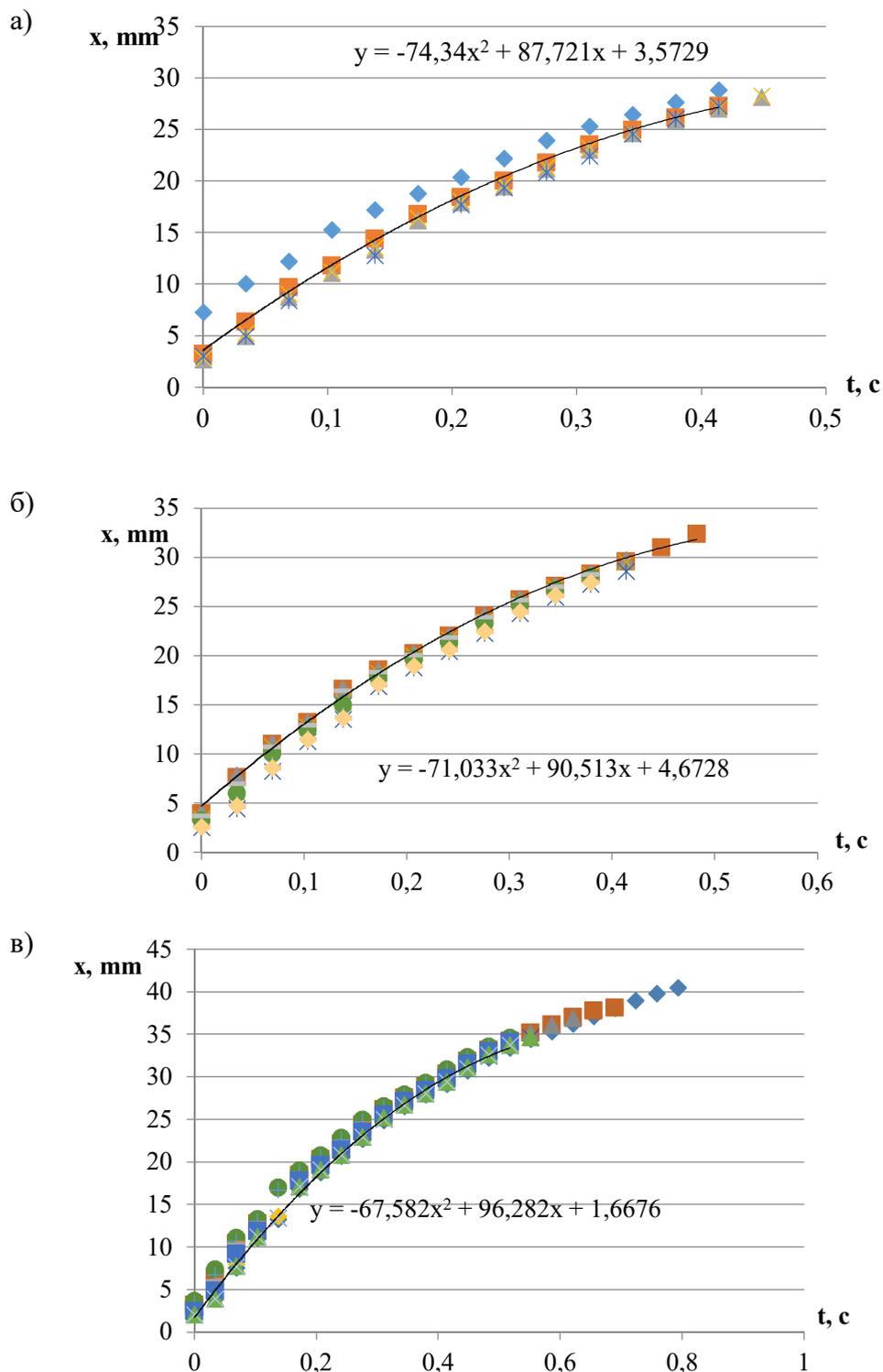


Рис. 2. Графики зависимостей координаты движения капли от времени: а – при 0 А; б – при 0,9 А; в – при 1,8 А

Fig. 2. Plots of the dependence of the coordinates of the movement of the droplet on time: а – at 0 А; б – at 0.9 А; в – at 1.8 А

Координаты различных капель для каждой временной точки разбросаны в пределах погрешности измерения. Это позволило построить приближенную зависимость в виде уравнения движения, соответствующего замедленному движению:

$$x = -a \times t^2 + v_0 t + x_0, \quad (1)$$

где x – координата центра падения; a – ускорение падения; t – время; v_0 –

начальная скорость; x_0 – начальная координата.

Эти зависимости показаны в виде сплошных кривых на рисунке 2. Значения ускорения a и скорости v_0 , определенные из уравнения (1) для каждой кривой, приведены на рисунке 3. Значение площади поперечного сечения отделившихся капель также представлено для каждого значения тока в электромагните I (рис. 4).

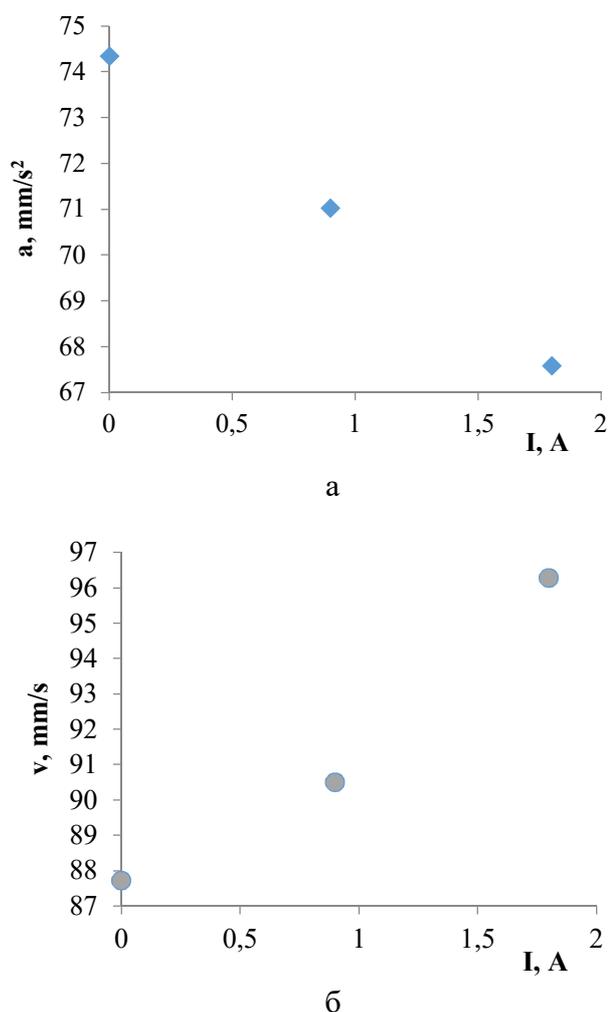


Рис. 3. Зависимости ускорения (а) и скорости (б) движения капли от изменения силы тока, подаваемого на соленоид

Fig. 3. Dependence of the acceleration (a) and velocity (б) on the change in the current applied to the solenoid

Из графиков видно, что с увеличением силы тока, подаваемой на соленоид, ускорение отделившихся включений уменьшается, а их скорость увеличивается.

На графике, показанном на рисунке 4, заметно, как сила тока, подаваемая на электромагнит, оказывает влияние на размер образующихся капель.

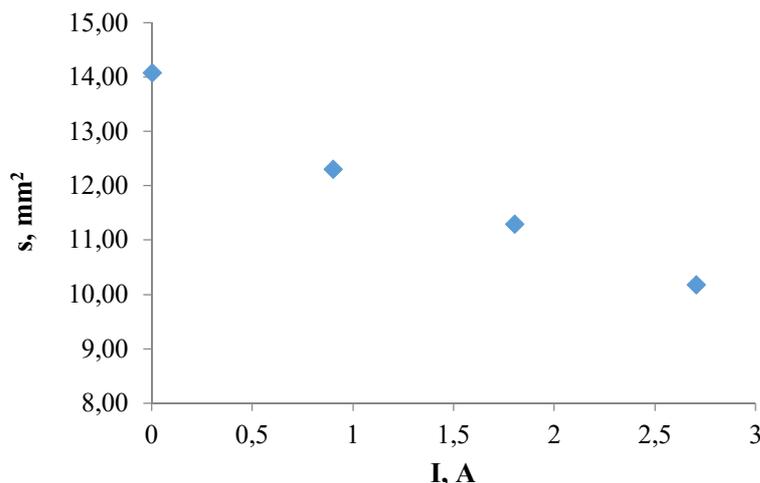


Рис. 4. Зависимость размера капель от изменения силы тока, подаваемого на соленоид

Fig. 4. The dependence of the droplet size on the change in the current supplied to the solenoid

Исследуемая зависимость показывает, что с увеличением силы тока в соленоиде происходит уменьшение размера формирующихся капель воды

Выводы

Полученные результаты показывают, что активные пузырьки и капли могут образовываться в неоднородном поле кольцевого магнита путем введения немагнитной фазы в магнитную жидкость. Отделение немагнитных капель и пузырьков происходит из левитирующего немагнитного объема, в отличие от применения метода фокусировки потока, который является одним из основных методов в капельной микрофлюидике, когда он исходит из капилляра. В этом случае левитирующая газовая полость действует как приемник, позволяя стабилизировать размер отделяющихся пузырьков и увеличить диапазон регулировки, в отличие от данных других работ, в которых отделение пузырьков в магнитной жидкости происходило в однородном магнитном поле.

Эксперименты в этой работе, в отличие от известных работ по активным каплям, проводились без добавления поверхностно-активных веществ в толстом слое жидкости (1 мм). Даже в этих условиях

удалось выбрать режим образования активных пузырьков и капель, размер и динамику которых можно контролировать с помощью внешнего магнитного поля.

Было изучено влияние конфигурации магнитного поля на скорость, ускорение и размер активных капель, полученных путем впрыскивания немагнитной жидкости в магнитную. Обнаружено, что их скорость увеличивается, ускорение уменьшается, а размер капли уменьшается при увеличении тока. Это можно объяснить изменением конфигурации поля, создаваемого комбинированным источником, состоящим из постоянного кольцевого магнита и электромагнита. С увеличением силы тока изолинии модуля результирующего магнитного поля смещаются. В результате объемы как левитирующего немагнитного жидкого включения, так и капли, отделившейся от последнего, уменьшаются. Большая поперечная сила, вызванная разницей магнитного давления на краях капли, действует на большую каплю в неоднородном магнитном поле. В то же время сила лобового сопротивления значительно возрастает, что приводит к большему отрицательному ускорению и меньшей скорости такого падения.

На поверхности масляного слоя возникает явление самоорганизации пузырьков; без приложения поля пузырьки расположены несколько хаотично, но при приложении поля упорядоченность напоминает кристаллическую решетку. Аналогичные явления самоорганизации наблюдались для капель магнитной жидкости в работах ранее. Образующиеся активные пузырьки стабильны и не разрушаются с течением времени. Их размер и толщина магнитной оболочки зависят от концентрации магнитной жидкости. Диаметр пузырька уменьшается с увеличением концентрации магнитной жидкости; напротив, толщина оболочки увеличивается.

При внесении мощного неодимового магнита в направлении пузырьков магнитная оболочка пузырьков становится тоньше, что приводит к дальнейшему разрушению пузырьков для тех пузырьков, которые покрыты оболочкой МЖ1.3, МЖ1.4. В таком случае пузырьки на основе концентрированных магнитных жидкостей МЖ1.1 и МЖ1.2 не разрушаются. Это происходит только под действием импульсного поля, создаваемого электромагнитом, что создает предпосылки для разработки жидких многослойных капсул, которые могут управляться магнитным полем, концентрироваться в определенном месте и разрушаться под действием импульсов поля.

Список литературы

1. Actuating soft matter with magnetic torque / R. M. Erb, J. J. Martin, R. Soheilian, C. Pan, J. R. Barber // *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26. P. 3859–3880. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504699>.
2. Multifunctional magnetic soft composites: A review / S. Wu, W. Hu, Q. Ze, M. Sitti, R. Zhao // *Multifunct. Mater.* 2020. Vol. 3. P. 042003. <https://doi.org/10.1088/2399-7532/abcb0c>.
3. Dynamically reconfigurable, multifunctional emulsions with controllable structure and movement / K. H. Ku, J. Li, K. Yoshinaga, T. M. Swager // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31. P. 1905569. <https://doi.org/10.1002/adma.201905569>.
4. Vékás L. Ferrofluids and magnetorheological fluids // *Advances in Science and Technology.* 2008. Vol. 54. P. 127–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127>.
5. Torres-Díaz I., Rinaldi C. Recent progress in ferrofluids research: Novel applications of magnetically controllable and tunable fluids // *Soft Matter.* 2014. Vol. 10. P. 8584–8602. <https://doi.org/10.1039/C4SM01308E>.
6. Genc S., Derin B. Synthesis and rheology of ferrofluids: A review // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2014. Vol. 3. P. 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.12.006>.
7. Joseph A., Mathew S. Ferrofluids: Synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications // *ChemPlusChem.* 2014. Vol. 79. P. 1382–1420. <https://doi.org/10.1002/cplu.201402202>.
8. Zhang X., Sun L., Yu Y., Zhao Y. Flexible ferrofluids: Design and applications // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31. P. 1903497. <https://doi.org/10.1002/adma.201903497>.
9. Socoliuc V., Avdeev M. V., Kuncser V., Turcu R., Tombác E., Vekas L. Ferrofluids and bio-ferrofluids: Looking back and stepping forward // *Nanoscale.* 2022. Vol. 14. P. 4786–4886. <https://doi.org/10.1039/D1NR05841J>.
10. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics.* North Chelmsford, MA: USA Courier Corporation, 1985. 348 p.
11. Berkovsky B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. *Magnetic fluids: engineering applications.* Oxford, UK: Oxford University Press, 1993. 243 p.

12. Papell S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. Luxembourg: MPK, 1965.
13. Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids; ed. S. Odenbach. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, 2009. 429 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85387-9>.
14. Yerin C. V. Particles size distribution in diluted magnetic fluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. Vol. 431. P. 27–29. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.122>.
15. Cao Q., Han X., Li L. Configurations and control of magnetic fields for manipulating magnetic particles in microfluidic applications: Magnet systems and manipulation mechanisms // *Lab. A. Chip.* 2014. Vol. 14. P. 2762–2777. <https://doi.org/10.1039/C4LC00367E>.
16. Динамика магнитных жидкостей и бидисперсных магнитных систем при колебательных сдвигах / Е. В. Шельдешова, П. А. Ряполов, А. Г. Рекс, А. В. Трепачев // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии.* 2022. Т. 12, № 3. С. 130–146. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-130-146>.
17. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F., Khokhryakova C. A. Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive approach // *Phys. Fluids.* 2020. Vol. 32. P. 112007. <https://doi.org/10.1063/5.0024195>.
18. Zakinyan A. R., Zakinyan A. A. Rotating field induced torque on ferrofluid emulsion with deformable dispersed phase microdrops // *Sens. Actuators A Phys.* 2020. Vol. 314. P. 112347. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112347>.
19. Bohara R. A., Thorat N. D., Pawar S. H. Role of functionalization: Strategies to explore potential nano-bio applications of magnetic nanoparticles // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 43989–44012. <https://doi.org/10.1039/C6RA02129H>.
20. Review on recent progress in magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and diverse applications / A. Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Y. Rui // *Front. Chem.* 2021. Vol. 9. P. 629054. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>.
21. Kianfar E. Magnetic nanoparticles in targeted drug delivery: A review // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2021. Vol. 34. P. 1709–1735. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05932-9>.
22. Nanocarriers for targeted drug delivery / A. Shah, S. Aftab, J. Nisar, M. N. Ashiq, F. J. Iftikhar // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2021. Vol. 62. P. 102426. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102426>.
23. Magnetic nanoparticles for cancer theranostics: Advances and prospects / X. Li, W. Li, M. Wang, Z. Liao // *J. Control Release.* 2021. Vol. 335. P. 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.05.042>.
24. Magnetic nanoparticles — A multifunctional potential agent for diagnosis and therapy / R. S. Chouhan, M. Horvat, J. Ahmed, N. Alhokbany, S. M. Alshehri, S. Gandhi // *Cancers.* 2021. Vol. 13. P. 2213. <https://doi.org/10.3390/cancers13092213>.
25. Liu X., Tian Y., Jiang L. Manipulating dispersions of magnetic nanoparticles // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21. P. 2699–2708. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04757>.
26. Martínez-Pedrero F. Static and dynamic behavior of magnetic particles at fluid interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 284. P. 102233. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102233>.
27. Zentner C. A., Concellón A., Swager T. M. Controlled movement of complex double emulsions via interfacially confined magnetic nanoparticles // *ACS Cent. Sci.* 2020. Vol. 6. P. 1460–1466. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00686>.

28. Non-contact manipulation of nonmagnetic materials by using a uniform magnetic field: Experiment and simulation / X. Li, P. Yu, X. Niu, H. Yamaguchi, D. Li // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. Vol. 497. P. 165957. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165957>.

29. Liquid flow and control without solid walls / P. Dunne, T. Adachi, A. A. Dev, A. Sorrenti, L. Giacchetti, A. Bonnin, T. M. Hermans // *Nature*. 2020. Vol. 581. P. 58–62. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3603029>.

30. Zhou Y., Xuan X. Diamagnetic particle separation by shape in ferrofluids // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109. P. 102405. <https://doi.org/10.1063/1.4962638>.

31. Динамическое поведение газовых пузырьков и капель в магнитной жидкости в микрожидкостных чипах различной конфигурации в неоднородном магнитном поле / Д. А. Калюжная, Е. А. Соколов, А. О. Васильева, И. Ю. Сутарина, Е. В. Шельдешова, П. А. Ряполов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2022, Т. 12, № 4. С. 152–167. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-4-152-16>.

32. Elasticity of an air cavity in a magnetic fluid on an annular magnet segment with changing magnetic field sign / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, K. S. Ryabtsev, N. S. Kobelev, I. A. Shabanova, V. V. Yushin, E. B. Postnikov // *Russ. Phys. J.* 2018. Vol. 61. P. 1347–1357. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1540-1>.

33. Ryapolov P. A., Sokolov E. A., Postnikov E. B. Behavior of a gas bubble separating from a cavity formed in magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. Vol. 549. P. 169067. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169067>.

34. Ряполов П. А., Соколов Е. А. Динамика немагнитных жидких и газообразных включений в магнитной жидкости в магнитном поле кольцевого магнита // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021, Т. 11, № 1. С. 105–116.

35. Battat S., Weitz D. A., Whitesides G. M. Nonlinear phenomena in microfluidics // *Chem. Rev.* 2022. Vol. 122. P. 6921–6937. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00985>.

36. Magnetically actuated droplet manipulation and its potential biomedical applications / G. Huang, M. Li, Q. Yang, Y. Li, H. Liu, H. Yang, F. Xu // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 1155–1166. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09017>.

37. Ferromagnetic liquid droplets with adjustable magnetic properties / X. Wu, R. Streubel, X. Liu, P. Y. Kim, Y. Chai, Q. Hu, T. P. Russell // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2021. Vol. 118. P. e2017355118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2017355118>.

38. Reconfigurable ferromagnetic liquid droplets / X. Liu, N. Kent, A. Ceballos, R. Streubel, Y. Jiang, Y. Chai, T. P. Russell // *Science*. 2019. Vol. 365. P. 264–267. <https://doi.org/10.1126/science.aaw8719>.

39. Magnetic field-induced self-assembly of multiple nonmagnetic bubbles inside ferrofluid / Q. Z. Li, Z. L. Lu, D. Zhou, X. D. Niu, T. Q. Guo, B. C. Du, Y. Li // *Phys. Fluids*. 2021. Vol. 33. P. 103307. <https://doi.org/10.1063/5.0067426>.

40. Reconfigurable multifunctional ferrofluid droplet robots / X. Fan, X. Dong, A. C. Karacakol, H. Xie, M. Sitti // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2020. Vol. 117. P. 27916–27926. <https://doi.org/10.1073/pnas.2016388117>.

41. Study on nonlinear magnetic droplets in a flow-focusing generator / J. Wu, L. Pei, X. He, Y. Cui, S. Xuan, X. Gong // *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol. 115. P. 031903. <https://doi.org/10.1063/1.5104296>.

42. Reconfigurable magnetic liquid metal robot for high-performance droplet manipulation / Y. Zhang, S. Jiang, Y. Hu, T. Wu, Y. Zhang, H. Li, J. Chu // *Nano Lett.* 2022. Vol. 22. P. 2923–2933. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00100>.
43. Magnetic nanomotors in emulsions for locomotion of microdroplets / B. Kichatov, A. Korshunov, V. Sudakov, O. Petrov, V. Gubernov, E. Korshunova, A. Kiverin // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. Vol. 14. P. 10976–10986. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c23910>

References

1. Erb R. M., Martin J. J., Soheilian, R., Pan C., Barber J. R. Actuating soft matter with magnetic torque. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, pp. 3859–3880. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504699>
2. Wu S., Hu W., Ze Q., Sitti M., Zhao R. Multifunctional magnetic soft composites: A review. *Multifunct. Mater.*, 2020, vol. 3, pp. 042003. <https://doi.org/10.1088/2399-7532/abcb0c>
3. Ku K. H., Li J., Yoshinaga K., Swager T. M. Dynamically reconfigurable, multifunctional emulsions with controllable structure and movement. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, pp. 1905569. <https://doi.org/10.1002/adma.201905569>
4. Vékás L. Ferrofluids and magnetorheological fluids. *Advances in Science and Technology*, 2008, vol. 54, pp. 127–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127>
5. Torres-Díaz I., Rinaldi C. Recent progress in ferrofluids research: Novel applications of magnetically controllable and tunable fluids. *Soft Matter.*, 2014, vol. 10, pp. 8584–8602. <https://doi.org/10.1039/C4SM01308E>
6. Genc S., Derin B. Synthesis and rheology of ferrofluids: A review. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2014, vol. 3, pp. 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.12.006>
7. Joseph A., Mathew S. Ferrofluids: Synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications. *ChemPlusChem*, 2014, no. 79, pp. 1382–1420. <https://doi.org/10.1002/cplu.201402202>
8. Zhang X., Sun L., Yu Y., Zhao Y. Flexible ferrofluids: Design and applications. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, pp. 1903497. <https://doi.org/10.1002/adma.201903497>
9. Socoliuc V., Avdeev M. V., Kuncser V., Turcu R., Tombácz E., Vekas L. Ferrofluids and bio-ferrofluids: Looking back and stepping forward. *Nanoscale*, 2022, vol. 14, pp. 4786–4886. <https://doi.org/10.1039/D1NR05841J>
10. Rosensweig R. E. Ferrohydrodynamics. North Chelmsford, MA, USA, Courier Corporation. 1985. 348 p.
11. Berkovsky B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. Magnetic fluids: engineering applications. Oxford, UK: Oxford University Press, 1993. 243 p.
12. Papell S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. Luxembourg, MPK, 1965.
13. Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids; S. Odenbach ed. Lect. Notes Phys. 763. Berlin/Heidelberg, Germany, Springer, 2009. 429 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85387-9>
14. Yerin C. V. Particles size distribution in diluted magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 431, pp. 27–29. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.122>
15. Cao Q., Han X., Li, L. Configurations and control of magnetic fields for manipulating magnetic particles in microfluidic applications: Magnet systems and manipulation mechanisms. *Lab. A Chip.*, 2014, V. 14, pp. 2762–2777. <https://doi.org/10.1039/C4LC00367E>

16. Shel'deshova E. V., Ryapolov P. A., Reks A. G., Trepachev A. V. Dinamika magnitnykh zhidkостей i bidispersnykh magnitnykh sistem pri kolebatel'nykh sdvigakh [Dynamics of magnetic fluids and bidisperse magnetic systems under oscillatory shifts]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 3, pp. 130–146. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-130-146>
17. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F., Khokhryakova C. A. Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive approach. *Phys. Fluids*, 2020, vol. 32, pp. 112007. <https://doi.org/10.1063/5.0024195>
18. Zakinyan A. R., Zakinyan A. A. Rotating field induced torque on ferrofluid emulsion with deformable dispersed phase microdrops. *Sens. Actuators A Phys.*, 2020, vol. 314, pp. 112347. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112347>
19. Bohara R. A., Thorat N. D., Pawar S. H. Role of functionalization: Strategies to explore potential nano-bio applications of magnetic nanoparticles. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 43989–44012. <https://doi.org/10.1039/C6RA02129H>
20. Ali A., Shah T., Ullah R., Zhou P., Guo M., Ovais M., Rui Y. Review on recent progress in magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and diverse applications. *Front. Chem.*, 2021, vol. 9, pp. 629054. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>
21. Kianfar E. Magnetic nanoparticles in targeted drug delivery: A review. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2021, vol. 34, pp. 1709–1735. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05932-9>
22. Shah A., Aftab S., Nisar J., Ashiq M. N., Iftikhar F. J. Nanocarriers for targeted drug delivery. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 2021, vol. 62, pp. 102426. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102426>
23. Li X., Li W., Wang M., Liao Z. Magnetic nanoparticles for cancer theranostics: Advances and prospects. *J. Control Release*, 2021, vol. 335, pp. 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.05.042>
24. Chouhan R. S., Horvat M., Ahmed J., Alhokbany N., Alshehri S. M., Gandhi S. Magnetic nanoparticles — A multifunctional potential agent for diagnosis and therapy. *Cancers*, 2021, vol. 13, pp. 2213. <https://doi.org/10.3390/cancers13092213>
25. Liu X., Tian Y., Jiang L. Manipulating dispersions of magnetic nanoparticles. *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, pp. 2699–2708. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04757>
26. Martínez-Pedrero F. Static and dynamic behavior of magnetic particles at fluid interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 284, pp. 102233. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102233>
27. Zentner C. A., Concellón A., Swager T. M. Controlled movement of complex double emulsions via interfacially confined magnetic nanoparticles. *ACS Cent. Sci.*, 2020, vol. 6, pp. 1460–1466. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00686>
28. Li X., Yu P., Niu X., Yamaguchi H., Li D. Non-contact manipulation of nonmagnetic materials by using a uniform magnetic field: Experiment and simulation. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 497, pp. 165957. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165957>
29. Dunne P., Adachi T., Dev A. A., Sorrenti A., Giacchetti L., Bonnin A., Hermans T. M. Liquid flow and control without solid walls. *Nature*, 2020, vol. 581, pp. 58–62. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3603029>
30. Zhou Y., Xuan X. Diamagnetic particle separation by shape in ferrofluids. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 109, pp. 102405. <https://doi.org/10.1063/1.4962638>
31. Kalyuzhnaya D. A., Sokolov E. A., Vasilyeva A. O., Sutyryna I. Y., Shel'deshova E. V., Ryapolov P. A. Dinamicheskoe povedenie gazovykh puzyr'kov i kapel'v magnitnoi zhidkosti v

mikrozhidkostnykh chipakh razlichnoi konfiguratsii v neodnorodnom magnitnom pole [Dynamic behavior of gas bubbles and droplets in a magnetic liquid in microfluidic chips of various configuration in an inhomogeneous magnetic field]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 152–167. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-4-152-167>

32. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Ryabtsev K. S., Kobelev N. S., Shabanova I. A., Yushin V. V., Postnikov E. B. Elasticity of an air cavity in a magnetic fluid on an annular magnet segment with changing magnetic field sign. *Russ. Phys. J.*, 2018, vol. 61, pp. 1347–1357. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1540-1>

33. Ryapolov P. A., Sokolov E. A., Postnikov E. B. Behavior of a gas bubble separating from a cavity formed in magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2022, vol. 549, pp. 169067. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169067>

34. Ryapolov P. A., Sokolov E. A. Dinamika nemagnitnykh zhidkikh i gazoobraznykh vkluyucheni v magnitnoi zhidkosti v magnitnom pole kol'tseвого magnita [Dynamics of Nonmagnetic Liquid and Gaseous Inclusions in a magnetic Fluid in the Magnetic Field of a Ring Magnet]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 105–116.

35. Battat S., Weitz, D. A., Whitesides G. M. Nonlinear phenomena in microfluidics. *Chem. Rev.*, 2022, vol. 122, pp. 6921–6937. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00985>

36. Huang G., Li M., Yang Q., Li Y., Liu H., Yang H., Xu F. Magnetically actuated droplet manipulation and its potential bio medical applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, 1155–1166. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09017>

37. Wu X., Streubel R., Liu X., Kim P. Y., Chai Y., Hu Q., Russell T. P. Ferromagnetic liquid droplets with adjustable magnetic properties. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2021, vol. 118, pp. e2017355118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2017355118>

38. Liu X., Kent N., Ceballos A., Streubel R., Jiang Y., Chai Y., Russell T. P. Reconfigurable ferromagnetic liquid droplets. *Science*, 2019, vol. 365, pp. 264–267. <https://doi.org/10.1126/science.aaw8719>

39. Li Q. Z., Lu Z. L., Zhou D., Niu X. D., Guo T. Q., Du B. C., Li Y. Magnetic field-induced self-assembly of multiple nonmagnetic bubbles inside ferrofluid. *Phys. Fluids*, 2021, vol. 33, pp. 103307. <https://doi.org/10.1063/5.0067426>

40. Fan X., Dong X., Karacakol A. C., Xie H., Sitti M. Reconfigurable multifunctional ferrofluid droplet robots. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2020, vol. 117, pp. 27916–27926. <https://doi.org/10.1073/pnas.2016388117>

41. Wu J., Pei L., He X., Cui Y., Xuan S., Gong, X. Study on nonlinear magnetic droplets in a flow-focusing generator. *Appl. Phys. Lett.* 2019, vol. 115, pp. 031903. <https://doi.org/10.1063/1.5104296>

42. Zhang Y., Jiang S., Hu Y., Wu T., Zhang Y., Li H., Chu J. Reconfigurable magnetic liquid metal robot for high-performance droplet manipulation. *Nano Lett.*, 2022, vol. 22, pp. 2923–2933. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00100>

43. Kichatov B., Korshunov A., Sudakov V., Petrov O., Gubernov V., Korshunova E., Kiverin A. Magnetic Nanomotors in Emulsions for Locomotion of Microdroplets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 4, pp. 10976–10986. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c23910>

Информация об авторах / Information about the Authors

Соколов Евгений Александрович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9069-010X

Калюжная Дарья Анатольевна, магистрант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kalyuzhnaya.dariya@yandex.ru

Рекс Александр Георгиевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры ЮНЕСКО «Энергосбережение и возобновляемые источники энергии», Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, e-mail: reks@bntu.by

Каленчук Валерий Иванович, лаборант, студент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kalenchukvalery@yandex.ru

Жуков Григорий Алексеевич, лаборант, студент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: grisha.zhukov.0303@mail.ru

Политов Роман Евгеньевич, лаборант, студент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: politovroman03@mail.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, ORCID: 0000-0001-7712-0682

Evgeny A. Sokolov, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9069-010X

Daria A. Kalyuzhnaya, Undergraduate of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kalyuzhnaya.dariya@yandex.ru

Alexander G. Reks, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the UNESCO Chair "Energy Saving and Renewable Energy Sources", Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: reks@bntu.by

Valery I. Kalenchuk, Laboratory Assistant, Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kalenchukvalery@yandex.ru

Grigory A. Zhukov, Laboratory Assistant, Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: grisha.zhukov.0303@mail.ru

Roman E. Politov, Laboratory Assistant, Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: politovroman03@mail.ru

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-120-133>



Атомно-силовая микроскопия in-situ структурирования при деформировании нанопленочных материалов

А. С. Петров¹ ✉, А. П. Кузьменко¹, В. А. Мамонтов¹, А. С. Сизов¹

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

✉ e-mail: petr0v-a-s@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Разработать, изготовить устройство на основе пьезоактюатора для механического деформирования образцов в процессе атомно-силовых микроскопических исследований и изучить эволюцию наноструктурированных поверхностей на опытных и модельных образцах.

Методы. Измерения перемещения пьезоактюатора емкостным методом; исследование поверхности на конфокальном микроскопе; формирование исследуемых пленок методом магнетронного распыления; исследование топографии поверхности образцов на атомно-силовом микроскопе.

Результаты. Изготовлена тестовая модель устройства, встроенного в атомно-силовом микроскопе, для изучения деформирования (сжатия) образцов с помощью пьезоактюатора. Тестирование возможностей устройства проведено с помощью конфокального микроскопа. Достигнуто пространственное разрешение устройства, составившее $D \pm \Delta D = (1,071 \pm 0,160)$ мкм (точность $\sim 15\%$), что позволило обнаружить деформацию поверхности закрепленного образца. С учетом самой высокой среди металлов температуры перехода в сверхпроводящее состояние обоснован выбор ниобия в качестве материала для исследования структурных изменений при сжатии магнетронной нанопленки на подложке в виде металлической пластины, обладающей высокими упругими свойствами, характерной для держателя сенсорной головки HDD. Исследования в режиме in situ сжатия магнетронной нанопленки из ниобия на атомно-силовом микроскопе установлены и описаны наноразмерные изменения структуры поверхности ниобиевой нанопленки под воздействием пьезоактюатора.

Заключение. Проведенные испытания в условиях линейного и контролируемого деформирования, совмещенного с микро- и наноструктурными исследованиями в режиме in situ методом атомно-силовой микроскопии, выявили структурные изменения поверхности магнетронной нанопленки из ниобия, что свидетельствует о включении механизма поверхностного агрегирования нанокластеров, образующих пленку, при выполнении условия $(E_{сж} + E_{кл})/E_{ад} > 1$.

Ключевые слова: структурирование материалов; атомно-силовая микроскопия; деформирование образцов; пьезоактюатор; магнетронная нанопленка; ниобий.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (з/з № 0851–2020–0035) и в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

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

Для цитирования: Атомно-силовая микроскопия in-situ структурирования при деформировании нанопленочных материалов / А. С. Петров, А. П. Кузьменко, В. А. Мамонтов, А. С. Сизов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 120–133. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-120-133>

Поступила в редакцию 20.12.2022

Подписана в печать 11.01.2023

Опубликована 27.02.2023

© Петров А. С., Кузьменко А. П., Мамонтов В. А., Сизов А. С., 2023

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(1): 120–133

Atomic Force Microscopy of in-situ Structuring During Deformation of Nanofilm Materials

Alexander S. Petrov¹ ✉, Alexander P. Kuzmenko¹, Vladimir A. Mamontov¹,
Alexander S. Sizov¹

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

✉ e-mail: petr0v-a-s@yandex.ru

Abstract

Purpose of the study. To develop and manufacture a device based on a piezoactuator for mechanical deformation of samples during examination with an atomic force microscope. Study of the evolution of nanostructured surfaces using atomic force microscopy under mechanical stress.

Methods. Measurements of the movement of the piezoactuator by the capacitive method; examination of the surface on a confocal microscope; the formation of the studied films by magnetron sputtering; study of the topography of the surface of samples on an atomic force microscope.

Results. A test model of a device built into an atomic force microscope was made to study the deformation (compression) of samples using a piezoactuator. The capabilities of the device were tested using a confocal microscope. The spatial resolution of the device was achieved, which amounted to $D \pm \Delta D = 1.071 \pm 0.160 \mu\text{m}$ (accuracy ~ 15%), which made it possible to detect deformation of the surface of the fixed sample. Taking into account the highest temperature of transition to the superconducting state among metals, the choice of niobium as a material for studying structural changes during compression of a magnetron nanofilm on a substrate in the form of a metal plate with high elastic properties, which is characteristic of the HDD sensor head holder, is justified. Studies in the in situ compression mode of a niobium magnetron nanofilm using an atomic force microscope established and described nanoscale changes in the surface structure of a niobium nanofilm under the influence of a piezoactuator.

Conclusion. The tests carried out under the conditions of linear and controlled deformation, combined with nano- and microstructural studies in the in situ mode by atomic force microscopy, showed structural changes of the surface of the magnetron nanofilm from niobium, which indicates the activation of the mechanism of surface aggregation of nanoclusters forming the film.

Keywords: structuring of materials; atomic force microscopy; deformation of samples; piezoactuator; magnetron nanofilm; niobium.

Financing: This study was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (0851-2020-0035) and Prioritet-2030 program (075-15-2021-1213).

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

For citation: Petrov A. S., Kuzmenko A. P., Mamontov V. A., Sizov A. S. Atomic Force Microscopy of in-situ Structuring During Deformation of Nanofilm Materials. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 120–133. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-120-133>

Received 20.12.2022

Accepted 11.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Основой создания устройств MEMS/NEMS, сочетающих микро- и наноразмеры, являются материалы, обладающие памятью формы (shape memory alloys – SMA), которые помимо этого ши-

роко используются для построения микро-насосов, микродатчиков, настраиваемых резонаторов и других интенсивно разрабатываемых устройств и элементов [1]. В таких условиях решающую роль начинают играть кинетические изменения их трибологических характеристик под действием

циклических нагрузок в широком диапазоне частот: от десятков герц до сотен мегагерц, прикладываемых и измеряемых с наноразмерной точностью, которые обеспечиваются, как правило, зондовыми методами с использованием атомно-силовой микроскопии (AFM), как это отмечается в [2]. Получаемые данные позволяют изучать эволюцию повреждений поверхности [3; 4], устанавливать взаимосвязи между дислокационной структурой и полосами скольжения на поверхности металлов в нанометровом масштабе, описывать деформацию зерен [5; 6], отслеживать зарождение и рост нанотрещин, возникающих при нагрузке, особенно циклической, когда действуют механизмы усталостного накопления напряжений [7; 8]. Применением такой техники в исследованиях сверхпроводящих материалов обнаружено, что гидростатическое сдавливание негативно влияет на характеристики сверхпроводника Sr_2RuO_4 , тогда как одноосное сдавливание вызывает повышение критической температуры сверхпроводимости [9; 10].

В настоящей работе было создано устройство на основе многослойного пьезоэлектрического актюатора (ПА), позволяющего осуществлять прецизионные и регулируемые деформации сжатия к исследуемым образцам, с использованием подогрева до 120°C . Очевидным преимуществом представленного устройства является его абсолютно адаптивное встраивание в типовые зондовые микроскопы, что существенно расширяет как их аналитические возможности, так и позволяет

проводить исследования кинетики механических прочностных характеристик.

Материалы и методы

В работе использовался многослойный ПА типа РКЗМАР2 (Thorlabs). Данный актюатор представлял собой устройство с многослойной дискретной структурой, состоящей из пяти элементов, соединенных специальной смесью на основе эпоксидной смолы с включениями стеклянных микрочастиц¹. Максимальное перемещение ПА при напряжении 100 В достигало $10,5 \text{ мкм} \pm 15\%$. Создаваемое сжатие могло варьироваться от 144 до 360 Н^2 .

По результатам проведенного анализа существующих методов калибровки пьезоэлектрических элементов, используемых для деформирования образцов [11; 12], выбор в качестве наиболее приемлемого метода был сделан в пользу емкостного датчика минимальных перемещений.

Была собрана установка, реализующая емкостный метод измерения перемещений, схематично представленная на рисунке 1, а, фотография которой показана на рисунке 1, б. В ней использованы обкладки конденсатора 2. Одна из обкладок микрометрическим винтом 1 могла прецизионно перемещаться, тогда как вторая жестко фиксировалась на ПА 3 относительно опоры 4. Измерения емкости с точностью до $\Delta C_d = 1 \cdot 10^{-5} \text{ пФ}$ производились с помощью LCR-7821 GW Instek. Устанавливалось минимальное расстояние (отличное от 0 без короткого замыкания, которое

¹ Thorlabs Technical Resources // Piezoelectric Tutorial. URL: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=5030/ (дата обращения: 12.12.2022).

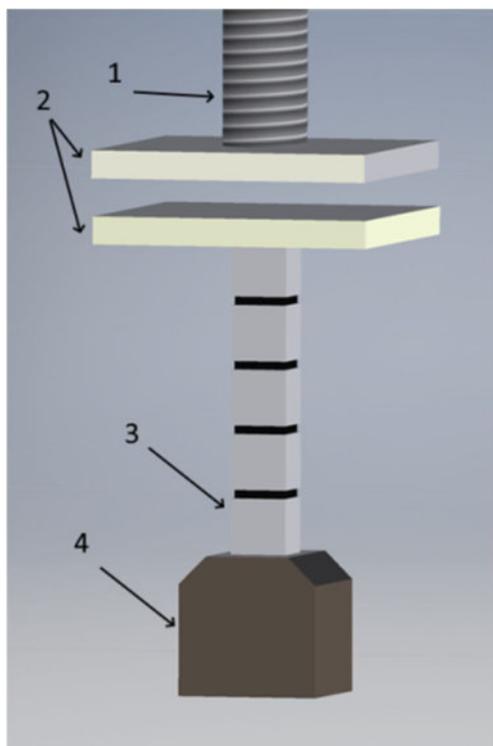
² Piezoelectric Stack, 100V, 10.5 μm , Two End Plates / Piezoelectric Tutorial. URL: <https://>

www.thorlabs.de/drawings/86c519b226f9b1c9-BC9EEE83-CC1F-F2CC-38C941BB2C552E3E/PK3JMAP2-SpecSheet.pdf (дата обращения: 12.12.2022).

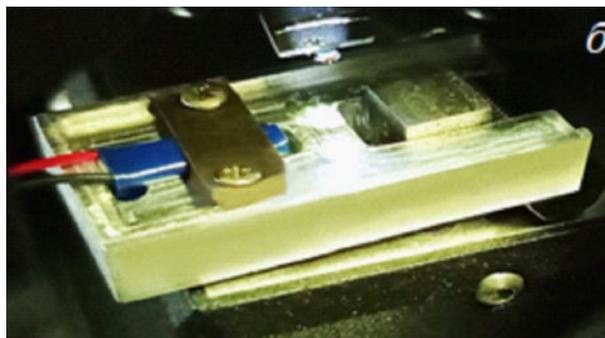
для каждой серии измерений имело случайный характер) между обкладками конденсатора d , когда величина емкости была максимальной согласно $C = \epsilon_0 \epsilon S/d$, где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость воздуха;

S – площадь пластины конденсатора. На этой основе рассчитывались изменения d , возникающие при подаче напряжения на ПА:

$$d = \epsilon_0 \epsilon S/C. \quad (1)$$



а



б

Рис. 1. Схематическое изображение устройства для калибровки ПА РК3JMAP2 (а):
1 – винт тонкой настройки; 2 – пластины конденсатора; 3 – ПА; 4 – неподвижное основание; тензомодуль на сканирующем столике атомно-силового микроскопа (б)

Fig. 1. Schematic representation of the device for calibrating the PK3JMAP2 piezoactuator (a):
1 – fine-tuning screw; 2 – capacitor plates; 3 – piezoactuator; 4 – fixed base; strain gauge module on the scanning stage of an atomic force microscope (б)

Характерные результаты, полученные в одной из 10 серий измерений C при подаче на ПА напряжения, задаваемого от 0 до 100 В с шагом 10 В, и расчетные значения d по формуле (1) проиллюстрированы данными таблицы 1. Линейность изменений величины d от U для наглядности продемонстрирована рисунком 2, что обосновывает применимость представленной методики измерений расширения ПА, способного создавать деформационные воздействия на исследуемые объекты.

Общий анализ по всем проведенным калибровочным сериям подтвердил неизменность абсолютного значения максимально достигаемого при $U = 100$ В расширения ПА, которое составило порядка 10 мкм. Таким образом, был введен коэффициент его динамического расширения $\delta d/\delta U$. Величина $\delta d/\delta U$, как показали все измерения d от U , в каждой серии была практически неизменной и равной $0,098 \cdot 10^{-6}$ м/В (рис. 2).

Таблица 1. Результаты изменений емкости конденсатора от U и расчетные значения d_U для одной из серий измерений

Table 1. The results of changes in the capacitance of the capacitor from U and the calculated values of d for one of the series of measurements

Показатели	$U, В$										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$C, \text{ пФ}$	88,54	90,35	92,23	94,19	96,24	98,38	100,61	102,96	105,41	107,97	113,52
$d_U, \text{ мкм}$	51,19	48,71	48,12	47,75	46,43	46,36	45,01	44,75	43,17	42,26	41,39

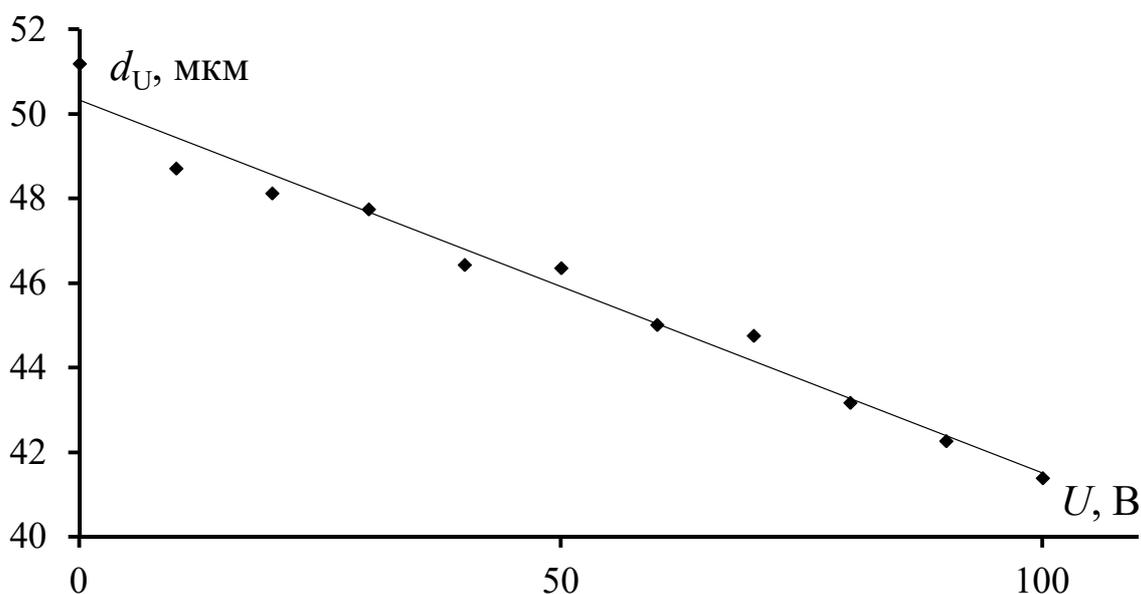


Рис. 2. Характерные перемещения ПА при каждом значении U между начальным и конечным положениями подвижной обкладки конденсатора

Fig. 2. Characteristic movements of the piezo actuator at each value of U between the initial and final positions of the movable capacitor plate

Отметим, что выбор режима работы ПА только на постоянном напряжении полностью исключал его тепловое линейное расширение как в соответствии с его сертификатом¹, так и по контрольным измерениям, выполненным с помощью ИК-камеры.

Было исследовано расширение ПА $D = \Delta d = d_{\max} - d_U$ (d_{\max} – наибольшее расстояние при $U = 0$) как при прямом, так и

при обратном включении прикладываемого напряжения. Полученная зависимость $D(U)$ имела типичную гистерезисную форму, которая не изменялась для каждой серии тестовых испытаний ПА. Для иллюстрации на рисунке 3, а приведен типичный вид $D(U)$, который полностью соответствовал паспортным данным ПА РКЗМАР2. Для сравнения это проиллюстрировано расчетной зависимостью $D(U)$, представленной на рисунке 3, б.

¹ Thorlabs Technical Resources // Piezoelectric Tutorial. URL: https://www.thorlabs.com/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=5030/ (дата обращения: 12.12.2022).

com/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=5030/ (дата обращения: 12.12.2022).

Площади гистерезисных кривых для всех серий проведенных измерений $D(U)$ были одинаковыми, что в соответствии с паспортными данными подтверждало стабильность работы ПА. В значительной степени такой результат полностью соот-

ветствовал режиму его работы при постоянном напряжении. В частотном режиме работы ПА из-за джоулевого нагрева возможны отклонения от линейности и нестабильность, обусловленные ростом потерь энергии – рост площади гистерезисной кривой.

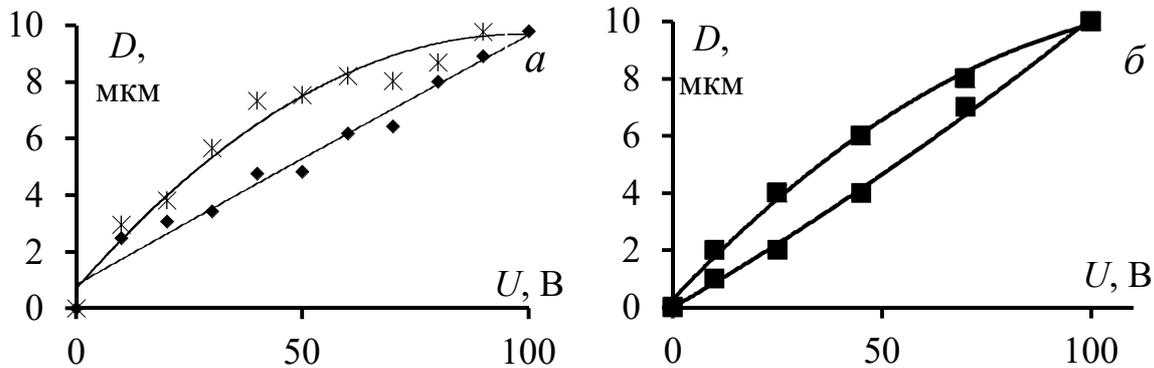


Рис. 3. Измеренные зависимости $D(U)$ с аппроксимирующими зависимостями перемещений ПА (а) и их паспортные значения (б): \blacklozenge – при увеличении U ; $*$ – при уменьшении U

Fig. 3. Measured dependencies $D(U)$ with approximating dependences of displacements of the UA (a) and their passport values (б): \blacklozenge – with increasing U ; $*$ – with decreasing U

Управление работой ПА осуществлялось с помощью высокостабилизированного источника питания, включающего повышающий преобразователь DC-DC напряжения BST900W. При изменении входного напряжения преобразователя в диапазоне 8 – 60 В (до 15 А) выходное напряжение могло задаваться от 10 до 120 В с эффективностью до 85% для рабочей частоты 150 кГц. Максимальный шум выходного напряжения не превышал $\Delta U \sim 10$ мВ. В условиях линейного преобразования U в механические смещения ПА D максимальная величина шумовых смещений ПА ΔD_{\max} при $U_{\max} = 100$ В и для $D_{\max} = 10$ мкм достигала

$$\Delta D_{\max} = \Delta U(D_{\max})/U_{\max} \sim 0,1 \text{ нм.} \quad (2)$$

Достигнутый уровень стабилизации по напряжению вызывал шумовые смещения $\Delta D_{\max}/D_{\max}$, не превышающие 10^{-5} . Оценки показывают, что даже при наибольшем поле измерений для AFM, составляющем 100×100 мкм², эти искажения

не повлияют на измерения деформационных изменений в нанометровой области.

Для расчета полной погрешности в определении емкости были учтены погрешности прямых измерений $\Delta C_r = \delta C_r t_{\alpha N}$ (δC_r – дисперсия для $N = 10$ измерений с $t_{\alpha N} = 1,813$ по уровню $\alpha = 0,95$) и указанная выше точность LCR-7821 GW Instek $\Delta C_d = C_d/2$:

$$\Delta C = \Delta C_d/2 + \Delta C_r. \quad (3)$$

По (1) определялся шаг смещения ПА, соответствующий изменениям напряжения через каждые 10 В. После подстановки (3) в (1) были рассчитаны погрешности в определении ΔD : $D \pm \Delta D = (1,071 \pm 0,160)$ мкм.

Результаты и их обсуждение

В качестве тестового образца для отработки методик измерения деформационных изменений, возникающих в предложенном устройстве (см. рис. 1, б), была

взята матрица светочувствительного сенсора от камеры IMX135¹ с расстоянием между соседними пикселями не более 1,12 мкм. Его размер показан на конфокальном микроскопическом изображении (рис. 4, а, OmegaScope). Предварительный анализ поверхности сенсора выявил дефект в виде трещины шириной 0,4 мкм. Он послужил в качестве объекта для тестовых испытаний. Матрица сенсора была

закреплена в устройстве (см. рис. 1, б) так, чтобы ось указанного дефекта была строго перпендикулярной сжимающему воздействию ПА F_d . Иллюстрации, приведенные на рисунках 4, б и в, демонстрируют реально наблюдавшиеся пропорциональные U изменения ширины трещины под воздействием F_d при 50 и 95 В.

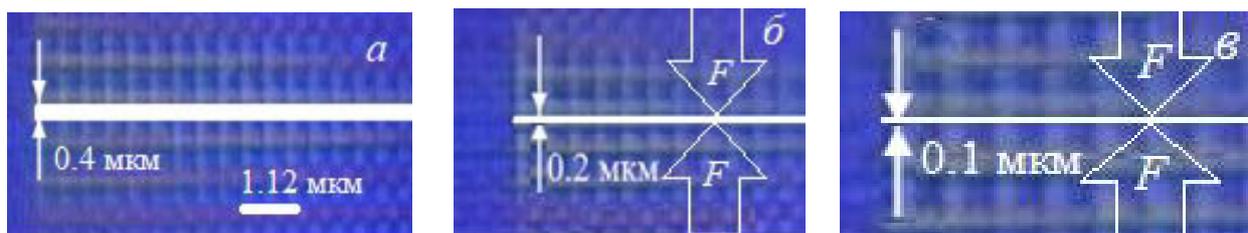


Рис. 4. Конфокальное микроскопическое изображение фрагмента матрицы светочувствительного сенсора от камеры IMX135 с иллюстрацией дефекта в виде трещины: а – без напряжения; б и в – с напряжением на ПА 50 и 95 В соответственно

Fig. 4. Confocal microscopic image of a fragment of the photosensitive sensor matrix from the IMX135 camera with an illustration of a defect in the form of a crack: а – without stress; б and в – with voltage on PA 50 and 95 V, respectively

С учетом полученных данных разработанное устройство и описанные методики измерений были апробированы в условиях линейного и задаваемого деформирования на образцах магнетронной наноплёнки (МН) из ниобия. Бесспорным достоинством явилось их совмещение с одновременными нано- и микроструктурными исследованиями, проводимыми фактически в режиме *in situ* на AFM. МН из Nb (мишень ГИРМЕТа из Nb (99,99%)), магнетронным методом наносились на подложки из: металлической фольги (толщиной около 100 мкм), монокристалла кремния и металлического держателя головки от HDD, обладающего высокой упругостью и гибкостью. Наилучшие результаты были достигнуты для МН именно на этой подложке.

Выбор Nb для нанопленок был продиктован тем, что в этом металле отмечается самая высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_{св}$ (сверхпроводник второго рода, $T_{св} = 9,2$ К) [13–19]. Достигнутый предел $T_{св}$ в сплавах с Nb в настоящее время составил 23 К. Ожидалось, что возникающие высокие микронапряжения и флуктуации решетки при росте МН из Nb (до $\sigma_{сж} \sim 3$ ГПа на глубине 3 нм), существенно дополненные их деформированием в предложенном устройстве, позволит добиться повышения $T_{св}$.

Выбор параметров управляющих магнетронным распылением мишени из Nb осуществлялся по результатам достижения критерия качества, определяемого по минимальным значениям шероховатости либо средней $R_a \rightarrow \min\{R_{ai}\}$, либо средне-

¹ Характеристики матриц Sony Exmor RS, R. Сенсоры Sony IMX. URL: [https://yoursput-](https://yoursputnik.ru/sensory-sony-exmor-serii-imx/)

[nik.ru/sensory-sony-exmor-serii-imx/](https://yoursputnik.ru/sensory-sony-exmor-serii-imx/) (дата обращения: 12.12.2022).

квадратичной $R_q \rightarrow \min\{R_{qi}\}$, применимость которого обоснована ранее в [20], и нашло подтверждение расчетами *ab initio* [21]. Исследования топографии поверхности образцов проводились на AFM

SmartSPM AIST-NT (разрешение по $Z = 30$ нм, латеральное разрешение определялось радиусом зонда кантилевера $R = 5$ нм, что соответствовало погрешности $R/2 = 2,5$ нм).

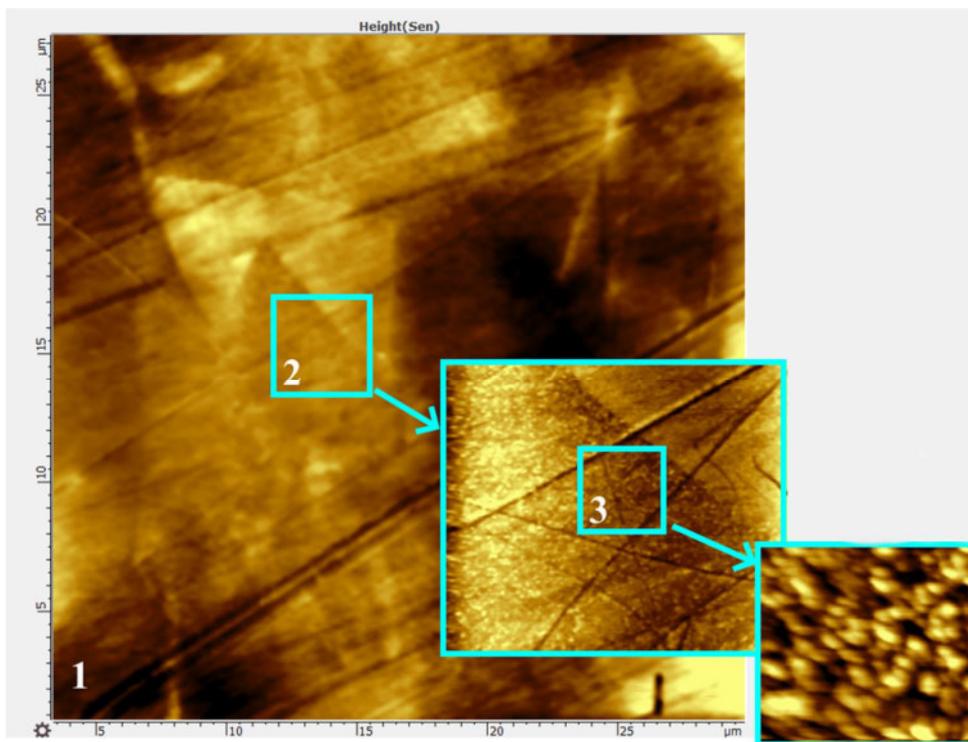


Рис. 5. AFM-изображения структуры поверхности МН из Nb на подложке из держателя головки от HDD. Цифрами обозначены области с соответствующими размерами: 1 – 30×30 мкм²; 2 – 5×5 мкм²; 3 – 1×1 мкм²

Fig. 5. AFM images of the surface structure of Nb MNs on a HDD head holder substrate. Numbers denote AFM images with the corresponding sizes: 1 – $30 \times 30 \mu\text{m}^2$; 2 – $5 \times 5 \mu\text{m}^2$; 3 – $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

Сканирование осуществлялось последовательно в областях с размерами 30×30 , 5×5 и 1×1 мкм². Последовательность полученных AFM-изображений этих областей, обозначенных цифрами 1, 2 и 3, показана на рисунке 5. При сканировании первой области находился фрагмент поверхности МН с характерной особенностью в виде линии после металлообработки (рис. 5, фрагмент 2). Относительно нее в дальнейшем при деформировании изучалась поверхность МН с более высокими разрешениями.

Структурные изменения, возникающие при нагружении ПА с $U = 50$ и 100 В в области 3, для сравнения с их начальным видом (без воздействия ПА), продемонстрированы на рисунке 6. Сжатие образца существенно изменяет первоначальную кластерную структуру поверхности образца [16]. На профилограммах отмечается заметное увеличение латеральных размеров кластеров, их переориентация вдоль деформационного воздействия F и образование складчатой структуры, направленной строго перпендикулярно.

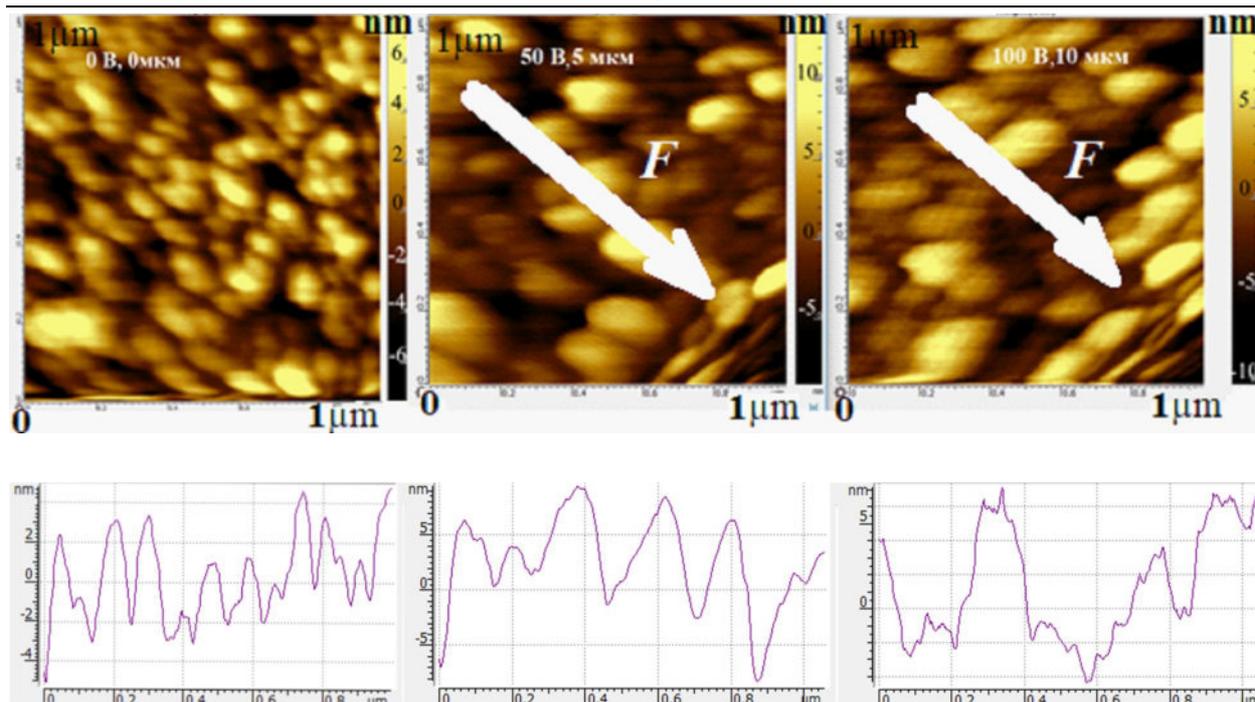


Рис. 6. АСМ-изображения структуры поверхности МН из Nb и их профилограммы без ПА нагружения и при деформировании: 50 В – 5 мкм и 100 В – 10 мкм

Fig. 6. AFM images of the surface structure of Nb MNs and their profilograms without PA loading and under deformation: 50 V – 5 μm and 100 V – 10 μm

Общий анализ АСМ-изображений по индикатрисам, проведенным по максимумам кластерных образований (указаны линиями в верхней строке рисунка б), подтверждает отмеченную тенденцию роста расстояний между ними по мере сжатия. Так, в начальном состоянии оно составляло ~250 нм, при 50 В на ПА ~ 500 нм и при 100 В ~ 650 нм. Такое изменение расстояний между линиями индикатрис, очевидно, было обусловлено изгибом вверх подложки вместе с нанесенной на нее МН. Более важным в такой ситуации является наблюдаемый рост в 2 раза высоты ($h_{\text{кл}}$) кластерных структур – почти до 20 нм при 50 В на ПА – при сжатии на 5 мкм. При этом по профилограммам (см. рис. б) заметно удвоенное изменение высоты кластеров от начального состояния от 6 нм до 12 нм.

При дальнейшем сжатии образца (при 100 В на ПА – 10 мкм) $h_{\text{кл}}$ оставалась неизменной и только отмечался рост расстояний между ними вследствие изгиба

всей подложки. Фактически это указывало на формирование из кластеров только двух слоев. Наблюдаемое ограничение можно объяснить влиянием характерной для этой пленки энергией адгезии $E_{\text{ад}}$. Для оценочного расчета ее величины учтем объем кластера $V_{\text{кл}} = \pi d^2 h_{\text{кл}}$ и плотность ρ_{Nb} , т. е. рассчитаем его массу: $m_{\text{кл}} = \rho_{\text{Nb}} V_{\text{кл}}$. Тогда для формирования второго слоя при сжатии потребуется энергия $(E_{\text{сж}} + E_{\text{кл}})/E_{\text{ад}} > 1$. Это условие вполне выполнимо: во первых, с учетом существенного уменьшения адгезии, характерного для наноразмерных частиц $F_{\text{кл}} = \sigma_{\text{кл}} S$ (из-за естественного сокращения контактной площади с подложкой S даже при неизменном поверхностном натяжении $\sigma_{\text{кл}}$); во вторых, из-за дополнительного вклада, вызываемого сжатием $F_{\text{сж}} = gm_{\text{кл}} = g\rho_{\text{Nb}}\pi d^2 h_{\text{кл}}$. Таким образом, отношение $(F_{\text{сж}} + F_{\text{кл}})/F_{\text{ад}}$, а значит и $(E_{\text{сж}} + E_{\text{кл}})/E_{\text{ад}} > 1$ гарантированно всегда будет больше 1.

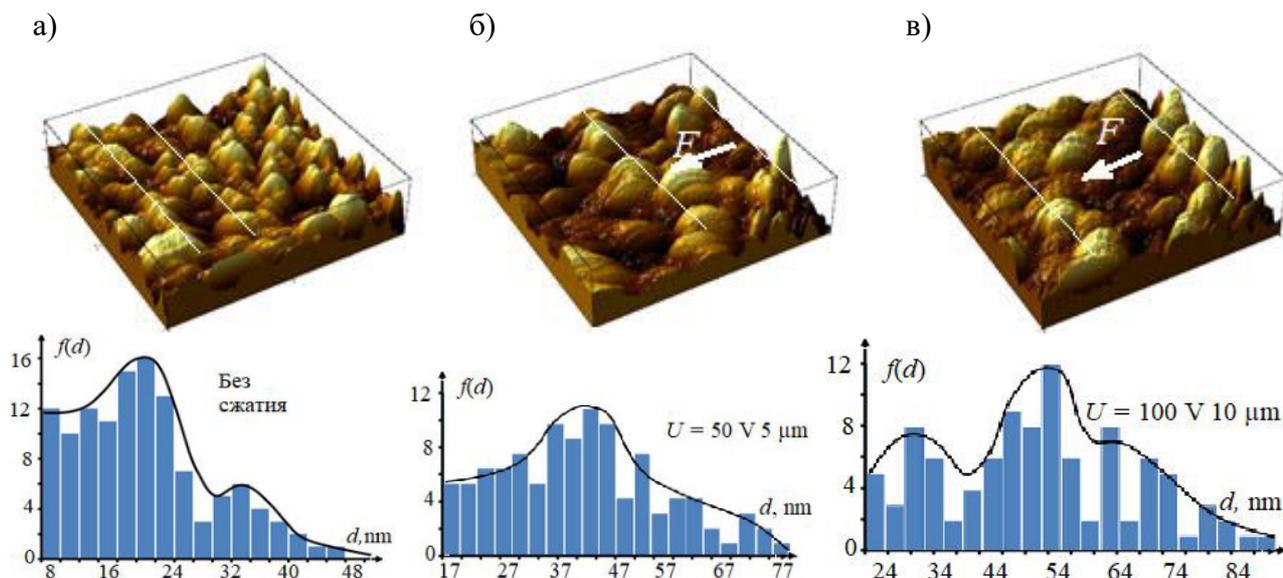


Рис. 7. Тестовая модель в виде магнетронной нанопленки из Nb испытанной в устройстве с изменениями размеров кластеров: а – без сжатия; б – при сжатии 50 В 5 мкм; в – при сжатии 100 В – 10 мкм

Fig. 7. Test model in the form of a Nb magnetron nanofilm proving in a device with changes in cluster sizes: а – without compression; б – with compression of 50 V 5 μm; в – under compression of 100 V 10 μm

Гранулометрический анализ $f(d)$ АСМ-изображений каждой структуры поверхности МН из Nb (см. рис. 6) с аппроксимацией в программной среде Digimaizer показал, что с увеличением давления латеральный размер кластеров заметно возрастал (рис. 7). Фактически сжатие МН характеризовалось общей тенденцией укрупнения размеров кластеров.

Отметим, что начальная структура МН представлена двумя характерными размерами в двух диапазонах: от 16 и 24 нм, от 30 до 40 нм. При сжатии на 5 мкм зависимость $f(d)$ приближалась к нормальной и лежала в диапазоне от 32 до 50 нм. При дальнейшем же увеличении сжатия до 10 мкм возникали уже три размерных диапазона: 24 – 40, 44 – 60 и 64 – 74 нм. Изменения по высоте кластеров при сжатии можно проследить по профилограммам (рис. 7). Так в исходном состоянии МН имела перепад ~ 9 нм, при $U = 50$ В ~ 17 , а при $U = 100$ В ~ 11 нм.

Выводы

1. Разработано и практически апробировано устройство для управляемого механического деформирования образцов с помощью пьезоактюатора, питаемого источником высокостабилизированного постоянного напряжения, в исследованиях на атомно-силовом микроскопе.

2. По результатам динамических испытаний и исследований образца магнетронной нанопленки из ниобия определено пространственное разрешение устройства, составившее $D \pm \Delta D = (1,071 \pm 0,160)$ мкм (точность $\sim 15\%$).

3. Анализ результатов атомно-силовых микроскопических исследований наноструктурных изменений в магнетронных нанопленках из ниобия, вызываемых линейным и контролируемым деформированием пьезоактюатором, подтвердил, что при выполнении условия $(E_{сж} + E_{кл})/E_{ад} > 1$ происходит агрегирование нанокластеров, в том числе послышное.

Список литературы

1. Stachiv I., Alarcon E., Lamac M. Shape memory alloys and polymers for MEMS/NEMS Applications: review on recent findings and challenges in design, preparation, and characterization // *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 415.
2. Tambe S., Bhushan B. In situ study of nano-cracking in multilayered magnetic tapes under monotonic and fatigue loading using an AFM Nikhil // *Ultramicroscopy*. 2004. Vol. 100. P. 359–373.
3. Adhesion and friction in polymer films on solid substrates: conformal sites analysis and corresponding surface measurements / An. R. Huang, L. Mineart, K. P. Dong, Y. Spontak, R. J. Gubbins // *Soft Matter*. 2017. Vol. 13. P. 3492–3505.
4. Braun O. M., Naumovets A. G. Nanotribology microscopic mechanisms of friction // *Surf. Sci. Rep.* 2006. Vol. 60. P. 79–158.
5. Déprés C. F. R. & M. C. F. C. Low-strain fatigue in 316L steel surface grains: a three dimension discrete dislocation dynamics modelling of the early cycles persistent slip markings and micro-crack nucleation little // *Philos. Mag.* 2006. Vol. 86. P. 79–97.
6. Development of fatigue testing system for in-situ observation of stainless steel 316 by HSAFM & SEM / A. F. Payam, O. Payton, L. Picco, S. Moore, T. Martin, A. D. Warren, M. Mostafavi & D. Knowles // *International Journal of Fatigue*. 2019. Vol. 127. P. 1–9.
7. Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers: An in situ AFM study of polybutene under tensile drawing / C. Thomas, R. Seguela, F. Detrez, V. Miri, C. Vanmansart // *Polymer*. 2009. Vol. 50. P. 3714–3723.
8. Micromechanical deformation and recovery processes of nylon-6 rubber thermoplastic vulcanizates as studied by atomic force microscopy and transmission electron microscopy / J. Oderkerk, G. de Schaetzen, B. Goderis, L. Helleman, and G. Groeninckx // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35. P. 6623–6629.
9. Strong increase of T_c Sr_2RuO_4 under both tensile and compressive strain / W. Hicks, D. O. Brodsky, E. A. Yelland, A. S. Gibbs, J. A. N. Bruin, M. E. Barber, S. D. Ekins, K. Nishimura, S. Yonezawa, Y. Maeno and A. P. Mackenzie // *Science*. 2014. Vol. 344. P. 283–285.
10. Higher- T_c superconducting phase in Sr_2RuO_4 induced by in-plane uniaxial pressure / H. Taniguchi, K. Nishimura, S. K. Goh, S. Yonezawa, Y. Maeno // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2015. Vol. 84. P. 153–181.
11. Булыгин Ф. В., Прилепко М. Ю. Калибровка датчиков переменных сил деформационным методом // *Измерительная техника*. 2019. № 6. С. 15–19.
12. A novel approach for realization of primary vibration calibration standard by homodyne laser interferometer in frequency range of 0.1 Hz to 20 kHz / N. Garg, O. Sharma, A. Kumar, M. Schiefer // *Measurement*. 2012. Vol. 45, no. 8. P. 1941–1950.
13. Магнетронные одно- и мультислойные нанопленки из Nb, C и Si / А. П. Кузьменко, Тант Син Вин, Мьо Мин Тан, Нау Динт // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2019. Т. 9, № 4. С. 30–52.
14. Study of Niobium Thin Films under Pressure / G. Prista, S. Gabáni, M. Orendac, V. Komanicky, E. Gazo // *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol. 126. P. 346 – 347.
15. Correlation between stoichiometry of Nb_xN_y coatings produced by DC magnetron sputtering with electrical conductivity and the hall coefficient / G. F. Angélica, A. C. Harvi, E. R. Daniel, R. P. Elisabeth, Wencel C. // *Coating*. 2019. Vol. 196. P. 1–10.
16. Influence of fatigue and bending strain on critical currents of niobium superconducting flexible cables containing Ti and Cu interfacial layers / S. Zou, R. Bai, G. A. Hernandez, V. Gupta,

Y. Cao, J. A. Sellers, C. D. Ellis, M. C. Hamilton // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. Vol. 27, no. 4. 2017. P. 6000605(5).

17. Investigation of NbN and Nb–Si–N coatings deposited by magnetron sputtering / V. I. Ivashchenko, P. L. Scrynskyy, O. S. Lytvyn, V. M. Rogoz, O. V. Sobol, A. P. Kuzmenko, H. Komsta, C. Karvat // Acta physica polonica A. 2015. Vol. 128, no. 5. P. 949–952.

18. Optical properties and residual stress in Nb-Si composite films prepared by magnetron sputtering / J. T. Chien, A. P. Glen, C. J. Cheng, M. T. Fang // Optical Society of America. 2015. Vol. 54, no. 4. P. 959–965.

19. Higher- T_c superconducting phase in Sr_2RuO_4 induced by in-plane uniaxial pressure / H. Taniguchi, K. Nishimura, S. K. Goh, S. Yonezawa, Y. Maeno // J. Phys. Soc. Jpn. 2015. Vol. 84. P. 153–181.

20. Наноразмерная характеристика металлических магнетронных нанопленочных мультислоев из Cr, Cu, Al, Ni на ситалле / А. П. Кузьменко, Нау Динт, А. Е. Кузько, Мью Мин Тан, Тант Син Вин, А. И. Колпаков // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 195–203.

21. Ab initio calculations of aluminium clustering on aluminium surfaces / A. P. Kuz'menko, N. A. Khokhlov, K. K. Lin, M. T. Myo, A. S. Petrov // Journal of Physics: Conf. Series. 2020. Vol. 1455. P. 012001-1 – 012001-5.

References

1. Stachiv I., Alarcon E., Lamac M. Shape memory alloys and polymers for MEMS/NEMS applications: review on recent findings and challenges in design, preparation, and characterization. *Metals*, 2021, vol. 11, pp. 415.

2. Tambe S., Bhushan B. In situ study of nano-cracking in multilayered magnetic tapes under monotonic and fatigue loading using an AFM Nikhil. *Ultramicroscopy*, 2004, vol. 100, pp. 359–373.

3. Huang An. R., Mineart L., Dong K. P., Spontak Y., Gubbins R. J. Adhesion and friction in polymer films on solid substrates: conformal sites analysis and corresponding surface measurements. *Soft Matter.*, 2017, vol. 13, pp. 3492–3505.

4. Braun O. M., Naumovets A. G. Nanotribology microscopic mechanisms of friction. *Surf. Sci. Rep.*, 2006, vol. 60, pp. 79–158.

5. Déprés C. F. R. & M. C. F. C. Low-strain fatigue in 316L steel surface grains: a three dimension discrete dislocation dynamics modelling of the early cycles persistent slip markings and micro-crack nucleation little. *Philos. Mag.*, 2006, vol. 86, pp. 79–97.

6. Payam A. F., Payton O., Picco L., Moore S., Martin T., Warren A. D., Mostafavi M., Knowles D. Development of fatigue testing system for in-situ observation of stainless steel 316 by HSAFM & SEM. *International Journal of Fatigue*, 2019, vol. 127, pp. 1–9.

7. Thomas C., Seguela R., Detrez F., Miri V., Vanmansart C. Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers: an *in situ* afm study of polybutene under tensile drawing. *Polymer*, 2009, vol. 50, pp. P. 3714–3723.

8. Oderkerk J., Schaetzen G. de, Goderis B., Hellemans L., Groeninckx G. Micromechanical deformation and recovery processes of nylon-6 rubber thermoplastic vulcanizates as studied by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. *Macromolecules*, 2002, vol. 35, pp. 6623–6629.

9. Hicks W., Brodsky D. O., Yelland E. A., Gibbs A. S., Bruin J. A. N., Barber M. E., Edkins S. D., Nishimura K., Yonezawa S., Maeno Y., Mackenzie A. P. Strong increase of T_c Sr_2RuO_4 under both tensile and compressive strain. *Science*, 2014, vol. 344, pp. 283–285.
10. Taniguchi H., Nishimura K., Goh S. K., Yonezawa S., Maeno Y. Higher- T_c superconducting phase in Sr_2RuO_4 induced by in-plane uniaxial pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2015, vol. 84, pp. 153–181.
11. Bulygin F. V., Prilepko M. Yu. Kalibrovka datchikov peremennykh sil deformatsionnym metodom [Calibration of variable force sensors by the deformation method]. *Izmeritel'naya tekhnika = Measurement technique*, 2019, no. 6, pp. 15–19.
12. Garg N., Sharma O., Kumar A., Schiefer M. A novel approach for realization of primary vibration calibration standard by homodyne laser interferometer in frequency range of 0.1 Hz to 20 kHz. *Measurement*, 2012, vol. 45, no. 8, pp. 1941–1950.
13. Kuzmenko A. P., Tant Sin Win, Myo Ming Tan, Nau Dint. Magnetrionnye odno- i multislouynye nanoplenki iz Nb, C i Si [Magneton single- and multilayer nanofilms from Nb, C and Si]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 30–52.
14. Prista G., Gabáni S., Orendac M., Komanicky V., Gazo E. Study of niobium thin films under pressure. *Acta Physica Polonica A*, 2014, vol. 126, pp. 346–347.
15. Angélica G. F., Harvi A. C., Daniel E. R., Elisabeth R. P., Wencel C. Correlation between stoichiometry of Nb_xN_y coatings produced by DC magnetron sputtering with electrical conductivity and the hall coefficient. *Coating*, 2019, vol. 196, pp. 1–10.
16. Zou S., Bai R., Hernandez G. A., Gupta V., Cao Y., Sellers J. A., Ellis C. D., Hamilton M. C. Influence of fatigue and bending strain on critical currents of niobium superconducting flexible cables containing Ti and Cu interfacial layers. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, vol. 27, no. 4, pp. 6000605(5).
17. Ivashchenko V. I., Scrynskyy P. L., Lytvyn O. S., Rogoz V. M., Sobol O. V., Kuzmenko A. P., Komsta H., Karvat C. Investigation of NbN and Nb–Si–N coatings deposited by magnetron sputtering. *Acta physica polonica A.*, 2015, vol. 128, no. 5, pp. 949–952.
18. Chien J. T., Glen A. P., Cheng C. J., Fang M. T. Optical properties and residual stress in Nb-Si composite films prepared by magnetron sputtering. *Optical Society of America*, 2015, vol. 54, no. 4, pp. 959–965.
19. Taniguchi H., Nishimura K., Goh S. K., Yonezawa S., Maeno Y. Higher- T_c superconducting phase in Sr_2RuO_4 induced by in-plane uniaxial pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2015, vol. 84, pp. 153–181.
20. Kuzmenko A. P., Nau Dint, Kuzko A. E., Myo Ming Tan, Tant Sin Win, A. I. Nanorazmernaya kharakterizatsiya metallicheskih magnetrionnykh nanoplenochnykh multislouev iz Cr, Cu, Al, Ni na sitalle [Nanoscale characterization of metal magnetron nanofilm multilayers of Cr, Cu, Kolpakov Al, Ni on glass-ceramic]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki = Izvestiya universities. Materials of electronic engineering*, 2016, vol. 19, no. 3, pp. 195–203.
21. Kuz'menko A. P., Khokhlov N. A., Lin K. K., Myo M. T., Petrov A. S. Ab initio calculations of aluminium clustering on aluminium surfaces. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2020, vol. 1455, pp. 012001-1 – 012001-5.

Информация об авторах / Information about the Authors

Петров Андрей Сергеевич, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: petr0v-a-s@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8964-6067

Andrey S. Petrov, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnologies, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: petr0v-a-s@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8964-6067

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

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

Мамонтов Владимир Александрович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0592-3851

Vladimir A. Mamontov, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnologies, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0592-3851

Сизов Александр Семёнович, доктор физико-математических наук, профессор, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: sizov@mail.ru

Aleksander S. Sizov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: sizov@mail.ru

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-134-149>



Форма поверхности магнитной жидкости с ферромагнитным цилиндром в однородном магнитном поле

А. А. Моцар¹, А. Г. Рекс¹ ✉, П. А. Ряполов²

¹ Белорусский национальный технический университет
пр. Независимости 65, г. Минск 220013, Республика Беларусь

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

✉ e-mail: agreks@tut.by

Резюме

Цель. Исследовать форму поверхности плоского слоя магнитной жидкости с погруженным в него ферромагнитным цилиндрическим телом в однородном магнитном поле.

Методы. В экспериментах использованы магнитные жидкости на основе трансформаторного масла ММТ-44 и ММТ-10 с намагниченностью насыщения соответственно 43,8 и 9,6 кА/м. Плоский слой магнитной жидкости формировался путем заполнения немагнитной прямоугольной кюветы размером 57x102 мм. Источник однородного магнитного поля – катушки Гельмгольца с цилиндрической рабочей областью диаметром 0,2 м и высотой 0,2 м. В области расположения кюветы с магнитной жидкостью отклонения напряженности магнитного поля не превышают 0,2%. Искажения однородного магнитного поля создавались помещенным в магнитную жидкость стальным стержнем диаметром 10 мм. Проведено исследование деформации поверхности магнитной жидкости в полях различного направления. Исследования проведены в диапазоне магнитных полей до 30 кА/м.

Результаты. Изучена форма свободной поверхности магнитной жидкости над погруженным в нее цилиндрическим ферромагнитным телом во внешнем однородном магнитном поле. Также были определены экспериментальные зависимости амплитуды деформации свободной поверхности жидкостей с различной намагниченностью насыщения от величины действующего внешнего поля различных направлений. Установлено явление гистерезиса формы свободной поверхности ферромагнитной жидкости при изменении направления изменения магнитного поля. Установлен диапазон критических полей, в котором наблюдался гистерезис формы свободной поверхности.

Вывод. Результаты исследования показывают, что форма свободной поверхности магнитной жидкости с цилиндрическим ферромагнитным стержнем определяется характером искажения однородного магнитного поля, вносимого стержнем. Характер искажения поля зависит от ориентации стержня относительно поля. Помимо ориентации тела на форму поверхности жидкости влияет ее намагниченность насыщения, а также толщина слоя жидкости над телом. Результаты имеют интерес при разработке магнитоуправляемых теплообменных технологий, в системах виброзащиты, а также для контрольно-измерительных систем.

Ключевые слова: магнитная жидкость; свободная поверхность; магнитное поле; ферромагнитный цилиндр.

Финансирование: Публикация подготовлена в рамках выполнения Задания 2.15 государственной программы научных исследований «Энергетические и ядерные процессы и технологии» (2021–2025 гг.) Республики Беларусь, а также в рамках реализации Государственного задания Российской Федерации (№ 0851-2020-0035).

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

Для цитирования: Моцар А. А., Рекс А. Г., Ряполов П. А. Форма поверхности магнитной жидкости с ферромагнитным цилиндром в однородном магнитном поле // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 134–149. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-134-149>

Поступила в редакцию 24.12.2022

Подписана в печать 18.01.2023

Опубликована 27.02.2023

Surface Shape of a Magnetic Fluid with a Ferromagnetic Cylinder in a Uniform Magnetic Field

Alexander A. Motsar¹, Alexander G. Reks¹ ✉, Petr A. Ryapolov²

¹ Belarusian National Technical University
65 Nezavisimosti Ave., Minsk 220013, Republic of Belarus

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

✉ e-mail: agreks@tut.by

Abstract

Purpose. To investigate the surface shape of a flat layer of a magnetic fluid with a ferromagnetic cylindrical body in a uniform magnetic field

Methods. Magnetic fluids based on transformer oil MMT-44 and MMT-10 with saturation magnetization of 43.8 and 9.6 kA/m, respectively, were used in the experiments. A flat layer of magnetic fluid was formed by filling a non-magnetic rectangular cell 57x102 mm in size. The source of a uniform magnetic field is Helmholtz coils with a cylindrical working area 0.2 m in diameter and 0.2 m high. Deviations of the magnetic field strength do not exceed 0.2% in the area where the cell with the magnetic fluid is located. Distortions of a uniform magnetic field were created by a steel rod 10 mm in diameter placed in a magnetic fluid. A study was made of the deformation of the surface of a magnetic fluid in fields of different directions in the range of intensity up to 30 kA/m.

Results. Above a cylindrical ferromagnetic body immersed in a magnetic fluid, the fluid surface was studied under the action of a uniform external magnetic field. Also identified experimental dependences of the deformation amplitude of the free surface of liquids with different saturation magnetization on the magnitude of the acting external field in different directions. The phenomenon of hysteresis of the shape of the free surface of a ferromagnetic fluid is established when the direction of the change in the magnetic field changes. The range of critical fields in which the hysteresis of the free surface shape was observed was established.

Conclusion. The results of the study show that the shape of the free surface of a magnetic fluid with a cylindrical ferromagnetic rod is determined by the nature of the distortion of the uniform magnetic field introduced by the rod. The nature of the field distortion depends on the orientation of the rod relative to the field. The saturation magnetization, as well as the thickness of the liquid layer above the body, affects the shape of the liquid surface in addition to the orientation of the body. The results are of interest in the development of magnetically controlled heat exchange technologies, in vibration protection systems, as well as for control and measuring systems.

Keywords: magnetic fluid; free surface; magnetic field; ferromagnetic cylinder.

Funding: The publication was prepared as part of the implementation of Task 2.15 of the State Research Program "Energy and Nuclear Processes and Technologies" (2021-2025) of the Republic of Belarus, as well as in the framework of the implementation of the State tasks of the Russian Federation (No. 0851-2020-0035).

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

For citation: Motsar A. A., Reks A. G., Ryapolov P. A. Surface Shape of a Magnetic Fluid with a Ferromagnetic Cylinder in a Uniform Magnetic Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tehnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 134–149. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-134-149>

Received 24.12.2022

Accepted 18.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Магнитные жидкости, уникально сочетающие текучесть жидкости и высокую чувствительность к действию внешних магнитных полей, обладают уникальной способностью формирования свободной поверхности, определяемой конфигурацией магнитного поля [1–5]. Поверхность магнитной жидкости может принимать богатое разнообразие форм даже в слабых магнитных полях.

Форма поверхности магнитной жидкости в магнитных полях, помимо научного интереса, имеет возможность практического применения в ряде технических устройств и технологий, таких как теплообменные технологии, устройства виброзащиты, контрольно-измерительные системы и т. п. [2; 3] Отличительной чертой устройств на основе магнитных жидкостей со свободной поверхностью является их легкая адаптация к изменяющимся условиям работы, что придает им совершенно новые качества.

Одним из наиболее ярких примеров являются теплообменные процессы в газожидкостных системах на основе магнитных жидкостей при кипении и барботаже, при закалочном охлаждении [6–9].

Ферромагнитное тело, помещенное во внешнее однородное магнитное поле, искажает это поле, и возникают локальные неоднородности [10]. Если это тело помещено в магнитную жидкость, то возникающие из-за искажений неоднородности поля могут явиться следствием изменения ее формы поверхности.

В [9] установлено, что благодаря искажениям магнитного поля при закалочном охлаждении стального цилиндра в магнитной жидкости происходит перераспределение потока пузырей вокруг этого цилиндра, и это влияет на характеристики

охлаждения. Исследованию влияния искажений магнитного поля на характеристики охлаждения стальных тел различной формы посвящен цикл работ [9; 11–13].

Изучение влияния конфигурации магнитного поля на форму поверхности объема магнитной жидкости, покрывающего намагничивающиеся тела, является важным этапом создания некоторых технических устройств, в частности виброзащитных устройств [14].

Формированию поверхности магнитной жидкости, покрывающей намагничивающиеся тела различной формы, посвящено достаточно много работ. Так в [15] аналитически определены распределение магнитного поля и форма поверхности магнитной жидкости вокруг намагничивающегося шара в однородном магнитном поле. Показано, в однородном магнитном поле происходит перераспределение магнитной жидкости на поверхности намагничивающегося шара из-за искажения поля.

В [16–17] получены аналитические решения, описывающие статическую форму поверхности магнитной жидкости, которая содержит сферические и цилиндрические намагничивающиеся тела в приложенном однородном магнитном поле. Показана возможность распада объема магнитной жидкости на поверхности тел на несколько частей.

Вычисление формы поверхности ферромагнитной жидкости с намагничивающимися телами при учете влияния таких сил, как поверхностное натяжение и сила тяжести, выполнено в [18]. Установлено существование критических полей, при которых наблюдается скачкообразное изменение поверхности магнитной жидкости, сопровождающееся разрывом объема

жидкости на несколько частей. Гистерезис поверхности магнитной жидкости на намагничивающемся цилиндре исследован численно и экспериментально [19].

В работах [20–23] было исследовано теоретическое и экспериментальное деформирование поверхности плоского слоя магнитной жидкости с намагничивающимся шаром внутри в однородном магнитном поле. Соответствие результатов теории и эксперимента достигнуто в работе [21].

Представленные в данной работе исследования деформирования поверхности плоского слоя магнитной жидкости, вызванного введением в объем жидкости намагничивающегося цилиндра во внешнем однородном магнитном поле, являются продолжением выполненных [20–22] исследований.

Цель исследования – экспериментальное изучение особенностей формирования свободной поверхности плоского слоя магнитной жидкости с погруженным в него ферромагнитным цилиндрическим телом во внешнем однородном магнитном поле.

Материалы и методы

Рассматривается свободная поверхность плоского слоя магнитной жидкости, внутри которого на некоторой глубине горизонтально расположено цилиндрическое ферромагнитное тело (рис. 1). При помещении данной системы во внешнее однородное магнитное поле ферромагнитный цилиндр вокруг себя создает локальные неоднородности магнитного поля, которые деформируют поверхность жидкости, и она становится неплоской.

В эксперименте стальной цилиндрический стержень жестко закреплен на дне прямоугольной кюветы размером $a \times b \times c$, наполненной магнитной жидкостью. Стержень фиксировался на дне кюветы в отверстиях торцевых граней. Расстояние между торцевыми гранями кюветы $a = 57$ мм, между боковыми гранями $b = 102$ мм. С целью сокращения воздействия краевого эффекта длина стержня была больше чем размер кюветы. Радиус стержня $R_b = 10$ мм, его длина $l = 160$ мм. Стержень расположен симметрично относительно боковых и торцевых граней кюветы.

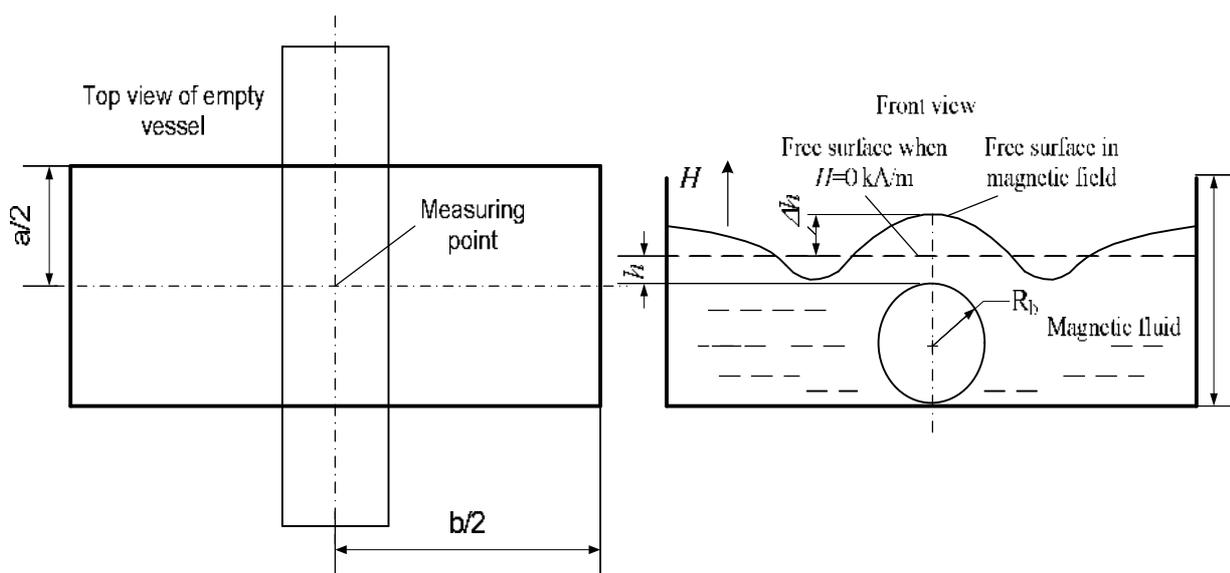


Рис. 1. Геометрия задачи и эксперимента

Fig. 1. Geometry of problem and experiment

Кювета со стержнем располагалась в однородном магнитном поле, которое создается катушками Гельмгольца. Рабочая область катушек Гельмгольца представляет собой цилиндрическую область диаметром 0,2 м и высотой 0,2 м. Отклонения напряженности магнитного поля в области помещенной кюветы с ферромагнитной жидкостью не превышают 0,2%. Высокая степень однородности поля обеспечивает отсутствие магнитных сил, действующих на магнитную жидкость, поэтому в отсутствие ферромагнитного стержня поверхность слоя магнитной жидкости является плоской.

При выполнении экспериментов осуществлялось наблюдение за формой поверхности магнитной жидкости над стержнем при различных значениях напряженности внешнего однородного магнитного поля H . Напряженность магнитного поля изменялась квазистатически небольшими ступенями с выдержкой каждого значения в течение 1 мин. Исследования проведены в диапазоне магнитных полей до 30 кА/м.

Толщина слоя h магнитной жидкости, определяемая как толщина слоя жидкости над верхней точкой поверхности цилиндра (рис. 1) в отсутствие магнитного поля, варьировалась за счет заполнения кюветы различными объемами магнитной жидкости.

С помощью микрометрического щупа с тонкой немагнитной иглой проводились измерения амплитуды деформации Δh свободной поверхности ферромагнитной жидкости. Точка над центром цилиндра, равноудаленная от торцевых граней кюветы, была выбрана точкой измерения.

Образцы магнитных жидкостей на основе трансформаторного масла ММТ-44 и ММТ-10 с различной величиной намагниченности насыщения были использованы в проведенных экспериментах. Магнитная фаза – наночастицы магнетита, стабилизированные поверхностно-активным веществом, в качестве которого выбрана олеиновая кислота.

В таблице указаны основные характеристики используемых образцов магнитных жидкостей.

Таблица 1. Физические свойства исследуемых жидкостей

Table 1. Physical properties of the studied liquids

Свойства жидкостей Properties of fluids	ММТ-44	ММТ-10
Жидкая основа Liquid base	Трансформаторное масло	
Намагниченность насыщения M_s , кА/м Saturation magnetization M_s , kA/m	43,8	9,6
Начальная магнитная восприимчивость, χ_0 Initial magnetic susceptibility, χ_0	2,7	0,1
Плотность ρ , кг/м ³ Density ρ , kg/m ³	1400	1115
Поверхностное натяжение σ , мН/м Surface tension σ , mN/m	28	30
Угол смачивания цилиндра θ_c , град Cylinder wetting angle θ_c , deg.	46±2	31±2
Угол смачивания стенок кюветы θ_w , град Wetting angle of the cuvette walls θ_w , deg.	46±2	31±2

Результаты и их обсуждение

Характер искажения магнитного поля вокруг цилиндрического стержня и, соответственно, деформирования плоской поверхности магнитной жидкости зависит от направления поля относительно стержня. Исходя из данного факта в исследовании рассматривалось несколько вариантов направления магнитного поля.

В первом случае поле направлено вертикально, перпендикулярно к исходной плоской равновесной поверхности магнитной жидкости.

Во втором – направление поля горизонтально, параллельно поверхности жидкости. В этом случае характер деформирования поверхности жидкости зависит от расположения стержня относительно поля.

Вертикальное магнитное поле

В случае вертикального направления магнитного поля, перпендикулярного оси цилиндра, возникающие искажения поля приводят к его перераспределению вокруг цилиндра. В результате максимальные значения поля наблюдаются в верхней и нижней точках поверхности цилиндрического стержня, где направление поля нормально к поверхности. Минимальное же значение поля наблюдается вдоль боковых поверхностей, где поле касательно.

Поскольку длина стержня выбрана значительно большей, чем ширина слоя магнитной жидкости, то в области этого слоя влияние краевых эффектов, связанных с торцами стержня, минимально.

Во внешнем вертикальном магнитном поле с напряженностью H из-за искажений поля ферромагнитным цилиндром возникает локальная объемная магнитная сила $\mu_0 M(H) \text{grad}H$, где μ_0 – абсолютная магнитная восприимчивость, M – намагниченность жидкости, $\text{grad}H$ – градиент напряженности магнитного поля. Под действием этой силы происходят локальные деформации исходной плоской поверхности слоя магнитной жидкости.

Вертикальное поле приводит к натеканию жидкости на верхнюю поверхность стержня и появлению возвышения в виде продольного вала. Такое появление вала обусловлено максимальным значением напряженности поля в этой области. Характерная форма поверхности слоя магнитной жидкости ММТ-10 показана на рисунке 2. Поскольку в области боковых поверхностей напряженность поля минимальна, то в этой области уровень жидкости понижается, и возникают продольные канавки.

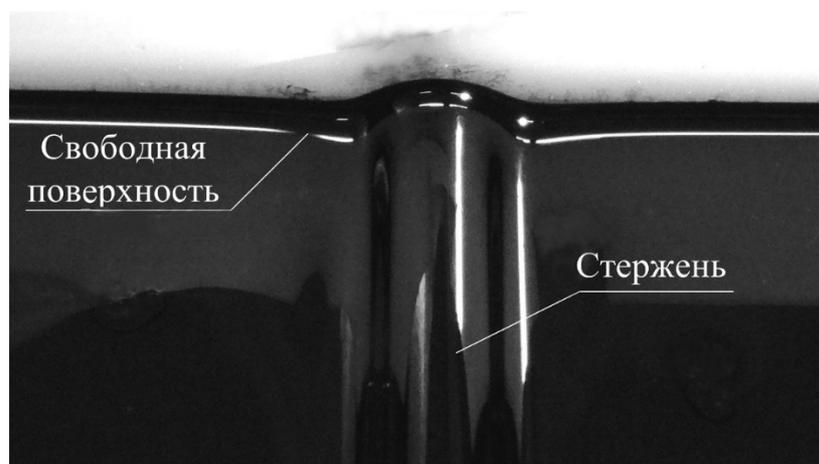


Рис. 2. Поверхность слоя магнитной жидкости ММТ-10 в вертикальном магнитном поле напряженностью 22,62 кА/м

Fig. 2. The surface of a layer of magnetic fluid MMT-10 in a vertical magnetic field ($H = 22.6$ kA/m)

Исследования выполнены для разных толщин слоя h магнитной жидкости над цилиндром, которая измерялась в отсутствие магнитного поля. При измерении амплитуды деформации Δh поверхности жидкости над цилиндром за начало отсчета выбрана исходная плоская поверхность магнитной жидкости без магнитного поля (см. рис. 1).

Величина внешнего поля H и свойства ферромагнитной жидкости оказывают влияние на форму возвышения и амплитуду деформации свободной поверхности Δh . Из-за отсутствия влияния краевых

эффектов торцов стержня амплитуда деформации вдоль стержня практически постоянна.

С ростом напряженности внешнего магнитного поля амплитуда деформации поверхности Δh монотонно растет, что иллюстрируется рисунком 3 для жидкостей с различной намагниченностью насыщения. Одновременно с этим уровень жидкости вблизи боковых поверхностей цилиндра, где поле минимально, постепенно понижается, и при некотором значении напряженности поля становится видимой часть боковой поверхности цилиндра.

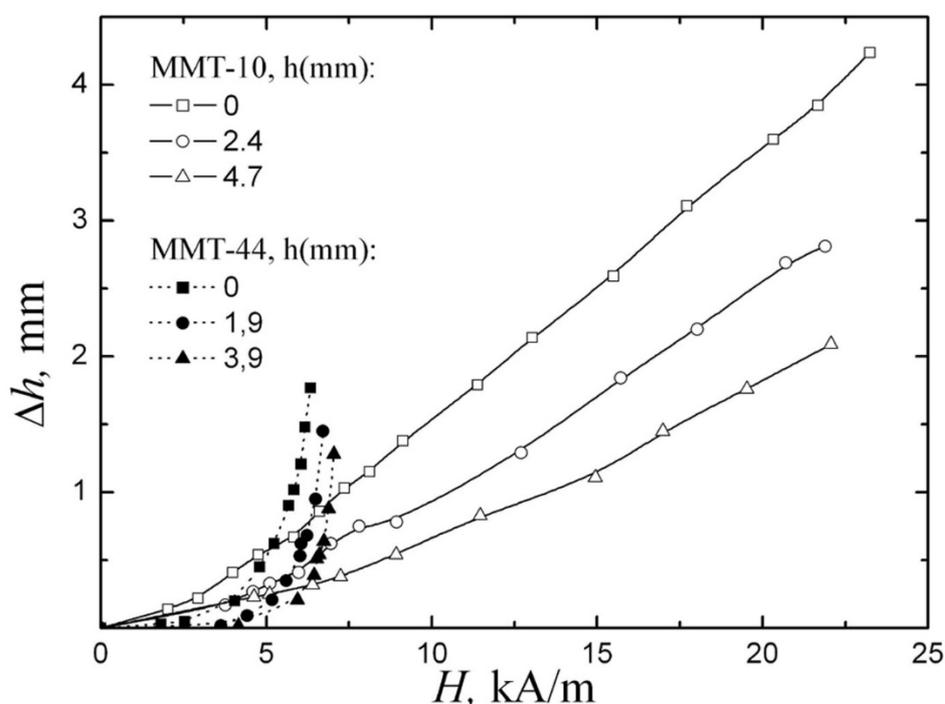


Рис. 3. График зависимости амплитуды деформации Δh ферромагнитных жидкостей ММТ-10 и ММТ-44 от напряженности магнитного поля H при различных значениях толщин слоя жидкости h

Fig. 3. Graph of dependence of the amplitude of deformation Δh of magnetic fluids ММТ-10 and ММТ-44 on the magnetic field strength H for different thicknesses of the liquid layer h

Приведенные на рисунке 3 данные свидетельствуют, что поверхность жидкостей с более сильными магнитными свойствами более чувствительна к искажениям магнитного поля. С увеличением напряженности поля амплитуда деформации жидкости ММТ-44 растет значительно быстрее (окрашенные точки), чем у жидкости ММТ-10 (неокрашенные точки).

Объясняется это более высокими значениями действующей объемной магнитной силы, величина которой пропорциональна намагниченности жидкости.

Сравнение деформации поверхности слоев различной толщины показывает, что слои большей толщины деформируются слабее по сравнению с тонкими слоями. Обусловлено это тем, что поверхность

толстого слоя находится дальше от поверхности цилиндра, и в этой области искажения поля слабее.

При увеличении поля возможно развитие неустойчивости поверхности магнитной жидкости, выражающееся в появлении системы пиков на поверхности жидкости.

В момент достижения полем критического значения $H_{кр1}$ на поверхности жидкости над цилиндром возникает цепочка пиков локальной неустойчивости (рис. 4, а). При дальнейшем увеличении напряженности внешнего поля существует некоторое значение $H_{кр2}$, при котором пики неустойчивости покрывают всю остальную поверхность слоя жидкости (рис. 4, б). Над цилиндром пики неустой-

чивости возникают раньше, чем на остальной поверхности, поскольку из-за искажений поля его величина в этой области выше.

Величина критического поля зависит от толщины слоя жидкости над цилиндрическим телом. Длина волны неустойчивости, определяемая как расстояние между вершинами пиков, в области над цилиндром меньше, чем вне его. Так, для приведенных на рисунке 4 фотографий она соответственно равна 7,8 и 11,7 мм.

На поверхности жидкости ММТ-10, характеризуемой более слабыми магнитными свойствами, в исследуемом диапазоне полей намагниченность жидкости не достигала критического значения, и поэтому на поверхности жидкости неустойчивость не развивалась.

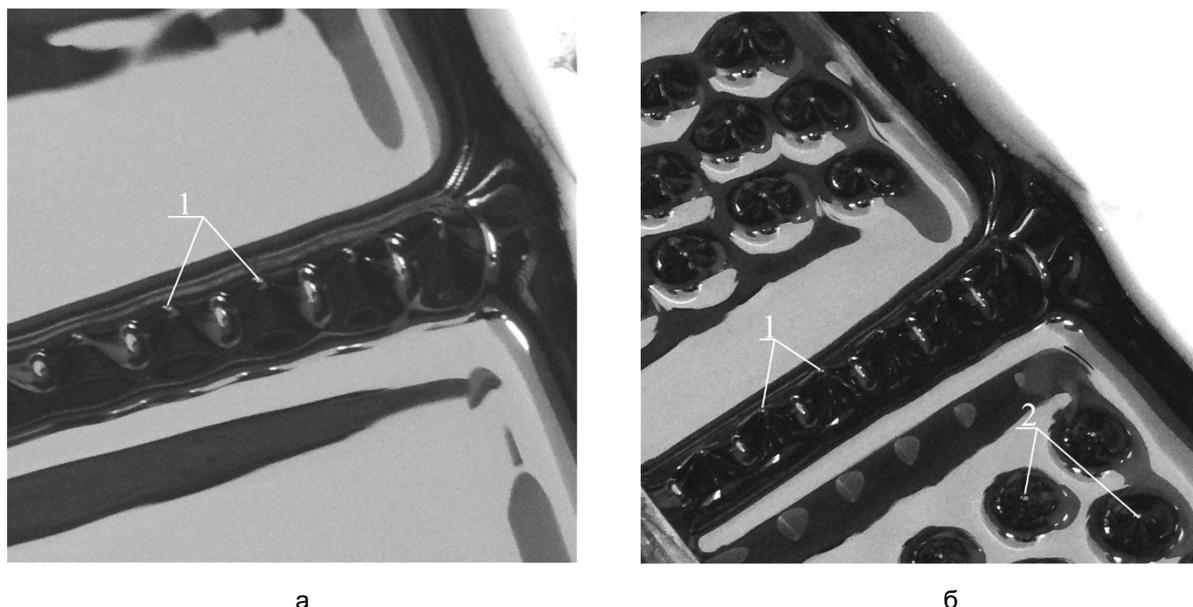


Рис. 4. Пики неустойчивости на поверхности магнитной жидкости ММТ-44 в вертикальном однородном магнитном поле: а – пики неустойчивости над цилиндром; $H = 7,2$ кА/м; б – пики неустойчивости вне цилиндра, $H = 7,9$ кА/м

Fig. 4. Peaks of instability on the surface of magnetic fluid MMT-44 in a vertical uniform magnetic field: а – peaks of instability above the cylinder, $H = 7,2$ кА/м; б – instability peaks outside the cylinder, $H = 7,9$ кА/м

Горизонтальное магнитное поле

В горизонтальном магнитном поле рассмотрены два случая расположения стержня относительно поля. В первом слу-

чае стержень располагался перпендикулярно направлению поля. Во втором случае стержень был сориентирован вдоль поля.

Перераспределение поля вокруг ферромагнитного цилиндрического стержня в первом случае происходит таким образом, что максимальное значение напряженности H принимает у боковой поверхности стержня, а на верхней и нижней поверхностях стержня формируется зона с минимальным значением H . Натекание жидкости на боковую поверхность тела, когда оно погружено в жидкость не полностью, происходит из-за конфигурации поля.

Если тело полностью погружено в жидкость, на поверхности жидкости вдоль цилиндрического стержня образуется продольное углубление, которое увеличивается с ростом напряженности магнитного поля. Рисунок 5 иллюстрирует график зависимости амплитуды деформации поверхности жидкости ММТр-44 от значений напряженности магнитного поля. Измерение амплитуды деформации поверхности при увеличении поля производилось вплоть до появления поверхности цилиндра.

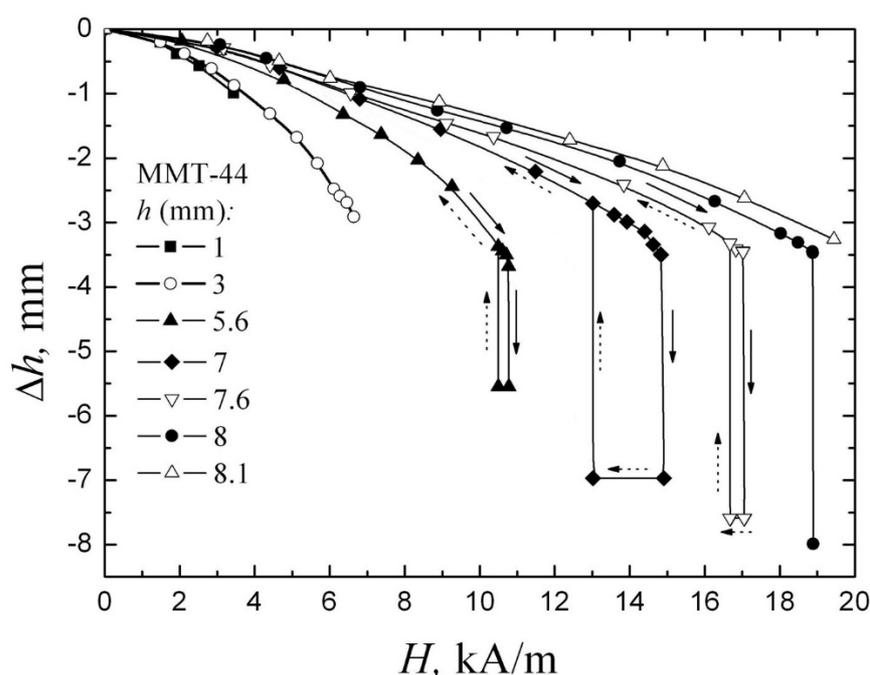


Рис. 5. График зависимости амплитуды деформации поверхности жидкости ММТ-44 над цилиндрическим стержнем от напряженности магнитного поля H для различных толщин слоя жидкости h

Fig. 5. Graph of dependence of the deformation amplitude of the MMT-44 liquid surface over a cylindrical rod on the magnetic field strength H for different thicknesses of the liquid layer h

Сравнение приведенных зависимостей показывает, что с ростом толщины слоя скорость изменения амплитуды деформации Δh уменьшается. При этом для $h = 1$ и 3 мм углубление монотонно увеличивалось вплоть до поверхности стержня. Для $h \geq 5,6$ мм установлено существование некоторого критического поля H_1 , при достижении которого скачком происхо-

дит разрыв слоя жидкости, выражающийся в скачкообразном росте углубления вплоть до поверхности стержня. Вдоль стержня образуется продольный вертикальный канал, ширина которого увеличивается с ростом поля H . Для данной жидкости при достижении толщины слоя $h = 8,1$ мм в диапазоне исследуемых полей разрыв слоя не наблюдался.

Показано явление гистерезиса формы поверхности жидкости: при обратном направлении изменения поля канал над цилиндром исчезает также скачкообразно в полях H_2 , меньших H_1 . Гистерезис поверхности иллюстрируется зависимостями для толщин слоя для $h = 5,6; 7$ и $7,6$ мм (рис. 5). Прерывистой стрелкой

обозначено изменение амплитуды деформации поверхности жидкости при уменьшении поля, а при увеличении поля – сплошной стрелкой.

Зависимости критических полей H_1 и H_2 , а также их разности ΔH от толщины слоя жидкости h представлены на рисунке 6.

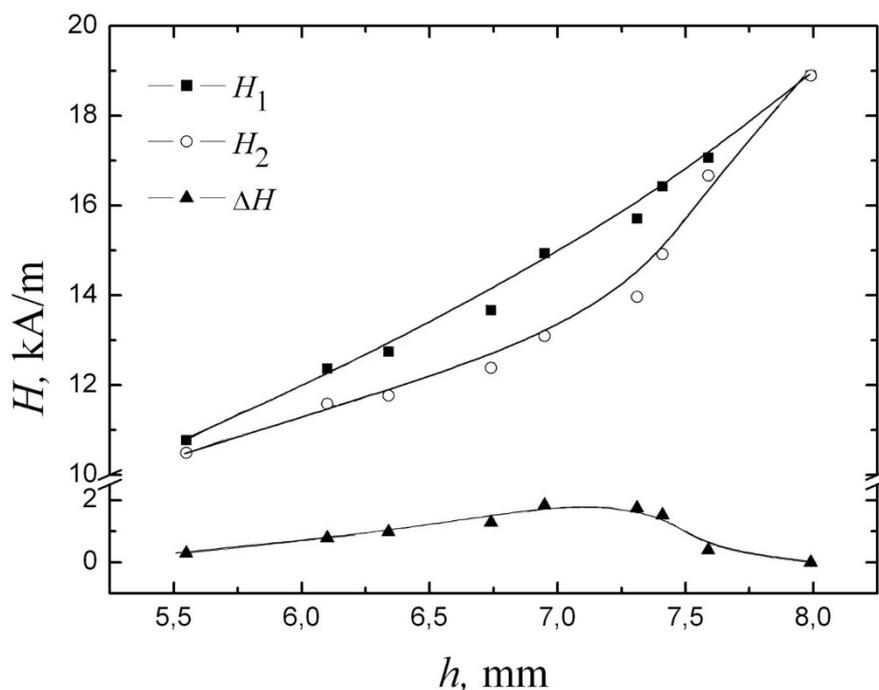


Рис. 6. Критические поля для различной толщины слоя жидкости h

Fig. 6. Critical fields for different liquid layer thickness h

Гистерезис формы поверхности наблюдался только в определенном диапазоне толщин слоя жидкости h .

Для иллюстрации образования и развития разрыва поверхности жидкости был проведен качественный эксперимент со слоем жидкости в тонком вертикальном щелевом канале. На рисунке 7 представлены фотографии формы поверхности жидкости над цилиндрическим телом в узком зазоре между двумя стеклянными пластинами. Ввиду натекания жидкости на стенки пластин фотографии отображают только качественное изменение формы.

Фотография, приведенная на рисунке 7, б, иллюстрирует форму поверхности

жидкости в случае, когда величина приложенного поля $H < H_1$. На фотографиях, приведенных на рисунках 7, в, г, изображена форма поверхности после разрыва слоя жидкости над телом ($H \geq H_1$).

На рисунке 8 приведены зависимости амплитуды деформации поверхности от напряженности магнитного поля для жидкости с более слабыми магнитными свойствами ММТ-10. Здесь же для сравнения приведены зависимости и для жидкости ММТ-44.

Нужно отметить, что разрывы поверхности магнитной жидкости могут наблюдаться и в полях постоянных магнитов, например, кольцевых с образованием внутри жидкости газовых полостей [24].

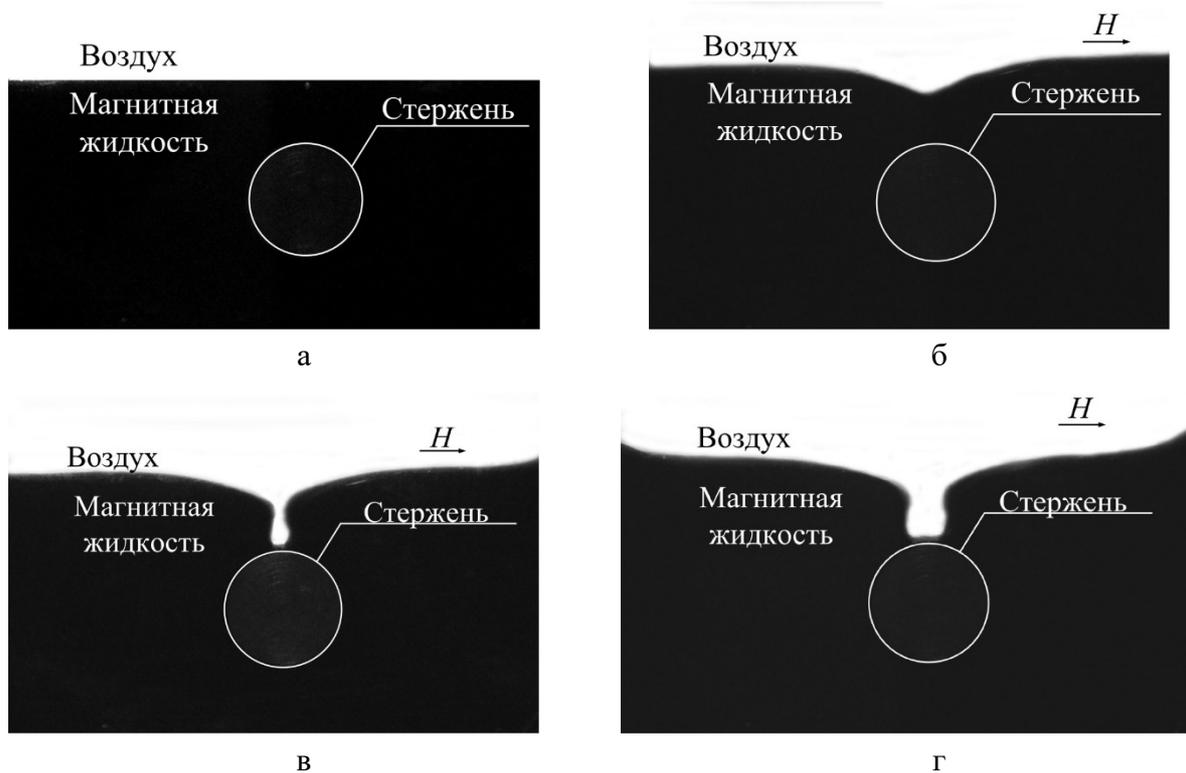


Рис. 7. Форма поверхности магнитной жидкости с разрывом над цилиндром: а – $H = 0$ кА/м; б – $H = 9,21$ кА/м; в – $H = 12,7$ кА/м; г – $H = 24,37$ кА/м

Fig. 7. The shape of the magnetic fluid surface with a discontinuity above the cylinder: а – $H = 0$ кА/м; б – $H = 9,21$ кА/м; в – $H = 12,7$ кА/м; г – $H = 24,37$ кА/м

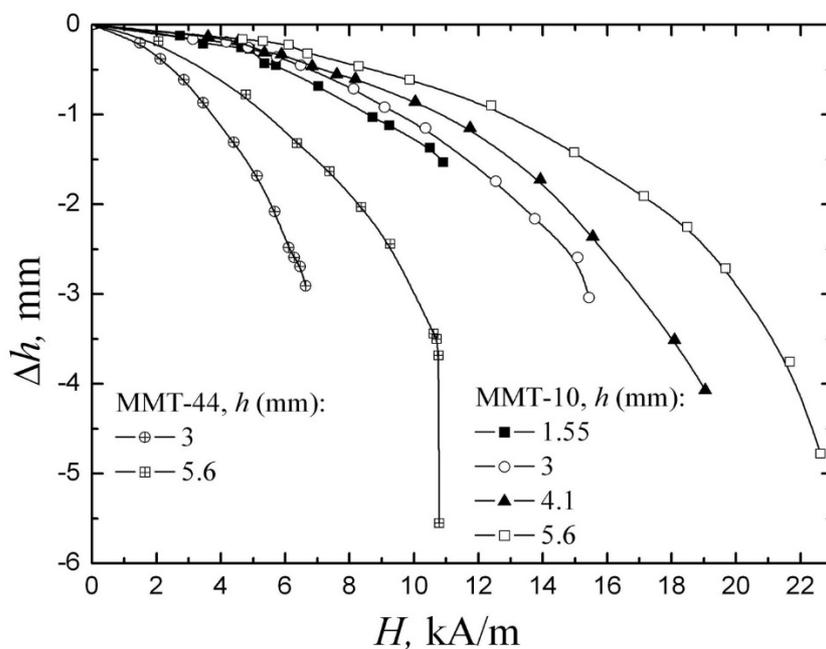


Рис. 8. Зависимость амплитуды деформации поверхности жидкости над цилиндром от напряженности поля H для жидкостей MMT-10 и MMT-44

Fig. 8. Dependence of the deformation amplitude of the liquid surface above the cylinder on the field strength H for MMT-10 and MMT-44 liquids

Для жидкости ММТ-10 с ростом поля углубление увеличивалось медленнее, чем для жидкости ММТ-44. Скачкообразного разрыва слоя жидкости над стержнем не наблюдалось. В диапазоне исследуемых полей амплитуда деформации поверхности была одинакова для прямого и обратного хода измерений и гистерезис формы поверхности отсутствовал.

Для второго случая, когда цилиндр сориентирован вдоль направления поля, то вокруг него образуется зона с минимальным значением H . При неполном покрытии стержня жидкость оттекает от его боковых поверхностей и натекает на боковые стенки кюветы. При некотором значении поля жидкость даже перестает контактировать с поверхностью цилиндра. Форма свободной поверхности жидкости представляет собой две криволинейные поверхности, расположенные под некоторым углом к горизонту. В случае полного погружения стержня жидкость также стремится освободить зону малой напряженности вокруг тела, в результате чего жидкость натекает на боковые стенки кюветы, а на поверхности жидкости вдоль стержня образуется углубление. При усилении поля растет размер углубления. При некотором значении H начинает просматриваться поверхность тела возле торцевых граней кюветы, однако в центре кюветы в рассматриваемых диапазонах полей на стержне всегда наблюдалось некоторое количество жидкости. Таким образом, при продольном расположении стержня уровень жидкости не является одинаковым вдоль стержня.

Выводы

Результаты исследования показывают, что форма свободной поверхности магнитной жидкости с цилиндрическим ферромагнитным стержнем определяется характером искажения однородного магнитного поля, вносимого стержнем. Характер искажения поля зависит от ориентации стержня относительно поля. Помимо ориентации тела на форму свободной поверхности жидкости значительное влияние оказывает ее намагниченность насыщения, а также толщина слоя жидкости над телом.

В вертикальном поле из-за его искажения происходит натекание жидкости на верхнюю поверхность стержня с образованием возвышения в виде продольного вала, амплитуда которого растет с увеличением поля. Существуют критические значения полей, при которых происходит качественное изменение формы поверхности жидкости и на ней развивается неустойчивость. При $H > H_{кр1}$ неустойчивость начинает развиваться в области поверхности жидкости над цилиндром, а затем и на остальной поверхности.

В горизонтальном поле на поверхности жидкости вдоль стержня образуется продольное углубление, амплитуда которого увеличивается с ростом напряженности магнитного поля. Определено, что существует критическое поле для некоторого диапазона толщин слоя магнитной жидкости. Такое поле приводит к разрыву сплошного слоя жидкости над телом с образованием воздушного канала над ним. Обнаружено существование гистерезиса поверхности магнитной жидкости, в соответствии с которым смыкание канала происходит при меньших значениях поля.

Список литературы

1. Rosensweig R. E. Ferrohydrodynamics. Cambridge, USA, Cambridge University Press, 1985. 344 p.

2. Баштовой В. Г., Берковский Б. М., Вислович А. Н. Введение в термомеханику магнитных жидкостей. М.: ИВТАН СССР, 1985. 188 с.
3. Берковский Б. М., Медведев В. Ф., Краков М. С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
4. Magnetic fluids and Applications Handbook / editor-in-chief B. Berkovski; ed. V. Bash-tovoi. New York, USA, Begell House Inc. Publishers, 1996. 851 p.
5. Рекс А. Г. Некоторые вопросы механики магнитожидкостных систем со свободной поверхностью. Минск: Белорус. национальный технический ун-т, 2005. 256 с.
6. Симоновский А. Я. Теплоперенос при закалочном охлаждении в магнитной жидкости // Магнитная гидродинамика. 1988. № 2. С. 67–72.
7. Баштовой В. Г., Краков М. С., Тайц Е. М. Управление теплообменом в системах с границей раздела магнитной и немагнитной жидкостей // Магнитная гидродинамика. 1989. № 4. С. 60–66.
8. Баштовой В. Г., Волкова О. Ю., Рекс А. Г. Влияние ориентации магнитного поля на процесс теплопереноса при кипении магнитных жидкостей // Магнитная гидродинамика. 1992. № 2. С. 27–31.
9. Гогосов В. В., Кирюшин В. В., Симоновский А. Я. Управление тепло- и массопереносом в магнитных жидкостях // Магнитная гидродинамика. 1994. Т. 30, № 2. С. 163–170.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 т. 4-е изд., стереот. М.: Физматлит, 2005. Т. 8. 656 с.
11. Экспериментальное исследование форм свободной поверхности магнитной жидкости, окружающей намагничивающуюся пластину, во внешнем магнитном поле / В. В. Гогосов, О. А. Гришанина, В. В. Кирюшин, А. Я. Симоновский // Магнитная гидродинамика. 1998. Т. 34, № 1. С. 40–49.
12. Теоретическое описание форм свободной поверхности магнитной жидкости, окружающей намагничивающуюся пластину, во внешнем магнитном поле / В. В. Гогосов, О. А. Гришанина, В. В. Кирюшин, А. Я. Симоновский // Магнитная гидродинамика. 1998. Т. 34, № 1. С. 50–57.
13. Распределение поля температур на поверхности и внутри намагничивающегося шара при его охлаждении в магнитной жидкости в приложенных магнитных полях. Эксперименты и численные решения / В. В. Гогосов, Х. Д. Искандеров, В. В. Кирюшин, А. Я. Симоновский // Магнитная гидродинамика. 1999. Т. 35, № 2. С. 184–194.
14. Bashtovoi V., Motsar A., Reks A. Energy dissipation in a finite volume of magnetic fluid // Journal of magnetism and magnetic materials. 2017. Vol. 431. P. 245–248.
15. Гогосов В. В., Симоновский А. Я., Шапошникова Г. А. Гидродинамика магнитных жидкостей. Некоторые модели и примеры их применений // Труды математического института им. А. Стеклова. 1989. Т. 186. С. 140–149.
16. Surface of magnetic fluid containing a spherical body in the uniform magnetic field / K. Zimmermann, I. Zeidis, V. Naletova, V. Turkov, P. Goncharov // The 15th Riga and 6th PAMIR conference on fundamental and applied MHD. 2005. Vol. 1. P. 373–376.
17. Surface of magnetic fluid containing magnetizable bodies in an applied uniform magnetic field / K. Zimmermann, V. A. Naletova, I. Zeidis, V. A. Turkov, D. A. Pelevina, V. Bohm, J. Popp. // Magnetohydrodynamics. 2008. Vol. 44, no. 2. P. 175–181.
18. Налетова В. А., Пелевина Д. А., Турков В. А. Статика магнитной жидкости, содержащей концентраторы магнитного поля // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2009. № 6. С. 3–10.

19. Behavior of a free surface of a magnetic fluid containing a magnetizable cylinder / V. A. Naletova, V. A. Turkov, D. A. Pelevina, A. V. Rozin, K. Zimmermann, J. Popp, I. Zeidis // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. Vol. 324. P. 1253–1257.
20. Free surface of magnetic fluid with a spherical ferromagnetic body in uniform magnetic field / V. Bashtovoi, A. Motsar, V. Naletova, A. Reks, D. Pelevina // *Magneto hydrodynamics*. 2013. Vol. 49, no. 3-4. P. 592–595.
21. Magnetic fluid with a spherical ferromagnetic body in a uniform magnetic field. Theory and experiment / D. Pelevina, V. Naletova, V. Bashtovoi, A. Motsar, A. Reks // *Magneto hydrodynamics*. 2014. Vol. 50, no. 1. P. 83–90.
22. The shape of the magnetic fluid surface above a magnetizable sphere in a uniform magnetic field / V. G. Bashtovoi, A. A. Motsar, V. A. Naletova, A. G. Reks // *Technical physics*. 2015. Vol. 60, no. 10. P. 1437–1442. <http://doi.org/10.1134/S1063784215100060>.
23. Spherical magnetizable body partially immersed in a magnetic fluid in a uniform magnetic field / D. A. Pelevina, O. A. Sharova, D. I. Merkulov, V. A. Turkov, V. A. Naletova // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 494. P. 165751. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165751>.
24. The behaviour of gas inclusions in a magnetic fluid in a non-uniform magnetic field / P. A. Ryapolov, V. M. Polunin, E. B. Postnikov, V. G. Bashtovoi, A. G. Reks, E. A. Sokolov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. Vol. 497. P. 165925. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165925>.

References

1. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, USA, Cambridge University Press, 1985. 344 p.
2. Bashtovoy V. G., Berkovskiy B. M., Vislovich A. N. *Vvedenie v termomekhaniku magnitnykh zhidkостей* [Introduction to Thermomechanics of Magnetic Fluids]. Moscow, IVTAN SSSR Publ., USA, 1985. 188 p.
3. Berkovskiy B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. *Magnitnye zhidkosti* [Magnetic Fluids: Engineering Applications]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 240 p.
4. *Magnetic fluids and Applications Handbook*; editor-in-chief B. Berkovski; ed. V. Bashtovoi. New York, USA, Begell House Inc. Publishers, 1996. 851 p.
5. Reks A. G. *Nekotoryye voprosy mekhaniki magnitozhidkostnykh sistem so svobodnoy poverkhnost'yu* [Some aspects of the mechanics of magnetic fluid systems with a free surface]. Minsk, Belarusian National Technical Univ. Publ., 2005. 256 p.
6. Simonovskii A. Ya. *Teploperenos pri zakalochnom okhlazhdenii v magnitnoi zhidkosti* [Heat transfer during quench-cooling in a magnetic field]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magneto hydrodynamics*, 1988, vol. 24, no. 2, pp. 67–72.
7. Bashtovoi V. G., Krakov M. S., Taitis E. M. *Upravlenie teploobmenom v sistemakh s granitsej razdela magnitnoi i nemagnitnoi zhidkостей* [Controlling the exchange of heat in systems with a boundary of separation between]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magneto hydrodynamics*, 1989, vol. 25, no. 4, pp. 60–66.
8. Bashtovoi V. G., Volkova O. Yu., Reks A. G. [Influence of magnetic field orientation on the heat transfer process during boiling of magnetic liquids]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magneto hydrodynamics*, 1992, vol. 28, no. 2, pp. 27–31.

9. Gogosov V. V., Kiryushin V. V., Simonovskii A. Ya. Upravlenie teplo- i massoperenosom v magnitnykh zhidkostyakh [Control of the heat and mass transfer in magnetic fluids]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*, 1994, vol. 30, no. 2, pp. 163–170.
10. Landau L. D., Lifshits Ye. M. Teoreticheskaya fizika [Theoretical physics]. 4th ed. Moscow, Fizmatlit Publ., 2005, vol. 8. 656 p.
11. Gogosov V. V., Grishanina O. A., Kiryushin V. V., Simonovskii A. Ya. Eksperimental'noe issledovanie form svobodnoi poverkhnosti magnitnoi zhidkosti, okruzhayushchei namagnichivayushchuyusya plastinu, vo vneshnem magnitnom pole [Experimental investigations of the free surface of a magnetic fluid, surrounding a magnetizable plane in an external magnetic field]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*, 1998, vol. 34, no. 1, pp. 40–49.
12. Gogosov V. V., Grishanina O. A., Kiryushin V. V., Simonovskii A. Ya. Teoreticheskoe opisanie form svobodnoi poverkhnosti magnitnoi zhidkosti, okruzhayushchei namagnichivayushchuyusya plastinu, vo vneshnem magnitnom pole [Theoretical description of a free surface shapes of a magnetic fluid. Surrounding a magnetizable plate in an external magnetic field]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*, 1998, vol. 34, no. 1, pp. 50–57.
13. Gogosov V. V., Iskanderov Kh. D., Kiryushin V. V., Simonovskii A. Ya. Raspreделение polya temperatur na poverkhnosti i vnutri namagnichivayushchegosya shara pri ego okhlazhdenii v magnitnoi zhidkosti v prilozhennykh magnitnykh polyakh. Eksperimenty i chislennyye resheniya [Temperature distribution on the surface and in the interior of a magnetizable sphere during cooling in a magnetic fluid in applied magnetic fields. Experiments and numerical solutions]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetohydrodynamics*, 1999, vol. 35, no. 2, pp. 184–194.
14. Bashtovoi V., Motsar A., Reks A. Energy dissipation in a finite volume of magnetic fluid. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2017, vol. 431, pp. 245–248.
15. Gogosov V. V., Simonovskii A. Ya., Shaposhnikova G. A. Gidrodinamika magnitnykh zhidkostey. Nekotoryye modeli i primery ikh primeneniy [Hydrodynamics of Magnetic Fluids. Some models and examples of their applications]. *Trudy matematicheskogo instituta im. A. Steklova = Proceedings of the Mathematical Institute A. Steklov*, 1989, vol. 186, pp. 140–149. (In Russ.)
16. Zimmermann K., Zeidis I., Naletova V., Turkov V., Goncharov P. Surface of magnetic fluid containing a spherical body in the uniform magnetic field. *The 15th Riga and 6th PAMIR conference on fundamental and applied MHD*, 2005, vol. 1, pp. 373–376.
17. Zimmermann K., Naletova V. A., Zeidis I., Turkov V. A., Pelevina D. A., Bohm V., Popp J. Surface of magnetic fluid containing magnetizable bodies in an applied uniform magnetic field. *Magnetohydrodynamics*, 2008, vol. 44, no 2, pp. 175–181.
18. Naletova V. A., Pelevina D. A., Turkov V. A. Statika magnitnoy zhidkosti, sodержashchey kontsentratory magnitnogo polya [Static of a magnetic fluid containing magnetic field concentrators]. *Izvestiya RAN. Mekhanika zhidkosti i gaza = Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Fluid and gas mechanics*, 2009, no. 6, pp. 3–10.
19. Naletova V. A., Turkov V. A., Pelevina D. A., Rozin A. V., Zimmermann K., Popp J., Zeidis I. Behavior of a free surface of a magnetic fluid containing a magnetizable cylinder. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, vol. 324, pp. 1253–1257.
20. Bashtovoi V., Motsar A., Naletova V., Reks A., Pelevina D. Free surface of magnetic fluid with a spherical ferromagnetic body in uniform magnetic field. *Magnetohydrodynamics*, 2013, vol. 49, no. 3-4, pp. 592–595.
21. Pelevina D., Naletova V., Bashtovoi V., Motsar A., Reks A. Magnetic fluid with a spherical ferromagnetic body in a uniform magnetic field. Theory and experiment. *Magnetohydrodynamics*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 83–90.

22. Bashtovoi V. G., Motsar A. A., Naletova V. A., Reks A. G. The shape of the magnetic fluid surface above a magnetizable sphere in a uniform magnetic field. *Technical physics*, 2015, vol. 60, no. 10, pp. 1437–1442. <http://doi.org/10.1134/S1063784215100060>

23. Pelevina D. A., Sharova O. A., Merkulov D. I., Turkov V. A., Naletova V. A. Spherical magnetizable body partially immersed in a magnetic fluid in a uniform magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019, vol. 494, pp. 165751. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165751>

24. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Postnikov E. B., Bashtovoi V. G., Reks A. G., Sokolov E. A. The behaviour of gas inclusions in a magnetic fluid in a non-uniform magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 497, pp. 165925. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165925>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Моцар Александр Александрович, кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры ЮНЕСКО «Энергосбережение и возобновляемые источники энергии», Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, e-mail: alexfx20@yandex.ru

Alexander A. Motsar, Cand. of Sci. (Engineering), Researcher of the UNESCO Chair "Energy Saving and Renewable Energy Sources", Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: alexfx20@yandex.ru

Рекс Александр Георгиевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры ЮНЕСКО «Энергосбережение и возобновляемые источники энергии», Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, e-mail: agreks@tut.by

Alexander G. Reks, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the UNESCO Chair "Energy Saving and Renewable Energy Sources", Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: agreks@tut.by

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, ORCID: 0000-0001-7712-0682

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-150-162>



Изучение условий экспрессного определения элементов, образующих неметаллические включения в марганцовистой стали, на искровом атомно-эмиссионном спектрометре ARL iSpark 8860

**М. С. Герасимова¹ ✉, Е. В. Якубенко¹, Ю. Н. Орехова¹, И. С. Щеренкова¹,
Т. С. Шацких^{1,2}, Т. Н. Ермолаева²**

¹ ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»
пл. Металлургов 2, г. Липецк 398040, Российская Федерация

² Липецкий государственный технический университет
ул. Московская 30, г. Липецк 398600, Российская Федерация

✉ e-mail: margaritas401@mail.ru

Резюме

Цель. Изучение условий экспрессного определения Mn, Si, Ca, Al, S, образующих неметаллические включения в марганцовистых сталях, с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ARL iSpark 8860 с искровым возбуждением спектров, оценка и улучшение градуировочных характеристик элементов, статистическое подтверждение правильности результатов измерений.

Методы. Определение элементов, образующих неметаллические включения, проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с искровым возбуждением спектра ARL iSpark 8860 фирмы Thermo Fisher Scientific (США). Подготовку проб монолитных образцов стали к атомно-эмиссионному спектральному анализу проводили с применением фрезерного и шлифовального станков.

Результаты. Обоснована актуальность разработки экспресс-методики проведения количественной оценки уровня элементов, образующих неметаллические включения и подтверждена перспективность использования искрового атомно-эмиссионного спектрального метода для определения концентрации неметаллических включений в металлопродукции. Установлены метрологические характеристики определения элементов, образующих неметаллические включения в марганцовистых сталях: уравнения градуировочных функций, коэффициенты корреляции, пределы обнаружения и количественного определения. Показана необходимость корректировки градуировочных графиков с применением стандартных образцов состава марганцовистых сталей. Подтверждено улучшение метрологических характеристик спектрального анализа с использованием стандартных образцов состава марганцовистых сталей УГ-90 и УГ-102 производства ЗАО «ИСО» в рабочем диапазоне концентраций определяемых элементов, снижение пределов обнаружения Mn, Al и погрешности определения Mn, Si, Ca, Al.

Вывод. Улучшены метрологические характеристики определения массовых долей Mn, Si, Ca, Al, составляющих основную номенклатуру неметаллических включений марганцовистых сталей. Статистически подтверждена высокая прецизионность измерения концентрации элементов, входящих в состав включений типов: Al_2O_3 , Al_2O_3 -CaO-MgO, Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MnS, Al_2O_3 -MnS-CaS, Al_2O_3 -MnS-MgO, CaS, MnS, с применением теста Стьюдента. Показано отсутствие систематической погрешности результатов и правильность определения Mn, Si, Ca, общего и растворимого Al, составляющих неметаллические включения.

Ключевые слова: искровая атомно-эмиссионная спектрометрия; неметаллические включения; пробоподготовка; стандартные образцы; предел количественного определения; градуировочный график.

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

Для цитирования: Изучение условий экспрессного определения элементов, образующих неметаллические включения в стали на искровом атомно-эмиссионном спектрометре ARL iSpark 8860 / М. С. Герасимова, Е. В. Якубенко, Ю. Н. Орехова, И. С. Щеренкова, Т. С. Шацких, Т. Н. Ермолаева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 150–162. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-150-162>

Поступила в редакцию 20.12.2022

Подписана в печать 17.01.2022

Опубликована 27.02.2022

Study of Conditions for Express Determination of Elements Forming Nonmetallic Inclusions in Manganese Steel on the ARL iSpark 8860 Spark Atomic Emission Spectrometer

Margarita S. Gerasimova¹ ✉, Elena V. Yakubenko¹, Yuliya N. Orekhova¹,
Irina S. Shcherenkova¹, Tatyana S. Shackih^{1,2}, Tatyana N. Ermolaeva²

¹ Novolipetsk Steel Company

2 Metallurgov sq., Lipetsk 398040, Russian Federation

² Lipetsk State Technical University

30 Moskovskaya Str., Lipetsk 398600, Russian Federation

✉ e-mail: margaritas401@mail.ru

Abstract

Purpose of research. Study of the conditions for the express determination of Mn, Si, Ca, Al, S forming nonmetallic inclusions in manganese steels using the ARL iSpark 8860 atomic emission spectrometer with spark excitation of spectra, evaluation and improvement of the calibration characteristics of the determination of elements, statistical confirmation of the correctness of measurement results.

Methods. Determination of elements forming nonmetallic inclusions was carried out on an atomic emission spectrometer with spark excitation of spectra ARL iSpark 8860 manufactured by Thermo Fisher Scientific (USA). The preparation of samples for atomic emission spectral analysis was carried out using semi-automatic milling and flat-grinding machines.

Results. The relevance of the development of an express methodology for the quantitative assessment of the level of non-metallic inclusions is substantiated and the prospectivity of using the spark atomic emission spectral method to determine the concentration of non-metallic inclusions in metal products is confirmed. Metrological characteristics of determination of mass fractions of Mn, Si, Ca, Al, S forming nonmetallic inclusions in manganese steels, equations of calibration functions and correlation coefficients, limits of detection and quantitative determination are established. The necessity of adjustment of calibration charts with the use of standard samples of the composition of manganese steels is shown. The improvement of the metrological characteristics of spectral analysis using standard samples of the composition of manganese steels UG-90 and UG-102 produced by ISO C/JSC in the operating range of concentrations of

the defined elements, reduction of the detection limits of Mn, Al and the error of determination for Mn, Si, Ca, Al was confirmed.

Conclusion. The metrological characteristics of determining the mass fractions of Mn, Si, Ca, Al, which make up the main nomenclature of nonmetallic inclusions (NMI) of manganese steels, have been improved. The high precision of measuring the concentration of elements included in the inclusions of the following types has been statistically confirmed: Al_2O_3 , Al_2O_3 -CaO-MgO, Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MnS, Al_2O_3 -MnS-CaS, Al_2O_3 -MnS-MgO, CaS, MnS. Using a simple Student's test, the absence of a systematic error in the results and the correctness of the determination of Mn, Si, Ca, total and soluble Al, which make up non-metallic inclusions, are shown. The successfully completed first stage of the study, in turn, will allow a high degree of reliability to assess the level of inclusions by spark atomic emission spectrometry in manganese steels.

Keywords: spark atomic emission spectrometry; nonmetallic inclusions; sample preparation; standard samples; quantitative determination limit; linearity range of the calibration chart.

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

For citation: Gerasimova M. S., Yakubenko E. V., Orekhova Y. N., Shcherenkova I. S., Shackih T. S., Ermolaeva T. N. Study of Conditions for Express Determination of Elements Forming Nonmetallic Inclusions in Manganese Steel on the ARL iSpark 8860 Spark Atomic Emission Spectrometer. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(1): 150–162. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-150-162>

Received 20.12.2022

Accepted 17.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Потребительские свойства металлопродукции зависят от концентрации определяющих марку стали химических элементов, размерных характеристик и количества находящихся в матрице неметаллических включений (НМВ). Наличие НМВ Al_2O_3 , Al_2O_3 -CaO-MgO, Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MnS, Al_2O_3 -MnS-CaS, Al_2O_3 -MnS-MgO, CaS, MnS существенно снижает их технологические и механические свойства, способствуя образованию различного рода дефектов [1–4], поэтому развитие методов аналитического контроля НМВ на всех этапах производства металлопродукции особенно актуально.

Методы контроля НМВ отличаются разнообразием. Наиболее широко распространенными в лабораториях металлургических предприятий являются стандартизованные (ГОСТ 1778. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений) металлографические способы определения НМВ [5] в сталях, основанные на сравнении с эталонными шкалами. Методы сканирующей

электронной микроскопии, комбинированные с электролитической экстракцией, также хорошо зарекомендовали себя в анализе НМВ при определении их размерных характеристик и объемного распределения, например, в никелевых сплавах [6–8].

При определении массовой доли НМВ в исследовательской практике используются такие прецизионные, высокочувствительные физико-химического методы, как, например, метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с потенциометрической электролитической экстракцией [7] и фракционный газовый анализ [9–13].

Вышеперечисленные методы отличаются длительностью, трудоемкостью, которые зачастую определяются продолжительной пробоподготовкой (необходимостью изготовления шлифов, проведения электролитической экстракции или изготовления компактных образцов).

В настоящее время при определении НМВ особое внимание уделяется повышению экспрессности анализа. Лидирующее

положение среди других методов по экспрессности занимает метод искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС) [14–16]. Современные спектрометры оснащаются новейшими программными продуктами, которые за одно измерение позволяют проводить математическую обработку спектра множества искр с предоставлением информации о количественном элементном составе и концентрации НМВ.

С помощью программной опции Spark-DAT (Spark - Data Analysis and Treatment) атомно-эмиссионного спектрометра ARL iSpark 8860 можно определить концентрации более 30 легирующих и следовых элементов в стали менее чем за 1 мин, количество, состав НМВ.

Массовая доля элемента в составе включений (C_{insol}) зависит от общей (C_{tot}) и растворенной в матрице (C_{sol}) концентраций элемента. Эта зависимость описывается следующими уравнениями:

$$C_{sol} = FC_{tot}; \quad (1)$$

$$C_{insol} = C_{tot} - C_{sol}, \quad (2)$$

где F – отношение суммы интенсивностей, относящихся к содержанию растворённого элемента (I_{sol}), к сумме всех интенсивностей (I_{tot});

$$F = \frac{\sum I_{sol}}{\sum I_{tot}}. \quad (3)$$

Таким образом, учитывая зависимости (1)–(3), улучшение метрологических характеристик определения массовых долей Mn, Si, Ca, Al является необходимым условием повышения точности установления уровня НМВ типов Al_2O_3 , Al_2O_3 -CaO-MgO, Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MnS, Al_2O_3 -MnS-CaS, Al_2O_3 -MnS-MgO, CaS, MnS.

Цель работы – изучение условий экспрессного определения Mn, Si, Ca, Al, S, образующих неметаллические включения в марганцовистых сталях, с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ARL

iSpark 8860 с искровым возбуждением спектров, метрологическая оценка результатов анализа и правильности определения элементов.

Материалы и методы

Объекты исследования – образцы, отобранные от слябов марганцовистой стали.

Для контроля правильности выполнения измерений использовали стандартные образцы (СО) сталей углеродистых и легированных типов 30Л, 10Г2БД, 05кп, 30, Св-15ГСТЮЦА, 08Ю, производства ЗАО «ИСО» (Россия, г. Екатеринбург): ИСО УГ 90, ИСО УГ 102, ИСО УГ 125, УГ 2л, УГ95, УГ 113, С 042, ИСО 002.

Измерения проводили с применением искрового атомно-эмиссионного спектрометра ARL iSpark 8860 фирмы Thermo Fisher Scientific (США), оснащенного программной опцией Spark-DAT, для анализа и идентификации неметаллических включений.

Подготовку монолитных проб стали к атомно-эмиссионному анализу осуществляли на фрезерном и плоскошлифовальном станках.

Результаты и их обсуждение

Особенности возбуждения спектра для последующего определения НМВ

Механизм искрового возбуждения спектра заключается в следующем: под действием высоковольтного разряда, сопровождающегося быстрым локальным разогревом участка монолитного образца стали, происходит образование твёрдых частиц в атмосфере аргона [17]. Количество испаряемого искрой материала образца определяется энергией искрового разряда, которая может изменяться от 0,05 до 0,2 Дж на искру. В свою очередь, общая масса испаряемого искрой вещества на практике составляет от 50 до 100 нг. Частота искровых разрядов обычно лежит в

интервале 100...800 Гц [12]. Размер частиц аэрозоля пробы не превышает 2 мкм при оптимальных параметрах искрового разряда [18].

В зависимости от степени возбуждения элемента условия спектрометра распределены на три фазы. К первой фазе относится анализ легковозбудимых легируемых элементов; ко второй – анализ микроэлементов; третья фаза приходится на анализ трудновозбудимых компонентов, таких как С, N, O.

Время полного анализа для одного образца спектрального оборудования ARL

iSpark 8860 составляет 22 с. При этом общее количество искр, приходящихся на одно измерение, составляет около 4500, основная доля которых формирует зону анализа диаметром от 3,1 до 3,3 мм (рис. 1, Q₅ и Q₆). При этом первые 500 искр обеспечивают чистоту анализируемой поверхности и стабилизацию искрового разряда, в то время как последующие 1500 искр проходят математическую обработку программной опцией Spark-DAT для оценки уровня и номенклатуры НМВ (общее время оценки не превышает 8 с).

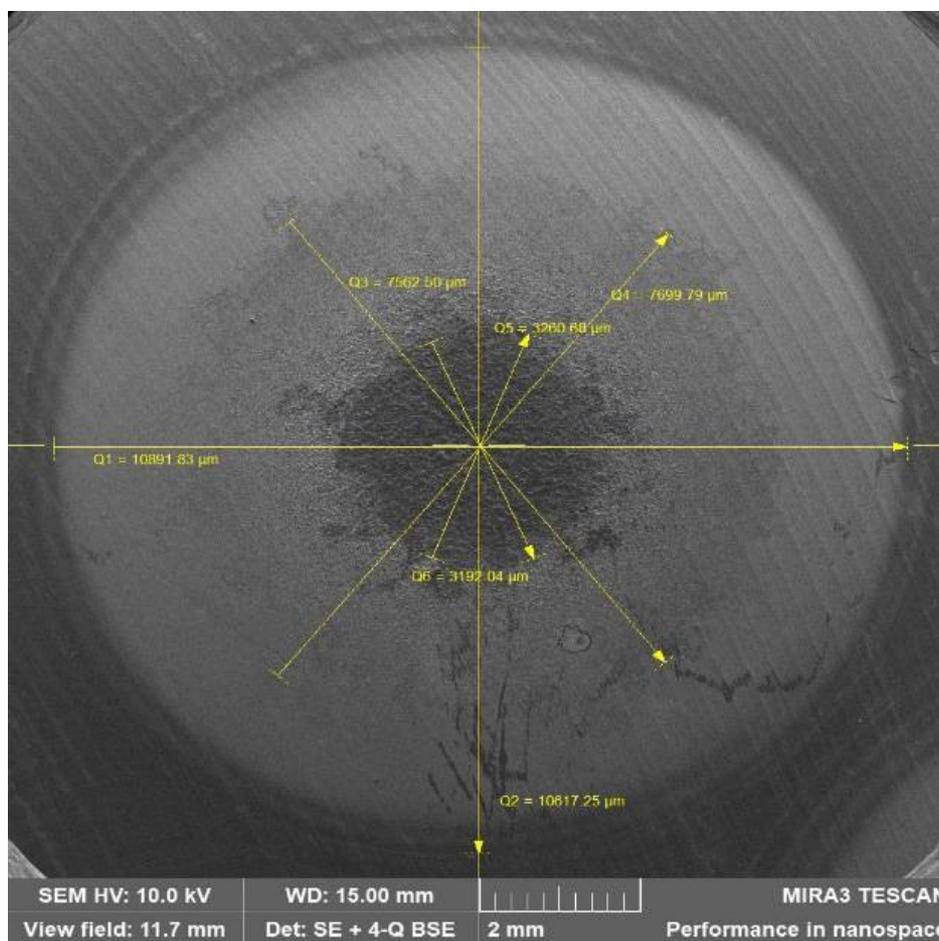


Рис. 1. Вид области ИАЭС измерения

Fig. 1. View of the spark atomic emission measurement area

Spark-DAT обрабатывает информацию и регистрирует значения индивидуальных разрядов с одновременным оцифровыванием интенсивностей спектраль-

ных линий элементов по 32 каналам в соответствии с прописанными в ПО псевдоформулами (Анализатор металлов ARL4460. Руководство по эксплуатации.

Накопление и обработка данных одиночных разрядов). Идентификация включений происходит путем сопоставления пиков, наблюдаемых на различных каналах [19]. Например, пики, одновременно появляющиеся на каналах Al и O, можно отнести к включениям Al_2O_3 . Корреляции возможны и по большому количеству элементов, что принимается за сложносоставные включения типа шпинелей, например, $Al_2O_3 \cdot CaO$. Кроме того, за счет функции

«интегрирование пиков» программы Spark-DAT повышается чувствительность определения элементов, а также появляется возможность разделения концентраций алюминия, кальция, бора на растворенную и нерастворенную форму

Атомно-эмиссионный спектральный анализ образцов марганцовистой стали предложено проводить с учетом параметров измерения, рекомендованных фирмой-производителем (табл. 1).

Таблица 1. Параметры измерений оптико-эмиссионного спектрометра

Table 1. Measurement parameters of the optical emission spectrometer

Описание	Значения параметров для каждого элемента				
	Al	Mn	Ca	Si	S
Продувка потоком аргона, л/мин	3				
Поток аргона перед интеграцией и при интеграции, л/мин	5		3		
Продолжительность интеграции, Мс	4000				
Искровая частота до интеграции, Гц	400				
Частота искры при интеграции, Гц	430		300		
Резервный поток аргона (после анализа), л/мин	0,4				
Старт анализа для контролируемого элемента, Мс	30	1	1	1	30
Продолжительность анализа для контролируемого элемента, Мс	170	200	145	145	220

Адаптация элементного анализа для определения НМВ

Поскольку реальные условия анализа, такие как температура, влажность, чистота аргона, матричный состав и структура материала исследуемых образцов отличаются от условий измерений при заводской калибровке [20], проведена адаптация заводских градуировочных графиков с применением стандартных образцов состава и свойств марганцовистой стали УГ 90 и УГ 102 (табл. 2).

Адаптация градуировочных графиков позволила незначительно снизить пределы обнаружения и количественного

определения для Mn, Al. Например, предел количественного определения для Mn снизился с 0,118 до 0,117. Полученные величины коэффициентов корреляции подтверждают линейность градуировочных графиков в диапазонах определяемых содержаний для всех нормируемых элементов. Корректировка градуировочных кривых, основанная на включении дополнительных точек в график в результате измерения СО УГ 90 и УГ 102, положительно сказалось на значении коэффициента корреляции Si (увеличение от 0,998 до 0,999).

Таблица 2. Условия атомно-эмиссионного анализа марганцовистых сталей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением**Table 2.** Conditions for atomic emission analysis of manganese steels by spark-excited atomic emission spectrometry

Элемент (диапазон определяемых содержаний, масс. %)	$\lambda_{\text{эл-та}}$, нм	Мешающие элементы	Параметры рабочего диапазона градуировочного графика				
			уравнение градуировочного графика	R ²	C _{min} , %	C _{lim} , %	
Al (0,020–1,5)	394,40	Cr, $\lambda = 267,72$ нм; V, $\lambda = 311,07$ нм	Исх.	$I_{\text{отн}} = 1,6 \cdot C_{\text{отн}} + 0,0081$	0,999	0,015	0,05
			Скорр.	$I_{\text{отн}} = 1,6 \cdot C_{\text{отн}} + 0,0079$	0,998	0,015	0,05
Ca (0,002–0,010)	396,85	–	Исх.	$I_{\text{отн}} = 339,6 \cdot C_{\text{отн}} + 0,141$	0,9998	0,0014	0,002
			Скорр.	$I_{\text{отн}} = 339,6 \cdot C_{\text{отн}} + 0,136$	0,9997	0,0014	0,005
Mn (0,04–3,0)	293,31	Al, $\lambda = 394,40$ нм; С, $\lambda = 193,09$ нм; Cu, $\lambda = 224,26$ нм	Исх.	$I_{\text{отн}} = 0,9 \cdot C_{\text{отн}} + 0,4023$	0,994	0,035	0,118
			Скорр.	$I_{\text{отн}} = 0,9 \cdot C_{\text{отн}} + 0,4024$	0,993	0,035	0,117
Si (0,04–5,0)	212,41	Mo, $\lambda = 281,61$ нм	Исх.	$I_{\text{отн}} = 1,02 \cdot C_{\text{отн}} + 0,0142$	0,998	0,032	0,107
			Скорр.	$I_{\text{отн}} = 1,01 \cdot C_{\text{отн}} + 0,0140$	0,999	0,033	0,109
S (0,020–0,15)	180,73	Cr, $\lambda = 267,72$ нм; Mn, $\lambda = 293,31$ нм	Исх.	$I_{\text{отн}} = 5 \cdot 10^5 \cdot C_{\text{отн}} + 2 \cdot 10^3$	0,9898	0,011	0,04

Для устранения мешающего влияния элементов на аналитические линии Al, Ca, Mn, Si, S производителем спектрометра рекомендован учет аддитивных и мультипликативных погрешностей путем ввода поправочных коэффициентов, автоматически вносящих поправки в градуировочный график применением математического алгоритма.

Контроль правильности выполнения измерений

Оценку правильности измерений и влияния адаптации градуировочных гра-

фиков на результаты количественного спектрального анализа проводили с помощью стандартных образцов, близких по содержанию определяемых элементов к анализируемым пробам с применением простого теста Стьюдента (табл. 3). Массовая доля общего и растворенного в матрице алюминия (Al_{tot} и Al_{sol} соответственно) определена при помощи системы цифрового сбора и обработки информации Spark-DAT, базирующейся на уравнениях (1) и (3).

Таблица 3. Оценка правильности определения элементов в стандартных образцах с применением исходных и скорректированных градуировочных графиков ($P = 0,95$; $n = 5$; $t_{\text{табл}} = 2,78$)**Table 3.** Evaluation of the correctness of the determination of elements in standard samples using the original and adjusted calibration curves ($P = 0.95$; $n = 5$; $t_{\text{table}} = 2.78$)

Элемент	Аттестовано $\bar{x} \pm \Delta$, масс. %	Найдено $\bar{x} \pm \Delta$, масс. %		S_r		$t_{\text{эксп}}$	
		исх.	скор.	исх.	скор.	исх.	скор.
<i>Стандартный образец ИСО УГ 90</i>							
Al	0,037±0,008	0,036±0,001	0,037±0,001	0,025	0,015	2,07	1,29
Si	0,221±0,020	0,222±0,003	0,221±0,003	0,010	0,007	1,48	0,30
<i>Стандартный образец ИСО УГ 102</i>							
Al	0,036±0,008	0,036±0,001	0,036±0,001	0,015	0,011	2,55	0,67
Mn	1,78±0,04	1,79±0,03	1,79±0,02	0,02	0,01	1,59	0,96
Ca	0,0018±0,0007	0,0016±0,0003	0,0017±0,0004	0,2000	0,1700	1,83	0,66
Si	0,222±0,020	0,225±0,005	0,224±0,004	0,017	0,015	2,03	1,17
<i>Стандартный образец ИСО УГ 95</i>							
Al	0,0330±0,0080	0,0332±0,0004	0,0331±0,0004	0,0107	0,0091	1,46	0,74
<i>Стандартный образец ИСО УГ 113</i>							
Mn	1,55±0,04	1,562±0,014	1,552±0,005	0,007	0,003	2,48	1,10
<i>Стандартный образец УГ 125</i>							
Mn	1,470±0,040	1,476±0,009	1,466±0,008	0,005	0,004	2,38	1,24
S	0,0021±0,0011	0,0019±0,0003	0,0019±0,0003	0,1210	0,1210	1,65	1,65
<i>Стандартный образец ИСО УГ 2л</i>							
Al	0,0340±0,008	0,0337±0,0005	0,0339±0,0002	0,0108	0,0036	1,84	1,50
<i>Стандартный образец ИСО УГ С 042</i>							
Ca	0,0010±0,0007	0,0009±0,0001	0,0009±0,0001	0,1500	0,1230	2,71	2,37
<i>Стандартный образец ИСО 002</i>							
S	0,0055±0,0016	0,0056±0,0002	0,0056±0,0002	0,0183	0,0183	1,38	1,38
<i>Стандартный образец УГ-91</i>							
Al _{sol}	0,048±0,003	0,049±0,001	0,049±0,001	0,022	0,016	2,46	1,62
<i>Стандартный образец 717-a-7</i>							
Al _{sol}	0,022±0,001	0,0217±0,0006	0,0216±0,0006	0,0207	0,0214	1,59	2,13

Сопоставление рассчитанных в ходе проведения измерений ($t_{\text{эксп}}$) и табличных значений ($t_{\text{табл}}$) коэффициентов Стьюдента показало отсутствие систематической погрешности определения массовой доли элементов (во всех случаях $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$). При этом меньшие значения

$t_{\text{эксп}}$ для всех элементов отмечены при определении с использованием скорректированных градуировочных графиков.

Об улучшении метрологических характеристик методики за счет адаптации градуировочных графиков свидетель-

ствуется в большинстве случаев уменьшение значений относительного стандартного отклонения s_r результатов (повышена прецизионность измерений) и близость массовых долей элементов к аттестованным значениям.

Выводы

Успешно реализован один из важнейших этапов разработки методики количественной оценки уровня НМВ методом ИАЭС в марганцовистых сталях. Улучшены метрологические характеристики количественного спектрального анализа элементов, образующих НМВ в стали, путем корректировки градуировочных графиков с применением стандартных образцов УГ 90 и УГ 102 (ЗАО «ИСО»), близких по матричному составу к исследуемой марке стали. Повышена прецизионность

определения как общей концентрации Mn, Si, Ca, Al, так и растворенной формы Al_{sol} , которые являются важнейшими составляющими включений типов: Al_2O_3 , Al_2O_3 -CaO-MgO, Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MnS, Al_2O_3 -MnS-CaS, Al_2O_3 -MnS-MgO, CaS, MnS. С применением стандартных образцов углеродистых и легированных сталей проведена оценка правильности определения Mn, Si, Ca, Al и S. Показано, что применение для количественного анализа скорректированных градуировочных графиков приводит к существенному уменьшению $t_{эксп}$ и снижению систематической погрешности определения целевых элементов.

Продолжительность единичного измерения, результаты которого включают в себя как информацию о массовых долях элементов, так и количестве НМВ, составляет 19 с.

Список литературы

1. Снижение содержания неметаллических включений в коррозионностойкой азотсодержащей стали / С. А. Крылов, А. И. Щербаков, А. А. Макаров, О. А. Тонышева // Труды ВИАМ. 2017. № 5(53). С. 3–13. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-5-1-1>.
2. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе MgO- Al_2O_3 и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть I. Причины и механизмы образования в стали неметаллических включений на основе алюмомагниевого шпинели / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин, Н. Г. Шапошников, А. Ю. Казанков // Металлург. 2011. № 2. С. 50–55.
3. Игнатов М. Н., Игнатова А. М., Канина А. Е. Идентификация и изучение свойств неметаллических включений в сварных соединениях // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. 2013. № 2(26). С. 140–148.
4. Неметаллические включения и дефекты в электрошлаковом слитке / С. Е. Волков, А. Е. Волков, Ю. И. Забалуев, А. М. Буряковский. М.: Металлургия, 1979. 136 с.
5. Селиванова Е. С., Полякова М. А. Особенности применения анализатора ТНХОМЕТ PRO для определения чистоты высокоуглеродистой катанки по неметаллическим включениям // Теория и технология металлургического производства. Общие вопросы по металлургии. 2017. № 4(23). С. 41–45.
6. Karasev A.V., Suito H. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass pct Ni-M (M=Si, Ti, Al, Zr and Ce) alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 1999. Vol. 30, no. 2. P. 259–270. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0055-0>.
7. Ohta H., Suito H. Characteristics of particle size distribution of deoxidation products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/Al in Fe10 mass % Ni alloy // ISIJ International. 2006. Vol. 46, no. 1. P. 14–21. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.46.14>.

8. Application of extreme value analysis for two- and three-dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples / Y. Kanbe, A. Karasev, H. Todoroki, P. G. Jönsson // *ISIJ International*. 2011. Vol. 51, no. 4. P. 593–602. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.593>.

9. Применение метода фракционного газового анализа для контроля технологии производства стали 22ГЮ / А. О. Морозов, А. С. Шуянов, А. С. Лукин, С. Б. Румянцева, О. А. Комолова, К. В. Григорович, А. Ю. Ем, А. А. Жемков, А. М. Погодин // *Металлы*. 2022. № 4. С. 67–73. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036029522070084>.

10. Григорович К. В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов // *Аналитика и контроль*. 2000. № 4(3). С. 244–251.

11. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF / Д. В. Горкуша, К. В. Григорович, А. В. Карасев, О. А. Комолова // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2019. № 62(5) С. 345–352. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-345-352>.

12. Григорович К. В. Современные методы определения газообразующих примесей в металлах, сплавах и градиентных материалах – новые аналитические возможности // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов: в 5 т. Екатеринбург: Уральское отд-ние РАН, 2016. С. 181.*

13. Григорович К. В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. № 73(1). С. 23–34.

14. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis optical emission spectroscopy technique / M. M. Pande, M. Guo, R. Dumarey, S. Devisscher, B. Blanpain // *ISIJ International*. 2011. Vol. 51(11). P. 1778–1787. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.1778>.

15. Böhlen J.-M., Yellepeddi R. Применение оптической эмиссионной спектрометрии для комбинированного количественного анализа и сверхскоростного анализа неметаллических включений в металлургии // *Литье и металлургия*. 2012. № 1(64). С. 115–120.

16. Бокк Д. Н., Лабусов В. А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. № 84(12). С. 5–12. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19>.

17. Черникова И. И., Фурсова С. С., Ермолаева Т. Н. Анализ медных сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и искровым пробоотбором // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. № 86(3). С. 11–19. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-11-19>.

18. Троицкий Д. Ю., Медведев Н. С., Сапрыкин А. И. Возможности установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. № 83(1–2). С. 77–81.

19. On the comparative inclusion analysis in steels: Spark-DAT, ASCAT and optical microscopy / S. T. P. Passigatti, M. S. de Oliveira, J. R. de Oliveira, R. M. de Souza, E. A. Vieira // *Journal of material research and technology*. 2022. No. 19. P. 4745–4755. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.155>.

20. Дурнова И. А., Алексашина О. В., Ковалев И. Б. Особенности метода рекалибровки при анализе сталей на оптико-эмиссионном спектрометре // *Инновационное развитие тех-*

ники и технологий в промышленности: сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. М.: Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), 2021. С. 150–154.

References

1. Krylov S. A., Shcherbakov A. I., Makarov A. A., Tonysheva O. A. Snizhenie sodержaniya nemetallicheskih vklyuchenij v korrozionnostojkoj azotsoderzhashchej stali [Reduction of non-metallic inclusions in the nitrogen-containing corrosion-resistant steel]. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*, 2017, vol. 5 (53), pp. 3–13. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-5-1-1>
2. Zaytsev A. I., Rodionova I. G., Semernin G. V., Shaposhnikov N. G., Kazankov A. Yu. Novye tipy neblagopriyatnyh nemetallicheskih vklyuchenij na osnove MgO-Al₂O₃ i metallurgicheskie faktory, opredelyayushchie ih sodержanie v metalle. CHast' I. Prichiny i mekhanizmy obrazovaniya vstali nemetallicheskih vklyuchenij na osnove alyumomagnievoj shpineli [New types of unfavourable nonmetallic inclusions on basis of MgO–Al₂O₃ and metallurgical factors determinative their content in metal. Part I. Reasons and mechanisms of formation of nonmetallic inclusions based on alumomagnesium spinel]. *Metallurg' = Metallurgist*, 2011, vol. 2, pp. 50–55.
3. Ignatov M. N., Ignatova A. M., Kanina A. E. Identifikaciya i izuchenie svojstv nemetallicheskih vklyuchenij v svarynyh soedineniyah [Identification and properties of nonmetallic inclusions in welded joints]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Povolzhskij region. Tekhnicheskie nauki = University proceedings. Volga region. Technical sciences*, 2013, vol. 2(26), pp. 140–148.
4. Volkov S. E., Volkov A. E., Zabaluev Yu. I., Buryakovskij A. M. Nemetallicheskie vklyucheniya i defekty v elektroshlakovom slitke [Non-metallic inclusions and defects in electroslag ingot]. Moscow, Metallurgy Publ., 1979. 136 p.
5. Selivanova E. S., Polyakova M. A. Osobennosti primeneniya analizatora THIXOMET PRO dlya opredeleniya chistoty vysokouglerodistoj katanki po nemetallicheskim vklyucheniyam [Peculiarities of application the image analyzer Thixomet Pro for determination the high carbon steel wire rod on non-ferrous inclusions]. *Teoriya i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva = The theory and process engineering of metallurgical production*, 2017, vol. 23(40), pp. 41–45.
6. Karasev A.V., Suito H. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass pct Ni-M (M=Si, Ti, Al, Zr and Ce) alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1999, vol. 30(2), pp. 259–270. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0055-0>
7. Ohta H., Suito H. Characteristics of particle size distribution of deoxidation products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/Al in Fe10 mass % Ni alloy. *ISIJ International*, 2006, vol. 46(1), pp. 14–21. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.46.14>
8. Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H., Jönsson P. G. Application of extreme value analysis for two- and three-dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples. *ISIJ International*, 2011, vol. 51(4), pp. 593 – 602. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.593>
9. Morozov A. O., Shuyanov A. S., Lukin A. S., Rummyantseva S. B., Komolova O. A., Grigorovich K. V., Em A. Yu., Zhemkov A. A., Pogodin A. M. Primenenie metoda frakcionnogo gazovogo analiza dlya kontrolya tekhnologii proizvodstva stali 22GYU [Application of Fractional Gas Analysis to Control the Production of 22GYu Steel]. *Metally = Russian Metallurgy*, 2022, vol. 4, pp. 67–73. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036029522070084>
10. Grigorovich K. V. Frakcionnyj gazovyj analiz – novoe napravlenie v kontrole kachestva materialov [Fractional gas analysis is a new direction in the quality control of materials]. *Analitika i kontrol = Analytics and control*, 2000, vol. 4(3), pp. 244–251.

11. Gorkusha D. V., Grigorovich K. V., Karasev A. V., Komolova O. A. *Izmenenie soderzhaniya razlichnyh tipov nemetallicheskih vklyuchenij v processe vnepechnoj obrabotki nizkouglerodistoj stali klassa IF* [Content modification of different types of nonmetallic inclusions during low-carbon IF steel ladle treatment]. *Izvestiya vuzov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2019, vol. 62(5), pp. 345–352. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-345-352>

12. Grigorovich K. V. [Modern methods for the determination of gas-forming impurities in metals, alloys and gradient materials - new analytical possibilities]. *XX Mendeleevskii s"ezd po obshchei i prikladnoi khimii. Tezisy dokladov* [XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, p. 181. (In Russ.)

13. Grigorovich K. V. *Novye vozmozhnosti sovremennykh metodov opredeleniya gazoobrazuyushchih primesej v metallah* [New opportunities of modern methods of gas-forming impurities in metals determination]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2007, vol. 73(1), pp. 23–34.

14. Pande M. M., Guo M., Dumarey R., Devisscher S., Blanpain B. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis optical emission spectroscopy technique. *ISIJ International*, 2011, vol. 51(11), pp. 1778–1787. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.1778>

15. Böhlen J.-M., Yellepeddi R. *Primenenie opticheskoy emissionnoy spektrometrii dlya kombinirovannogo kolichestvennogo analiza i sverhskorostnogo analiza nemetallicheskih vklyuchenij v metallurgii* [Application of optical emission spectrometry for combined quantitative analysis and ultrafast analysis of nonmetallic inclusions in metallurgy]. *Lit'yo i metallurgiya = Casting and metallurgy*, 2012, vol. 1(64), pp. 115–120.

16. Bock D. N., Labusov V. A. *Opredelenie nemetallicheskih vklyuchenij v metallicheskih splavah metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s iskrovym vozbuzhdeniem (obzor)* [Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark atomic emission spectrometry (review)]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2018, vol. 84(12), pp. 5–12. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19>

17. Chernikova I. I., Fursova S. S., Ermolaeva T. N. *Analiz mednykh splavov metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoj i iskrovym probootborom* [Analysis of copper alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with spark sampling]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2020, vol. 86(3), pp. 11–19. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-11-19>

18. Troitskiy D. Yu., Medvedev N. S., Saprykin A. I. *Vozmozhnosti ustanovki iskrovogo probootbora dlya analiza metallicheskih obrazcov metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoj* [Analytical Capabilities of Spark Sampling Device for ICP-AES Analysis of Metal Samples]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2017, vol. 83(1–2), pp. 77–81.

19. Passigatti S. T. P., Oliveira de M. S., Oliveira de J. R., Souza de R. M., Vieira E. A. *On the comparative inclusion analysis in steels: Spark-DAT, ASCAT and optical microscopy*. *Journal of material research and and technology*, 2022, no. 19, pp. 4745–4755. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.155>

20. Durnova I. A., Aleksashina O. V., Kovalev I. B. [Features of the recalibration method in the analysis of steels on an optical emission spectrometer]. *Innovacionnoe razvitie tekhniki i tekhnologij v promyshlennosti. Sbornik materialov Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii molodykh*

issledovatelei s mezhdunarodnym uchastiem [Innovative development of machinery and technologies in industry. Collection of materials of the All-Russian Scientific Conference of Young Researchers with International participation]. Moscow, Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art), 2021, pp. 150–154. (In Russ.).

Информация об авторах / Information about the Authors

Герасимова Маргарита Сергеевна, инженер, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: margaritas401@mail.ru

Margarita S. Gerasimova, Engineer, Novolipetsk Steel Company, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: margaritas401@mail.ru

Якубенко Елена Всеволодовна, кандидат технических наук, старший инженер, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: alyenka13@yandex.ru

Elena V. Yakubenko, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Engineer, Novolipetsk Steel Company, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: alyenka13@yandex.ru

Орехова Юлия Николаевна, старший инженер, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: orehofj@mail.ru

Yuliya N. Orekhova, Senior Engineer, Novolipetsk Steel Company, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: orehofj@mail.ru

Щеренкова Ирина Сергеевна, кандидат технических наук, старший инженер, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: Shumdojdya@yandex.ru

Irina S. Shcherenkova, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Engineer, Novolipetsk Steel Company, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: Shumdojdya@yandex.ru

Шацких Татьяна Сергеевна, студент кафедры химии, Липецкий государственный технический университет; инженер, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: t.shatskih@yandex.ru

Tatyana S. Shackih, Student of the Department of Chemistry, Lipetsk State Technical University; Engineer, Novolipetsk Steel Company, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: t.shatskih@yandex.ru

Ермолаева Татьяна Николаевна, доктор химических наук, профессор, Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: erm1704@gmail.com

Tatyana N. Ermolaeva, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: erm1704@gmail.com



Влияние состава красильного раствора на выбираемость прямого красителя текстильными материалами

Г. В. Бурых¹ ✉, Д. А. Федорова¹, Д. А. Дурнев¹

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

✉ e-mail: bgalav@mail.ru

Резюме

Целью работы являлось изучение влияния состава красильного раствора на выбираемость красителя и показатели качества получаемой окраски при крашении прямым красителем текстильных материалов различной природы.

Методы. Процесс крашения проводился с использованием красителя прямого алого светопрочного. Окрашиванию подвергались текстильные материалы различной природы: натуральные (хлопок), искусственные (вискоза) и смесовые (капроацетат). Крашение проводилось с использованием красильных растворов по классической рецептуре крашения прямыми красителями и с использованием гальваношламов в качестве добавок.

Эксперимент проводился в кинетическом варианте, где по ходу процесса через определенные промежутки времени отбирались пробы для анализа содержания красителя. На спектрофотометре типа ПЭ-5400В с применением метода спектрофотометрии контролировалось количественное содержание красителя в рабочем растворе.

Работа проводилась с использованием водных красильных растворов, в которых в качестве среды выступала дистиллированная вода, полученная с использованием дистиллятора электрического DEM 10. Температура процесса поддерживалась с использованием ультратермостата УТ-4300Е.

Результаты. Получены графические и кинетические зависимости содержания и выбираемости красителя прямого алого светопрочного различными по природе текстильными материалами. Проведенные исследования позволяют утверждать, что процесс крашения прямым красителем хлопка, вискозы и капроацетата можно проводить и в присутствии отходов гальванического производства. Установлена зависимость насыщенности и устойчивости окраски, полученной при крашении текстильных материалов различной природы в присутствии гальваношламов в качестве добавки, к физико-химическим воздействиям. Везде наблюдается повышение устойчивости окраски к стирке, сухому и мокрому глажению и трению.

Заключение. Выявлено, что введение в красильный раствор отходов гальванического производства положительно сказывается не только на выбираемости прямого красителя текстильными материалами различной природы, но и на устойчивости окраски к различным физико-химическим воздействиям, а именно к мыльно-содовым обработкам, сухому и влажному глажению и трению.

Ключевые слова: процесс крашения; состав красильного раствора; выбираемость красителя; прямой краситель; текстильные материалы; окраска.

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

Для цитирования: Бурых Г. В., Федорова Д. А., Дурнев Д. А. Влияние состава красильного раствора на выбираемость прямого красителя текстильными материалами // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 163–175. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-163-175>.

Поступила в редакцию 08.12.2022

Подписана в печать 12.01.2023

Опубликована 27.02.2023

© Бурых Г. В., Федорова Д. А., Дурнев Д. А., 2023

The Effect of the Composition of the Dye Solution on the Choosability of Direct Dye by Textile Materials

Galina V. Burykh¹ ✉, Darya A. Fedorova¹, Denis A. Durnev¹

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

✉ e-mail: bgalav@mail.ru

Abstract

The purpose of the work was to study the effect of the composition of the dye solution on the choosability of the dye and the quality indicators of the resulting coloring when dyeing textile materials of various nature with a direct dye.

Methods. The dyeing process was carried out using a direct scarlet light-strong dye. Textile materials of various natures were dyed: natural (cotton), artificial (viscose) and mixed (caproacetate). Dyeing was carried out using dye solutions according to the classical recipe of dyeing with direct dyes and using electroplating as additives.

The experiment was carried out in a kinetic version, where samples were taken at certain intervals during the process to analyze the dye content. The quantitative content of the dye in the working solution was monitored using a spectrophotometer of the PE-5400V type using the spectrophotometry method.

The work was carried out using aqueous dye solutions, in which distilled water obtained using an electric DEM 10 distiller acted as a medium. The process temperature was maintained using the UT-4300E ultrathermostat.

Results. Graphic and kinetic dependences of the content and selectivity of the direct scarlet light-resistant dye by various textile materials are obtained.

The conducted studies allow us to assert that the process of dyeing with a direct dye of cotton, viscose and caproacetate can be carried out in the presence of galvanic production waste. The dependence of the saturation and stability of the coloring obtained by dyeing textile materials of various nature in the presence of electroplating as an additive to physical and chemical influences has been established. Everywhere there is an increase in the color resistance to washing, dry and wet ironing and friction.

Conclusion. It has been revealed that the introduction of galvanic production waste into the dye solution has a positive effect not only on the choosability of direct dye by textile materials of various nature, but also on the resistance of coloring to various physical and chemical influences, namely: soap and soda treatments, dry and wet ironing and friction.

Keywords: dyeing process; composition of the dye solution; choosability of the dye; direct dye; textile materials; coloring.

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

For citation: Burykh G. V., Fedorova D. A., Durnev D. A. The Effect of the Composition of the Dye Solution on the Choosability of Direct Dye by Textile Materials. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2023; 13(1): 163–175. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-1-163-175>

Received 08.12.2022

Accepted 12.01.2023

Published 27.02.2023

Введение

Придание цвета текстильным материалам ставит перед собой не только цель получить окраску с определенными колористическими характеристиками, но и получить окраску, устойчивую при эксплуатации потребителями.

Для придания цвета материалам используются красители, выбор которых осн

ован на природе окрашиваемого материала с учетом последующей области использования текстильного материала.

Под процессом крашения подразумевается придание тем или иным материалам окраски определенного цвета. Окраска проявляется за счет поглощения и удерживания материалами красящего

вещества. Цвет напрямую связан с химическим строением органических соединений и является одним из самых чувствительных их свойств.

Для придания окраски целлюлозным текстильным материалам, а также различным смесям волокон наиболее часто используются прямые красители. Большинство прямых красителей представляют собой производные азосоединений и с химической точки зрения являются моно-, дис- и полиазокрасителями. На практике прямые красители представлены в виде натриевых солей сульфо-, реже – карбоновых кислот. Данный тип красителей относится к анионным красителям, которые в водных растворах образуют окрашенные анионы. В общем виде прямые красители имеют следующее строение:



где Кр – хромофорная система красителя, $n = 2-4$ [1–6].

Выбор подходящего красителя не обеспечивает стопроцентную результативность. На процесс крашения особенно влияют условия его проведения, отражаясь в первую очередь на интенсивности получаемого цвета и устойчивости окраски материалов к различным физико-химическим воздействиям.

Крашение материалов представляет собой сложный технологический процесс. С химической точки зрения процесс крашения протекает в четыре стадии. Во время внешней диффузии – первой стадии – краситель диффундирует в красильном растворе к поверхности волокна. Во второй стадии краситель адсорбируется внешней поверхностью волокна, после чего диффундирует с поверхности в толщу волокна. Так называемая внутренняя диффузия является третьей стадией процесса. Четвертая стадия завершает процесс крашения фиксацией красителя в

волокне. Все стадии протекают одновременно, при этом скорость стадий различается [7; 8].

Концентрация красителя в красильном растворе и природа окрашиваемого материала оказывают влияние на процесс диффузии красителя внутрь волокна. Процесс диффузии будет зависеть от агрегатного состояния красителя в растворе и наличия свободного объема в материале. В растворе при крашении прямой краситель находится в виде мицелл – крупных агрегатов красителя, включающих в себя молекулы и ионы красителя и противоионы $[(\text{KpSO}_3\text{H})_n \cdot (\text{KpSO}_3^-)_n \cdot (m-p)\text{Na}^+]^{p-}$. Процесс диффузии в ходе крашения способствует переходу к равновесному состоянию красителя, адсорбированного на волокне, и красителя, находящегося в растворе [7–10].

Фиксация прямого красителя на текстильных материалах осуществляется благодаря возникновению связей с субстратом. Большинство прямых красителей плохо переносит мокрые обработки. Это объясняется не только их хорошей растворимостью в воде, но и тем, что краситель удерживается на волокне за счет физических сил межмолекулярного взаимодействия и водородных связей, которые не обеспечивают прочной фиксации красителя с волокном.

В процессе крашения молекулы прямых красителей проникают в поры окрашиваемого материала в виде солей и удерживаются там силами водородных связей и силами Ван-дер-Ваальса. Данный тип фиксации красителя на материале не является прочным, поэтому для повышения устойчивости окрасок прямыми красителями к физико-химическим воздействиям окрашенные материалы проходят специальную обработку. Окраску прямых красителей упрочняют с использованием закрепителей, в качестве которых выступают препараты, представляющие собой

различные по природе соли. Эффект закрепления достигается за счет образования светостойкого комплексного соединения соответствующего металла с определенными группами красителя и волокна [11–19].

Устойчивость окраски к различному виду физико-химических воздействий определяется по изменению первоначальной окраски или по изменению первоначальной окраски и степени закрашивания образцов белых тканей, подвергшихся совместной обработке. Степень изменения первоначальной окраски и степень закрашивания белых материалов оценивается баллами по шкале серых эталонов [12–20].

Доступность прямых красителей и простота процесса крашения обуславливает применение их не только для крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов, но и для полиамидных волокон и различных смесей волокон. Прямые красители могут использоваться для крашения текстильных материалов как индивидуально, так и в смеси.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава красильного раствора на выбираемость красителя и показатели качества получаемой окраски при крашении прямым красителем текстильных материалов различной природы.

Материалы и методы

В данной работе в качестве объектов крашения были выбраны следующие текстильные материалы: хлопок, вискоза и капроацетат. Эти материалы относятся к различным классам волокнообразующих полимеров и имеют определенное строение. Хлопок является натуральным материалом, основным компонентом которого является целлюлоза. Вискоза представляет собой продукт переработки целлюлозы и относится к искусственным мате-

риалам. В состав смесового материала капроацетата входит синтетическая составляющая – капрон и искусственная – ацетат.

Процесс крашения проводился с использованием в качестве красящего компонента красителя прямого алого светопрочного. Краситель прямой алый светопрочный относится к полиазокрасителям и характеризуется средней ровняющей способностью.

Получение окраски на текстильных материалах – процесс сложный, требующий соблюдения определенной последовательности проведения операций. При проведении эксперимента придерживались следующего порядка действий: приготовление красильного раствора; построение калибровочного графика; непосредственно крашение материала; расчет степени извлечения красителя; проведение оценки устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям.

Процесс крашения выбранных текстильных материалов проводился в кинетическом варианте периодическим способом в растворе, содержащем краситель, электролит, реагент для поддержания определенного значения pH. Использовался ступенчатый температурный режим, процесс крашения сопровождался постепенным подъемом температуры до оптимальной [13–18].

В работе использовались растворы, в которых в качестве среды выступала дистиллированная вода, полученная с использованием дистиллятора электрического DEM 10, pH растворов определяли на pH-метре ИПЛ-311. Температуру процесса создавали и контролировали на ультратермостате UT-4300E [19].

Эксперимент проводился в кинетическом варианте, по ходу процесса крашения отбирались пробы для анализа содержания красителя в красильном растворе.

Количественное содержание красителя определялось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре ПЭ-5400В. В работе были использованы кюветы из оптического стекла с длиной оптического пути 10 мм. Габаритные размеры кюветы (ШхВ) 24×40 мм, толщина стекла 3 мм.

Одним из показателей, характеризующих качество окраски, является интенсивность, которую показывает величина выбираемости красителя материалом. Интенсивность окраски определяется в основном содержанием красителя в волокне [15–20].

Количество красителя, перешедшего на материал из красильного раствора, определяли как разность между исходным содержанием его в красильной ванне и количеством красителя в остаточной ванне или проводили прямое определение содержания красителя на материале [8; 12; 20–22].

Для повышения устойчивости окраски к различным физико-химическим воздействиям можно проводить дополнительную обработку материалов с использованием солей. Обработка солями металлов основана на комплексообразовании за счет определенных функциональных групп красителей. Образование хелатных систем резко снижает растворимость комплексов по сравнению с растворимостью исходных красителей [2; 7; 12–18].

В данной работе была предпринята попытка проведения процесса крашения в присутствии отходов гальванического производства (пастообразные гальванические шламы сложного состава) с целью повышения устойчивости получаемой окраски на целлюлозосодержащих материалах [23; 24].

Окрашенные текстильные материалы анализировались и подвергались проверке

на устойчивость полученной окраски к различным воздействиям в баллах по шкале белых и серых эталонов. Испытания устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям, а именно к стирке, сухому и мокрому глажению и трению, проводились в соответствии с методиками [13; 15; 17].

Результаты и их обсуждение

В ходе работы проводилось окрашивание текстильных материалов разной природы (натурального хлопка, искусственной вискозы и смесового материала – капроацетата) красителем прямым алым светопрочным, относящимся к красителям со средней ровняющей способностью.

Крашение осуществлялось по классической рецептуре и с добавкой гальванического шлама при модуле ванны 50.

На рисунках 1, 2 приведены калибровочные графики, полученные из серии растворов заданной концентрации, для которых измеряли оптическую плотность.

Представленную графическую зависимость описали уравнением линии тренда $y = 1,0832 \cdot x$.

Линия тренда представленной графической зависимости описывается уравнением $y = 1,1741 \cdot x$.

Вид полученных зависимостей и уравнения, описывающие линии тренда, показывают, что добавки гальванического шлама не оказывают существенного влияния на оптические показатели растворов красителя прямого алого светопрочного.

Крашение материалов проводили в кинетическом варианте периодическим способом. Во время крашения придерживались оптимальной температуры для данного красителя в интервале 85...90°C.

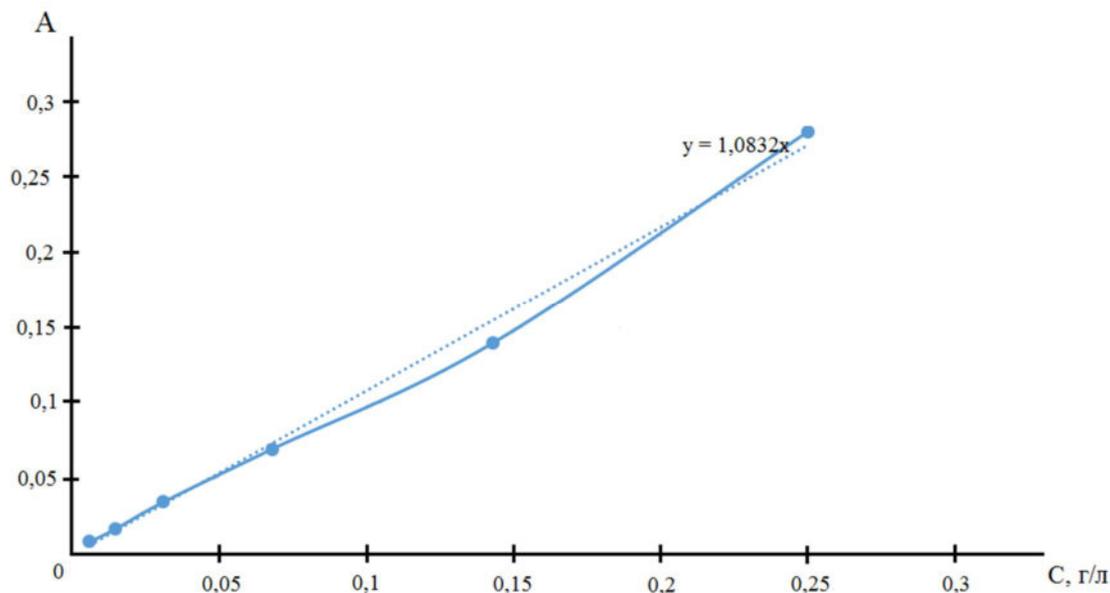


Рис. 1. График зависимости оптической плотности исходного красильного раствора

Fig. 1. Graph of the dependence of the optical density of the initial dye solution

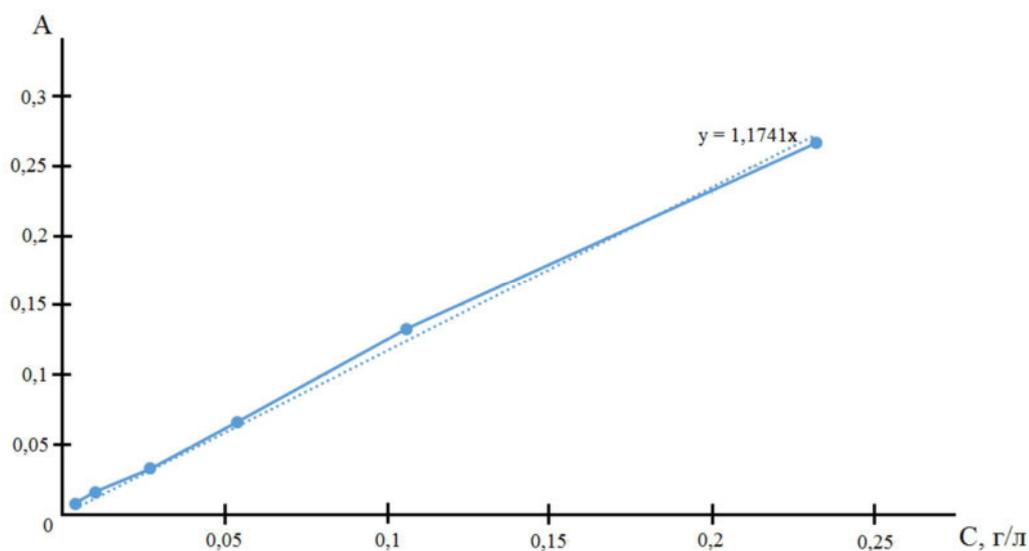


Рис. 2. График зависимости оптической плотности красильного раствора с добавлением гальваношлама

Fig. 2. Graph of the dependence of the optical density of the dye solution with the addition of electroplating

Кривые выбираемости красителя текстильным материалом получены на основании данных, зафиксированных прибором спектрофотометром ПЭ-5400В.

На рисунке 3 приведены кинетические кривые содержания красителя при крашении хлопка в исходном растворе и с добавлением гальваношлама.

Полученные кинетические кривые имеют вид плавно возрастающей кривой.

Характерно, что краситель сорбируется на волокне достаточно быстро, после чего его концентрация плавно увеличивается и примерно после 45 минут крашения выходит практически на прямую. После 50 минут крашения достигается максимальная концентрация. В среднем концентрация красителя прямого алого светопрочного, выбранная из красильного раствора с добавкой гальваношлама, несколько выше.

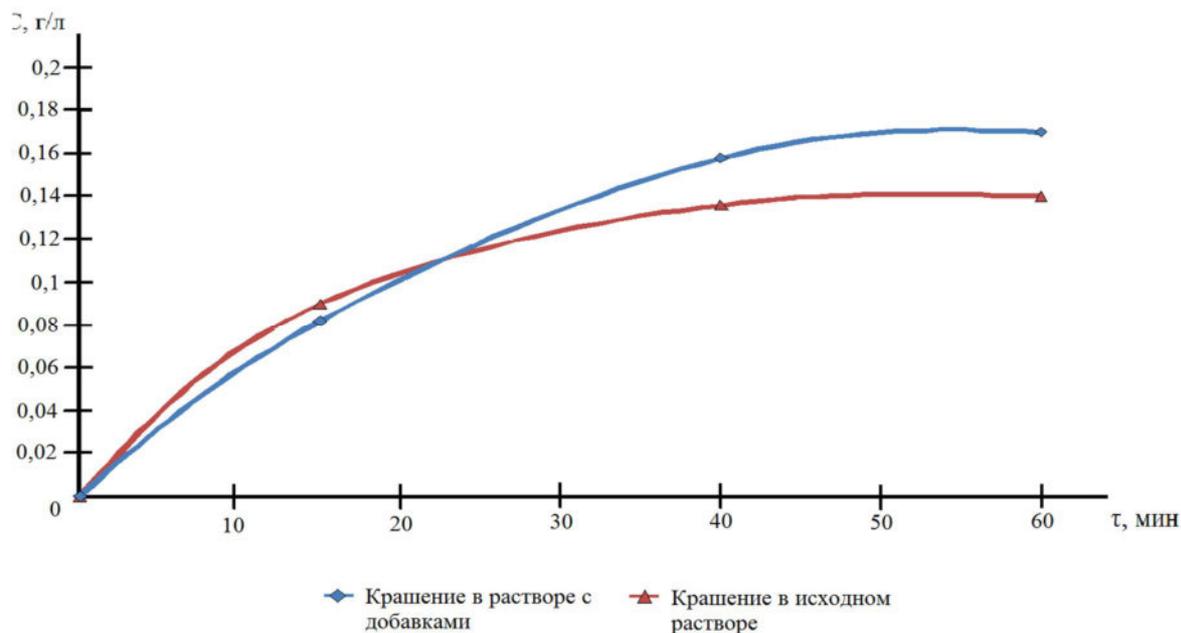


Рис. 3. Кинетические кривые выбираемости красителя прямого алого светопрочного целлюлозным текстильным материалом при крашении в исходном растворе и растворе с добавкой

Fig. 3. Kinetic curves of the choosability of the direct scarlet light-resistant dye by cellulose textile material during dyeing in the initial

Крашение искусственного текстильного материала вели в аналогичных условиях. На рисунке 4 представлены экспери-

ментальные кривые, показывающие изменение концентрации красителя по ходу процесса крашения вискозы.

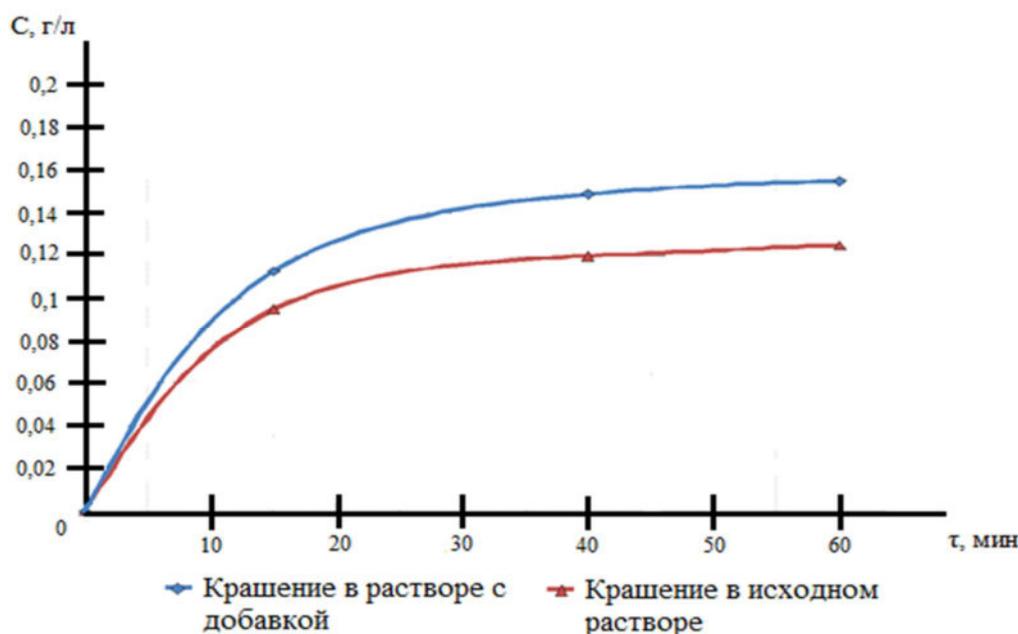


Рис. 4. Экспериментальные кривые изменения концентрации красителя прямого алого по ходу процесса крашения вискозы

Fig. 4. Experimental curves of changes in the concentration of direct scarlet dye during the process of dyeing viscose

Диффузия красителя в растворе к поверхности погруженного в него материала протекает достаточно быстро, в первые 20 минут крашения существенных различий не наблюдается.

Процесс проникновения красителя внутрь волокна является самой медленной стадией. Время протекания этой стадии зависит от того, насколько плотно «упакованы» макромолекулы полимера в волокнистом материале. Сравнение полученных кинетических зависимостей свидетельствует в пользу большего значения выбираемости красителя при крашении

вискозного текстильного материала в красильном растворе с добавкой, чем в классическом по составу красильном растворе.

При крашении вискозы степень извлечения красителя прямого алого светопрочного ниже по сравнению с процессом крашения хлопка, как в исходном красильном растворе, так и в присутствии добавки. Данный факт, видимо, связан с природой и структурой самого текстильного материала.

Крашение капроацетатного текстильного материала описывают кинетические кривые, приведенные на рисунке 5.

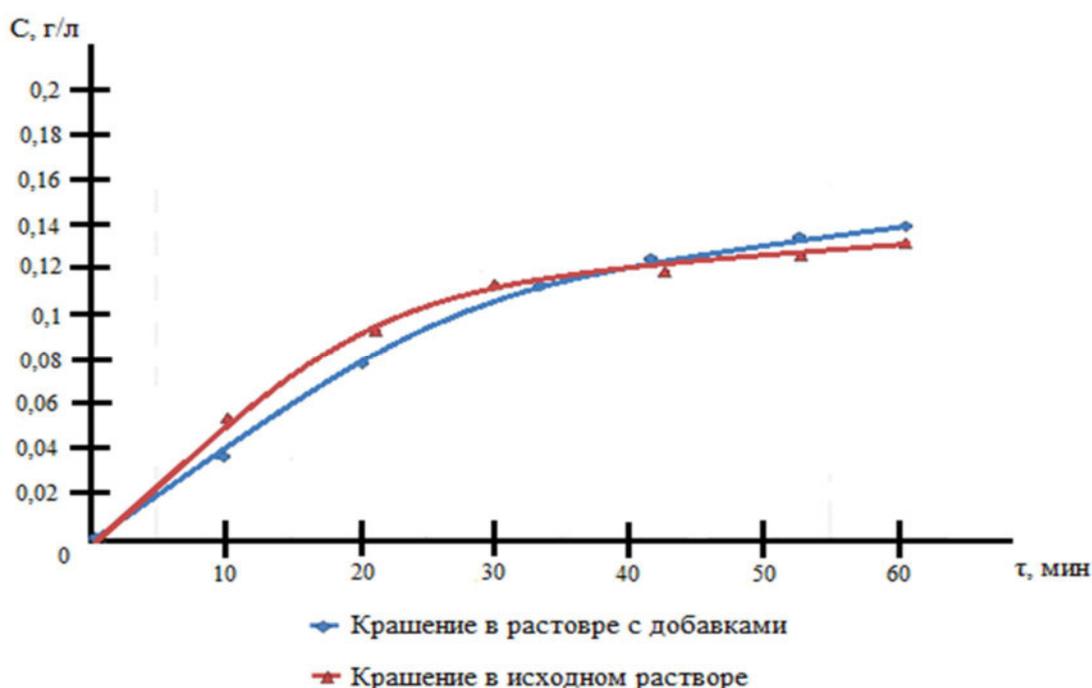


Рис. 5. Графические зависимости, описывающие процесс крашения капроацетатного текстильного материала прямым алым светопрочным в различных условиях крашения

Fig. 5. Graphical dependencies describing the process of dyeing a caproacetate textile material with a straight scarlet light-resistant under various dyeing conditions

Кинетические кривые имеют однотипный вид. По полученной графической зависимости видно, что при крашении капроацетата краситель переходит на волокно постепенно и плавно, на прямую выходит лишь в конце процесса крашения. Влияние на длительность процесса оказывает также небольшая величина микроскопических и субмикроскопиче-

ских пор. Вследствие медленной диффузии краситель почти не проникает внутрь волокна и локализуется во внешнем слое.

Тенденция к повышению степени выбираемости красителя в присутствии добавки и при крашении данного материала сохраняется, хотя и не столь существенная, как у ранее рассмотренных текстильных материалов.

Окраски всех текстильных материалов, полученные с использованием красильного раствора с добавкой, визуально свидетельствуют о большей насыщенности и тональности конечного цвета на материале.

Степень закрепления красителя на материале и качество окраски полученных окрашенных образцов текстильных материалов проверяли путем испытания их на устойчивость к физико-химическим воз-

действиям, а именно: к мыльно-содовым обработкам, глажению и трению. Оценка устойчивости окрасок в баллах осуществлялась в следующей последовательности: оценка изменения первоначальной окраски; оценка степени закрашивания белого материала из того же волокна, что и испытуемый образец; оценка степени закрашивания смежной ткани. В таблицу сведены результаты по устойчивости окраски к воздействиям в баллах.

Таблица. Результаты устойчивости окраски к различным видам воздействий

Table 1. Results of color resistance to various types of influences

Вид воздействия	Вид ТМ					
	хлопок		вискоза		капроацетат	
	без добавок	с добавками	без добавок	с добавками	без добавок	с добавками
Раствор мыла и соды при 40°C	4/2/2	4/3/4	4/3/3	4/3/3	4/4/3	4/4/4
Глажение:						
– сухое	1ж/5	2ж/4ж	2т/2ж	2ж/4с	2ж/4	3/4
– влажное	1ж/4/2	2т/4ж/5	3с/4с/2	4/4/5	4/4/2	4/4/3
Закрашивание белого миткаля при трении:						
– сухом	4-5	5	5	5	5	5
– мокром	3	3-4	3	3-4	4	5

Полученные результаты испытаний показывают, что устойчивость окраски к действию мыльно-содовых обработок для хлопчатобумажного и смесового текстильных материалов имеет более высокие баллы при крашении в красильном растворе в присутствии добавки гальваношлама. Баллы устойчивости окраски для вискозы практически не изменились.

Образование ионных связей наряду с высокой степенью кристалличности капроацетатных волокон обеспечивает более высокую устойчивость их окрасок прямыми красителями по сравнению с целлюлозными. Существенно изменились баллы к тепловым обработкам в сторону

увеличения устойчивости окраски по закрашиванию белого и смежного материала. Незначительно, но повысились баллы устойчивости к трению.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу повышения устойчивости окраски, полученной при крашении в присутствии отходов гальванического производства ко всем рассматриваемым физико-химическим воздействиям.

Выводы

Проведенные исследования выявили закономерности протекания процесса крашения текстильных материалов прямым красителем в красильных растворах раз-

личного состава. Совокупная оценка полученных данных показала, что введение в красильный раствор при крашении целлюлозосодержащих текстильных материалов красителем прямым алым светопрочным отходам гальванического производства оказывает влияние на степень извлечения красителя.

Выявлено, что введение в красильный раствор отходов гальванического производства положительно сказывается не только на качестве получаемой окраски, но и на устойчивости ее к различным физико-химическим воздействиям, а именно к мыльно-содовым обработкам, сухому и влажному глажению и трению.

Список литературы

1. Ассортимент применяемых красителей для текстильных материалов / Б. И. Измайлов, Р. М. Шарипов, Л. Д. Валеева, Э. А. Гадельшина, А. И. Вильданова // Вестник Казанского технологического университета, 2015. № 15. С. 180–182.
2. Мельников Б. Н., Морыганов П. В. Применение красителей. М.: Химия, 2001. 240 с.
3. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
4. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей: [пер с англ.]. М.: Мир, 1987. 344 с.
5. Бородкин В. Ф. Химия красителей. М.: Химия, 1981. 213 с.
6. Манджини А. М. Цвет и красители: справочник. Киев: Техника, 1984. 159 с.
7. Кричевский Г. Е., Корчагин М. В. Химическая технология волокнистых материалов. М.: Легпромбытиздат, 2001. 640 с.
8. Краткий курс химической технологии волокнистых материалов / Т. Д. Балашова, Н. Е. Булушева, Т. С. Новорядовская, С. Ф. Садова. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 243 с.
9. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2006. 444 с.
10. Меерсон С. И., Хавкина Б. Л. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. текстильной академии, 1981. 112 с.
11. Мельников Б. Н., Блиничева И. Б. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М.: Химия, 1978. 271 с.
12. Новорядовская Т. С., Балашова Т. Д., Куликова М. А. Технология отделки тканей. М.: Легпромбытиздат, 1986. 340 с.
13. Мяснянкина В. С., Бурых Г. В. Выбираемость прямого коричневого хлопчатобумажным материалом // Молодежь и системная модернизация страны: сборник научных статей 3-й Международной научной конференции. Курск: Университетская книга, 2018. С. 251–253.
14. Бурых Г. В., Голощапова С. Э. Выбираемость красителя прямого бирюзового хлопчатобумажным материалом в зависимости от типа используемого электролита // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы Международной научно-практической конференции. Курск: Университетская книга, 2015. С. 74–76.
15. Сафонов В. В. Интенсификация химико-текстильных процессов отделочного производства. М.: Московский гос. текстильный ун-т им. А. Н. Косыгина, 2006. 405 с.
16. Бурых Г. В., Голощапова С. Э. Экологические проблемы красильно-отделочного производства // Актуальные проблемы экологии и охраны труда: сборник статей VII Международной научно-практической конференции / Юго-Западный гос. ун-т. Курск, 2015. С. 65–69.

17. Актуальные проблемы технологии отделки текстильных материалов: сборник трудов МГТУ / под ред. И. М. Шкурихина, В. В. Сафонова. М.: Московский гос. текстильный ун-т им. А. Н. Косыгина. 2001. С. 68–73.

18. Мяснянкина В. С., Бурых Г. В. Влияние физических свойств волокон на интенсивность их окраски прямым красителем // Молодежь и XXI век: материалы VIII Международной молодежной научной конференции. Курск: Университетская книга, 2018. С. 260–267.

19. Бурых Г. В., Мяснянкина В. С. Интенсивность окраски волокон прямым красителем в зависимости от их физических свойств // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 4 (29). С. 213–220.

20. Новорадовская Т. С. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов / под ред. Г. Е. Кричевского. М.: РосЗИТЛП, 1994. 400 с.

21. Сафонов В. В. Облагораживание текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат, 1991. 288 с.

22. Владимирцева Е. Л., Шарнина Л. В. Спектрофотометрические исследования состояния прямых красителей в растворе и на волокне // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. № 3. С. 61–64.

23. Платонова А. С., Нафикова Э. В. Утилизация гальванических отходов и применение их при производстве строительных материалов // Экологическая безопасность в техносферном пространстве: сборник материалов Третьей Международной научно-практической конференции преподавателей, молодых ученых и студентов. Екатеринбург: РГППУ, 2020. С. 113–118.

24. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / В. Н. Марцуль, О. С. Залыгина, Л. А. Шибека, А. В. Лихачева // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2012. № 3 (150). С. 70–75.

References

1. Izmailov B. I. Sharipov R. M., Valeeva L. D., Gadelshina E. A., Vildanova A. I. Assortiment primenyaemykh krasitelei dlya tekstil'nykh materialov [Assortment of applied dyes for textile materials]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2015, no. 15, pp. 180–182.

2. Melnikov B. N., Moryganov P. V. Primenenie krasitelei [Application of dyes]. Moscow, Khimiya Publ., 2001. 240 p.

3. Stepanov B. I. Vvedenie v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasitelei [Introduction to chemistry and technology of organic dyes]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 592 p.

4. Gordon P., Gregory P. Organicheskaya khimiya krasitelei [Organic chemistry of dyes]. Moscow, Mir Publ., 1987. 344 p.

5. Borodkin V. F. Khimiya krasitelei [Chemistry of dyes]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 213 p.

6. Mangini A. M. Tsvet i krasitel [Color and dyes]. Kiev, Technika Publ., 1984. 159 p.

7. Krichevsky G. E., Korchagin M. V. Khimicheskaya tekhnologiya voloknistykh materialov [Chemical technology of fibrous materials]. Moscow, Legprombytizdat Publ., 2001. 640 p.

8. Balashova T. D., Bulusheva N. E., Novoradovskaya T. S., Sadova S. F. Kratkii kurs khimicheskoi tekhnologii voloknistykh materialov [A short course in chemical technology of fibrous materials]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1984. 243 p.

9. Shchukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A. Kolloidnaya khimiya [Colloidal chemistry]. 4th ed. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2006. 444 p.

10. Meerson S. I., Khavkina B. L. *Kolloidnaya khimiya* [Colloidal chemistry]. Moscow, Izd-vo Moskskoi tekstil'noi akademii, 1981. 112 p.
11. Melnikov B. N., Blinicheva I. B. *Teoreticheskie osnovy tekhnologii krasheniya voloknistykh materialov* [Theoretical foundations of the technology of dyeing fibrous materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 271 p.
12. Novoradovskaya T. S., Balashova T. D., Kulikova M. A. *Tekhnologiya otdelki tkanei* [Fabric finishing technology]. Moscow, Legprombytizdat Publ., 1986. 340 p.
13. Myasnyankina V. S., Burykh G. V. [Selectability of straight brown cotton material]. *Molodezh' i sistemnaya modernizatsiya strany. Sbornik nauchnykh statei 3-i Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Youth and systemic modernization of the country. Collection of scientific articles of the 3rd International Scientific Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2018, pp. 251–253. (In Russ.)
14. Burykh G. V., Goloshchapova S. E. [Choosability of direct turquoise dye with cotton material depending on the type of electrolyte used]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology. Materials of the International scientific and practical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2015, pp. 74–76. (In Russ.)
15. Safonov V. V. *Intensifikatsiya khimiko-tekstil'nykh protsessov otdelchnogo proizvodstva* [Intensification of chemical and textile processes of finishing production]. Moscow, Kosygin Moscow St. Technical Univ. Publ., 2006. 405 p.
16. Burykh G. V., Goloshchapova S. E. [Ecological problems of dyeing and finishing production]. *Aktual'nye problemy ekologii i okhrany truda. Sbornik statei VII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems of ecology and labor protection. Collection of articles of the VII International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2015, pp. 65–69.
17. *Aktual'nye problemy tekhnologii otdelki tekstil'nykh materialov. Sbornik trudov MGTU* [Actual problems of textile materials finishing technology. Proceedings of MSTU]; ed by I. M. Shkurikhin, V. V. Safonov. Moscow, Kosygin Moscow St. Technical Univ. Publ., 2001, pp. 68–73. (In Russ.)
18. Myasnyankina V. S., Burykh G. V. [The influence of physical properties of fibers on the intensity of their coloring with a direct dye]. *Molodezh' i XXI vek. Materialy VIII Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [Youth and the XXI century. Materials of the VIII International Youth Scientific Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., pp. 260–267. (In Russ.)
19. Burykh G. V., Myasnyankina V. S. *Intensivnost' okraski volokon pryamym krasitelem v zavisimosti ot ikh fizicheskikh svoystv* [Intensity of fiber coloring with direct dye depending on their physical properties]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2018, vol. 8, no. 4 (29), pp. 213–220.
20. Novoradovskaya T. S. *Laboratornyi praktikum po khimicheskoi tekhnologii tekstil'nykh materialov* [Laboratory workshop on chemical technology of textile materials]; ed. G. E. Krichevsky. Moscow, RosZITLP, 1994. 400 p.
21. Safonov V. V. *Oblagorazhivanie tekstil'nykh materialov* [Ennobling of textile materials]. Moscow, Legprombytizdat Publ., 1991. 288 p.
22. Vladimirtseva E. L., Sharnina L. V. *Spektrofotometricheskie issledovaniya sostoyaniya pryamykh krasitelei v rastvore i na volokne* [Spectrophotometric studies of the state of direct dyes

in solution and on fiber]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Izvestiya vuzov. Chemistry and Chemical Technology*, 2005, no. 3, pp. 61–64.

23. Platonova A. S., Nafikova E. V. [Utilization of galvanic waste and their application in the production of building materials]. *Ekologicheskaya bezopasnost' v tekhnosfernom prostranstve. Sbornik materialov Tret'ei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii prepodavatelei, molodykh uchenykh i studentov* [Environmental safety in the technosphere space. Collection of materials of the Third International Scientific and Practical Conference of teachers, young scientists and students]. Yekaterinburg, RGPPU Publ., 2020, pp. 113–118.

24. Martsul V. N., Zalygina O. S., Shibeka L. A., Likhacheva A. V. Nekotorye napravleniya ispol'zovaniya otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva [Some directions of using galvanic production waste]. *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Works of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances*, 2012, no. 3 (150), pp. 70–75.

Информация об авторах / Information about the Authors

Бурых Галина Викторовна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: bgalav@mail.ru

Galina V. Buryih, Cand. of Sci. (Chemical), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: bgalav@mail.ru

Федорова Дарья Александровна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: nakyluka@gmail.com

Darya A. Fedorova, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: nakyluka@gmail.com

Дурнев Денис Алексеевич, студент, кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: denis1028durnev@mail.ru

Denis A. Durnev, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: denis1028durnev@mail.ru

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии» принимаются актуальные материалы, содержащие новые результаты научных и практических исследований, соответствующие профилю журнала, не опубликованные ранее и не переданные в редакции других журналов.

2. Авторы статей должны представить в редакцию журнала:

- статью, оформленную в соответствии с правилами оформления статей, представляемых для публикации в журнале;

- разрешение на опубликование в открытой печати статьи от учреждения, в котором выполнена работа.

- сведения об авторах (фамилия, имя отчество, место работы, должность, ученая степень, звание, почтовый адрес, телефон, e-mail);

- лицензионный договор.

3. Бумажный вариант статьи подписывается всеми авторами.

4. Редакция не принимает к рассмотрению рукописи, оформленные не по правилам.

5. **Публикация бесплатная.**

6. Основной текст рукописи статьи (кроме аннотации и ключевых слов) набирают в текстовом редакторе MSWORD шрифтом «TimesNewRoman» размером 14 пт с одинарным интервалом, выравнивание по ширине. Поля с левой стороны листа, сверху и снизу – 2,5 см, с правой стороны – 2 см. Абзацный отступ – 1,5 см.

7. Схема построения публикации: УДК (индекс по универсальной десятичной классификации), фамилия и инициалы автора(ов), места работы (полностью), почтового адреса места работы, электронного адреса (телефона), название (полужирный), аннотация и ключевые слова, текст с рисунками и таблицами, список литературы. Авторы, название, аннотация и ключевые слова, названия рисунков и таблиц, список литературы приводятся на русском и английском языках.

Перед основным текстом печатается аннотация (200–250 слов), отражающая краткое содержание статьи. Аннотация должна быть рубрицирована (цель, методы, результаты, заключение). Текст статьи должен иметь следующую структуру: введение, материалы и методы, результаты и их обсуждение, выводы (рекомендации). Например:

УДК 004.9:519.8

Построение модели прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия

А. Л. Иванов¹ ✉

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

✉ e-mail: ivanov@gmail.com

Резюме

Цель. В статье рассматривается агентная модель прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия, основанная на структуризации поведения агента и определения влияния его внутреннего представления об окружающем мире на его деятельность. ...

Ключевые слова: агентное моделирование; градообразующее предприятие; событие.

В конце статьи приводятся сведения об авторе(ах) на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество полностью, ученое звание, ученая степень, должность, организация, город, страна, e-mail.

8. При формировании текста не допускается применение стилей, а также внесение изменения в шаблон или создание собственного шаблона. Слова внутри абзаца следует разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов; не допускаются разрядки слов.

12. **Список литературы к статье обязателен** и должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы (не менее 20). Пристатейные библиографические списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на работы, находящиеся в печати, не допускаются. При ссылке на литературный источник в тексте приводится порядковый номер работы в квадратных скобках.

13. В материале для публикации следует использовать только общепринятые сокращения.

Все материалы направлять по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. ЮЗГУ, редакционно-издательский отдел. Тел.(4712) 22-25-26, тел/факс (4712) 50-48-00.

E-mail: rio_kursk@mail.ru

Изменения и дополнения к правилам оформления статей и информацию об опубликованных номерах можно посмотреть на официальном сайте журнала: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechniq/>.