

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Известия
Юго-Западного
государственного
университета
Серия: Техника и технологии

Научный журнал

Том 12 № 3 / 2022

Proceedings

of the Southwest
State University
Series: Engineering
and Technologies

Scientific Journal

Vol. 12 № 3 / 2022



**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:

- 01.04.15. Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика (физико-математические науки).
- 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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)

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

Шатульский Александр Анатольевич, д-р техн.
наук, профессор, Рыбинский государственный
авиационный технический университет
им. П. А. Соловьева (г. Рыбинск, Россия)

Учредитель и издатель:

ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»

Адрес учредителя, издателя и редакции:

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Телефон: (4712) 22-25-26.

Факс: (4712) 50-48-00.

E-mail: rio_kursk@mail.ru

Наименование органа, зарегистрировавшего издание:

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций
(ПИ № ФС77-80883 от 21.04.2021).

ISSN 2223-1528 (Print)

Префикс DOI: 10.21869

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

Типография:

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

Подписка и распространение:

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

Периодичность: четыре раза в год

Свободная цена.

Оригинал-макет подготовлен О.В. Кофановой

Подписано в печать 28.09.2022.

Дата выхода в свет 12.10.2022. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 26,4.

Тираж 1000 экз. Заказ 47.

16+

© Юго-Западный государственный университет, 2022



Материалы журнала доступны
по лицензии 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:

- 01.04.15. Physics and technology of nanostructures, atomic and molecular physics (physical and mathematical sciences).
- 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. Metallurgy 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

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)

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

Tat'yana N. Ermolaeva, Doctor of Chemistry, Professor, Lipetsk State Technical University (Lipetsk, Russia)

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

Igor' M. Golev, Candidate of Physics and Mathematics,
Professor, Military Training and Research Center of
the Air Force "Air Force Academy named afret 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)

Nikolai A. Khokhlov, Doctor of Physics and Mathematics,
Associate 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)

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/>

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

© Southwest State University, 2022



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

Sent to the printing 28.09.2022.
Release date 12.10.2022. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 26,4.
Circulation 1000 copies. Order 47.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.....	8
Физические и химические свойства вторичной порошковой бериллиевой бронзы БрБ2, полученной электроэрозией в воде	8
<i>Хорьякова Н. М., Агеева Е. В., Садова К. В.</i>	
Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ электроэрозионных порошковых материалов из отходов стали Р18.....	23
<i>Карпенко Н. Н., Латыпов Р. А., Агеева Е. В., Карпенко В. Ю.</i>	
Исследование влияния среды диспергирования на свойства жаропрочных порошков, полученных из отходов сплава ЖСУ6.....	39
<i>Агеев Е. В., Серебровский В. И., Поданов В. О., Агеева А. Е.</i>	
Поверхностное модифицирование экономно легированной стали 9ХС в азотисто-углеродной среде для повышения износостойкости.....	57
<i>Костин Н. А., Колмыков В. И., Костин Н. Н.</i>	
Оптимизация процесса получения частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е в воде	72
<i>Агеев Е. В., Новиков Е. П., Агеева А. Е.</i>	
ФИЗИКА.....	90
Структура и свойства мультиферроидальных ленточных пленок на основе наночастиц титаната бария и магнетита.....	90
<i>Кузьменко А. П., Локтионова И. В., Абакумов П. В., Булгакова А. А., Сизов А. С.</i>	
Состав и физико-механические свойства терморезистивных стеклопластиков.....	105
<i>Кузько А. В., Кузько А. Е., Кузьменко А. П., Корниенко Н. Е., Новиков Е. А., Зубарева М. О.</i>	
Формирование дислокационной структуры зоны аккомодации в системе двух механических двойников в титане.....	118
<i>Мишунин М. В., Никуличева Т. Б., Захвалинский В. С., Никулин И. С.</i>	
Динамика магнитных жидкостей и бидисперсных магнитных систем при колебательных сдвигах	130
<i>Шельдешова Е. В., Ряполов П. А., Рекс А. Г., Трепачев А. В.</i>	
Лазерно- и магнетронно-модифицированные инжектирующие поверхности электродов для ЭГД-преобразователей	147
<i>Кузько А. Е., Жакин А. И., Кузьменко А. П., Кузько А. В., Прибылов А. А., Юшин В. В.</i>	
ХИМИЯ.....	169
Оценка качества мяса курицы измерением рН и электропроводности его водного экстракта	169
<i>Пожидаева С. Д., Янкив К. Ф., Задубровская Т. А., Миргород Ю. А.</i>	
Оптимизация условий определения фолиевой кислоты спектрофотометрическим, флуориметрическим и хроматографическим методами анализа	184
<i>Мелихова Е. В., Егоров Г. А., Лазуткина Е. И., Елфимова А. В.</i>	
Влияние рН среды на сорбцию прямых светопрозрачных красителей древесными опилками из водных растворов.....	201
<i>Лысенко А. В., Левина К. А., Фатьянова Е. А., Дурнев Д. А., Ефремова А.</i>	
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ	226

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE	8
Original articles	
Physical and Chemical Properties of Secondary Powder Beryllium Bronze BrB2, Obtained by Electroerosion in Water.....	8
<i>Horiakova N. M., Ageeva E. V., Sadova K. V.</i>	
X-Ray Spectral and X-Ray Structural Analysis of Electroerosive Powder Materials from Waste Steel R18	23
<i>Karpenko N. N., Latypov R. A., Ageeva E. V., Karpenko V. Yu.</i>	
Investigation of the Influence of the Dispersion Medium on the Properties of Heat-resistant Powders Obtained from the Waste of the Alloy ZHSU6	39
<i>Ageev E. V., Serebrovsky V. I., Podanov V. O., Ageeva A. E.</i>	
Surface Modification of Economically Alloyed Steel 9XC in Nitrogen–Carbon Medium in Order to Increase Wear Resistance	57
<i>Kostin N. A., Kolmykov V. I., Kostin N. N.</i>	
Optimization of the Process of Obtaining Electrocorundum Particles by Electrodispersing AD0E Grade Aluminum Waste in Water.....	72
<i>Ageev E. V., Novikov E. P., Ageeva A. E.</i>	
PHYSICS	90
Original articles	
Structure and Properties of Multiferroic Langmuir Films Based on Barium Titanate and Magnetite Nanoparticles	90
<i>Kuzmenko A. P., Loktionova I. V., Abakumov P. V., Bulgakova A. A., Sizov A. S.</i>	
Composition and Physico-Mechanical Properties of Thermosetting Fiberglass.....	105
<i>Kuzko A. V., Kuzko A. E., Kuzmenko A. P., Kornienko N. E., Novikov K. K., Zubareva M. O.</i>	
Formation of a Dislocation Structure of the Accommodation Zone in a System of Two Mechanical twins in Titanium	118
<i>Mishunin M. V., Nikulicheva T. B., Zakhvalinskii V. S., Nikulin I. S.</i>	
Dynamics of Magnetic Fluids and Bidisperse Magnetic Systems under Oscillatory Shifts.....	130
<i>Shel'deshova E. V., Ryapolov P. A., Reks A. G., Trepachev A. V.</i>	
Laser- and Magnetron-Modified Injecting Surfaces of Electrodes for EHD Transducers.....	147
<i>Kuzko A. E., Zhakin A. I., Kuzmenko A. P., Kuzko A. V., Pribylov A. A., Yushin V. V.</i>	
CHEMISTRY	169
Original articles	
About the Possibility of Using Electrochemical Analytical Methods for Control of Violations of the Conditions and Shelf Life of Chicken Meat.....	169
<i>Pozhidaeva S. D., Yankiv K. F., Zadubrovskaya T. A., Mirgorod Yu. A.</i>	
Optimization of Conditions for the Determination of Folic Acid by Spectrophotometric, Fluorimetric and Chromatographic Methods of Analysis	184
<i>Melikhova E. V., Egorov G. A., Lazutkina E. I., Elfimova A. V.</i>	
Effects of the pH of the Medium of Sorption of Direct Light-Strong Dyes with Sawdust from Aqueous Solutions.....	201
<i>Lysenko A. V., Levina K. A., Fatyanova E. A., Durnev D. A., Efremova A.</i>	
INFORMATION FOR AUTHORS.....	226

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-8-22>



Физические и химические свойства вторичной порошковой бериллиевой бронзы БрБ2, полученной электроэрозией в воде

Н. М. Хорьякова¹ ✉, Е. В. Агеева¹, 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 исследование физических свойств (форма частиц, их размер, удельная поверхность, гранулометрический состав), а также элементного состава порошка, полученного электроэрозией токопроводящих отходов бериллиевой бронзы БрБ2 в дистиллированной воде.

Методы. Отходы бериллиевой бронзы БрБ2 перерабатывали в порошки на экспериментальной установке электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде. Поставленные в работе задачи решались с использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов физического материаловедения, в том числе: грансостав и средний размер частиц (лазерный анализатор размеров частиц "Analysette 22 NanoТес"; форма и морфология поверхности частиц (растровый электронный микроскоп "Quanta 20", встроенный в РЭМ "Quanta 600 3D").

Результаты. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на изучение физических свойств и элементного состава порошка, полученного на экспериментальной установке электроэрозией отходов бериллиевой бронзы БрБ2 в водной среде, показана высокая эффективность применения технологии электродиспергирования, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение пригодной к промышленному применению новой порошковой бериллиевой бронзы. Экспериментально установлены следующие характеристики порошковых материалов, полученных электродиспергированием отходов бериллиевой бронзы в дистиллированной воде: форма частиц порошка сферическая и эллиптическая, мелкие частицы образуют агломераты; размеры частиц от 0,1 до 100 мкм; объемный средний диаметр частиц составляет 23 мкм; удельная площадь поверхности 0,19 м²/г, основными элементами являются Cu, Be, Ni, Fe, Si и Al.

Заключение. Проведенные исследования по получению нового электроэрозионного порошка бериллиевой бронзы БрБ2 и исследованию его свойств позволят осуществить последовательный переход к передовым производственным технологиям и материалам с помощью применения перспективной, безвредной для человека и окружающей среды, малотоннажной и безотходной технологии электроэрозионного диспергирования.

© Хорьякова Н. М., Агеева Е. В., Садова К. В., 2022

Ключевые слова: бериллиевая бронза; отходы бериллиевой бронзы; электроэрозионное диспергирование; форма; морфология; поверхность частиц; элементный состав; фазовый состав.

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

Для цитирования: Хорьякова Н. М., Агеева Е. В., Садова К. В. Физические и химические свойства вторичной порошковой бериллиевой бронзы BrB2, полученной электроэрозией в воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 8–22. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-8-22>

Поступила в редакцию 18.07.2022

Подписана в печать 22.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Physical and Chemical Properties of Secondary Powder Beryllium Bronze BrB2, Obtained by Electroerosion in Water

Natalia M. Horiakova¹ ✉, Ekaterina V. Ageeva¹, 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 study the physical properties (particle shape, size, specific surface area, granulometric composition), as well as the elemental composition of the powder obtained by electroerosion of conductive waste of beryllium bronze BrB2 in distilled water.

Methods. Beryllium bronze waste BrB2 was processed into powders at an experimental electroerosive dispersion plant in distilled water. The tasks set in the work were solved using modern equipment and complementary methods of physical materials science, including: grain composition and average particle size (laser particle size analyzer "Analysette 22 NanoTec"); shape and morphology of the particle surface (scanning electron microscope (SEM) "Quanta 200 FEG"); chemical composition (energy dispersive X-ray analyzer of the company "EDAX", built into the SEM "Quanta 600 3D").

Results. Based on the conducted experimental studies aimed at studying the physical properties and elemental composition of the powder obtained at the experimental installation by electroerosion of beryllium bronze waste BrB2 in an aqueous medium, the high efficiency of the use of electrodispersion technology, which provides, at low energy costs, the production of a new beryllium bronze powder suitable for industrial use, is shown. The following characteristics of powder materials obtained by electrodispersing beryllium bronze waste in distilled water have been experimentally established: the shape of the powder particles is spherical and elliptical, fine particles form agglomerates; particle sizes from 0.1 to 100 microns; the volumetric average diameter of the particles is 23 microns; the specific surface area is 0.19 m²/g, the main elements are Cu, Be, Ni, Fe, Si, and Al.

Conclusion. The conducted research on the production of a new electroerosive powder of beryllium bronze BrB2 and the study of its properties will allow for a consistent transition to advanced production technologies and materials through the use of promising, harmless to humans and the environment, low-tonnage and waste-free technology of electroerosive dispersion.

Keywords: beryllium bronze; waste; electroerosive dispersion; particle surface shape; morphology; elemental composition; phase composition.

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

For citation: Horiakova N. M., Ageeva E. V., Sadova K. V. Physical and Chemical Properties of Secondary Powder Beryllium Bronze BrB2, Obtained by Electroerosion in Water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 8–22. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-8-22>

Received 18.07.2022

Accepted 22.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Бериллиевые бронзы – сплавы с уникальными свойствами, благодаря которым они активно используются в промышленности для производства деталей различного назначения, в том числе ответственных изделий (табл. 1). Сплавы обладают уникальным сочетанием

свойств: высокой износостойкостью и стойкостью к коррозионной усталости, хорошими антифрикционными и пружинящими свойствами, средними тепло- и электропроводностью, отсутствием ферромагнитных свойств и способности к искрообразованию при ударах [1; 2].

Таблица 1. Химический состав бериллиевых бронз, %

Table 1. Chemical composition of beryllium bronzes, %

Марка бронзы	Be	Ni	Ti	Mg	Примеси (в сумме не более 0,5)	Cu
БрБ 2	1,8...2,1	0,2...0,5	–	–	0,15Al; 0,15Fe; 0,15Si; 0,005Pb	остальное
БрБ 2,5	2,3...2,6	0,2...0,5	–	–	0,1Al; 0,15Fe; 0,15Si; 0,005Pb	
БрБНТ 1,7	1,60...1,85	0,2...0,4	0,1...0,25	–	0,1Al; 0,15Fe; 0,15Si; 0,005Pb	
БрБНТ 1,9	1,85...2,10	0,2...0,4	0,10...0,25	–	0,1Al; 0,15Fe; 0,15Si; 0,005Pb	
БрБНТ 1,9Mg	1,85...2,10	0,2...0,4	0,10...0,25	0,07...0,13	0,1Al; 0,15Fe; 0,15Si; 0,005Pb	
БрБНТ	0,4...0,7	1,4...1,6	0,05...0,15	–	0,1Al; 0,15Fe; 0,15Si; 0,005Pb	

Самой широко применяемой в промышленности маркой бериллиевых бронз является высоколегированная бериллиевая бронза БрБ2 с 2%-ным содержанием легирующей добавки. Процесс производства медно-бериллиевых бронз дорогостоящий, поэтому их применяют для изготовления небольших деталей [1; 2]. Высокая стоимость производства обусловлена стоимостью исходных компонентов, поэтому актуальна вторичная переработка отходов бериллиевых бронз.

Метод электроэрозионного диспергирования считается многообещающим методом переработки отходов бериллиевой бронзы, позволяющим провести переработку любых проводящих электрический ток отходов в порошки без вреда для окружающей среды, с низким расходом электроэнергии [3–20].

Для разработки технологии получения и исследования свойств и возможных областей применения порошковых электроэрозионных бериллиевых бронз нужно провести ряд теоретических и экспериментальных исследований.

Проведение указанных исследований может стать решением проблемы скопления отходов бериллиевых бронз и высокой стоимости конечных продуктов на их основе путем переработки их в микро- и нанопорошки.

Целью работы являлось исследование физических свойств (форма частиц, их размер, удельная поверхность, гранулометрический состав), а также элементного состава порошка, полученного электроэрозией токопроводящих отходов бериллиевой бронзы БрБ2 в дистиллированной воде.

Материалы и методы

Электродиспергирование (ЭД) отходов бериллиевой бронзы БрБ2 было проведено на экспериментальной установке [13], разработанной и запатентованной сотрудниками НОЦ «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» Юго-Западного государственного университета.

Исследование грансостава и среднего размера частиц порошка вторичной электроэрозионной бериллиевой бронзы БрБ2 проводили на лазерном анализаторе размеров частиц "Analysette 22 NanoТес" (Германия) в соответствии с блок-схемой, приведенной на рисунке 1.

Морфологию поверхности и форму частиц электроэрозионного порошка бериллиевой бронзы БрБ2 исследовали на РЭМ «Quanta 200 FEG» (Нидерланды), исследование проводили в соответствии с блок-схемой, приведенной на рисунке 2.

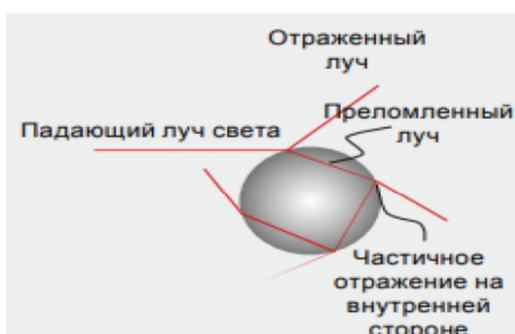
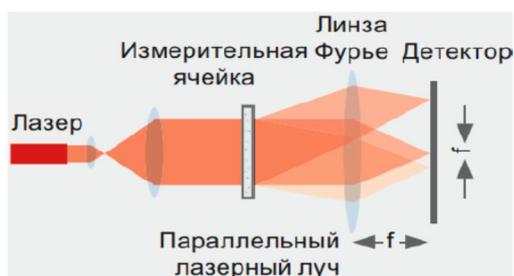
Элементный состав электроэрозионной порошковой бериллиевой бронзы БрБ2 исследовали на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы "EDAX" (Нидерланды),

встроенного в РЭМ "Quanta 600 3D"(Нидерланды). Исследование проводили в

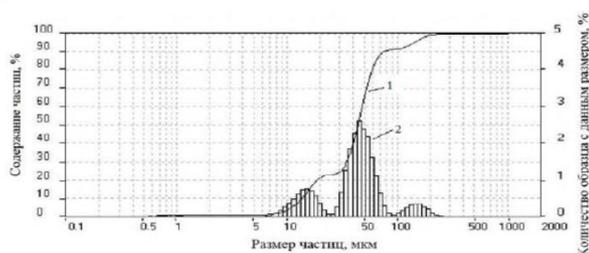
соответствии с блок-схемой, приведенной на рисунке 3.



Лазерный анализатор размеров частиц «Analysette 22 NanoTec»



Конструкция состоит из лазера, через измерительную ячейку направленного на детектор. Важным компонентом каждого лазерного прибора для измерения размера частиц является линза Фурье, которая фокусирует рассеянный свет лазера по траектории луча на детектор. Свет, рассеянный пропорционально размеру частиц, посредством линзы фокусируется на детектор.



По распределению рассеянного света при помощи комплексной математики рассчитывают распределение частиц по их размерам. В результате получают объемные доли, соответствующие эквивалентным диаметрам при лазерной дифракции.

Рис. 1. Блок-схема методики исследования гранулометрического состава

Fig. 1. Block diagram of the granulometric composition research methodology

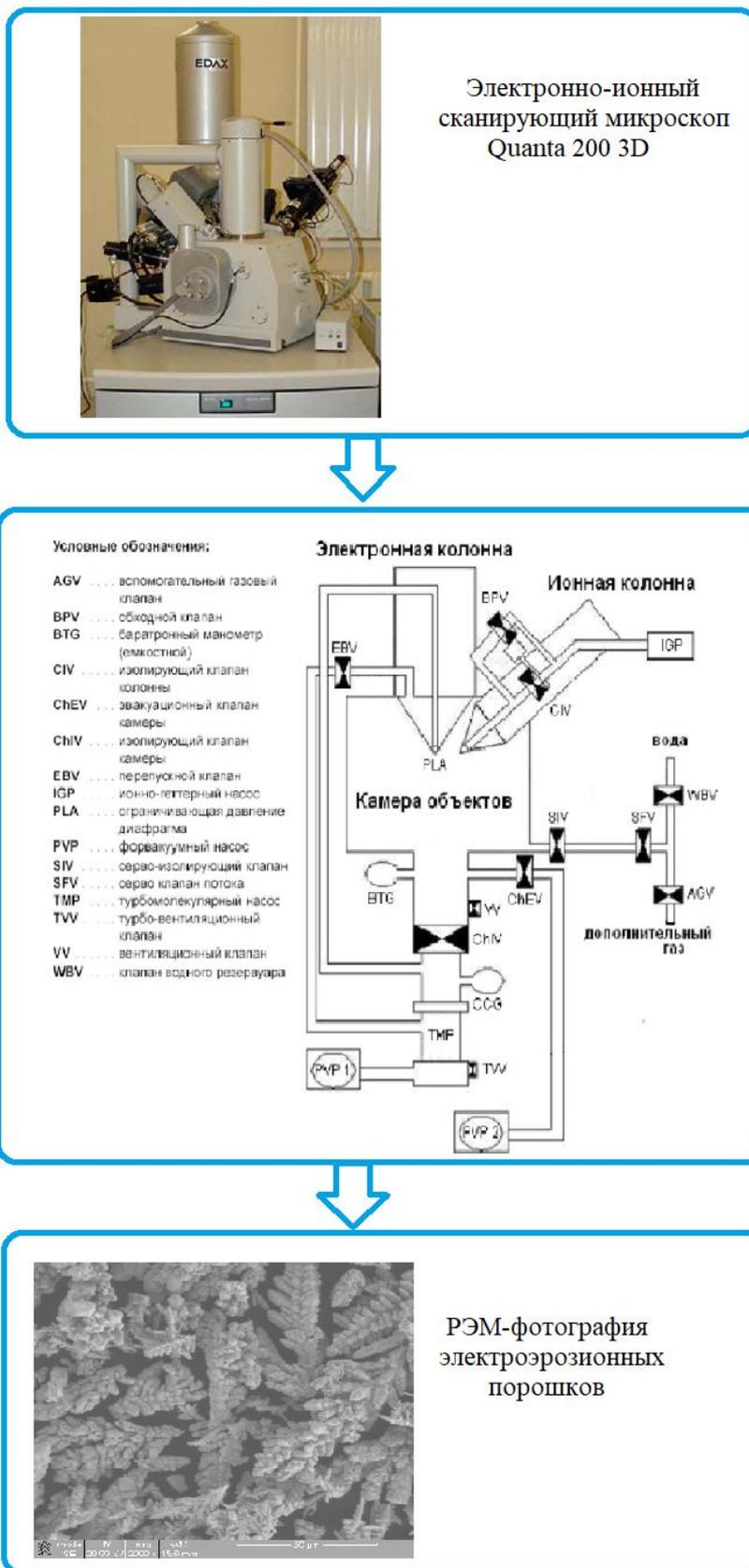
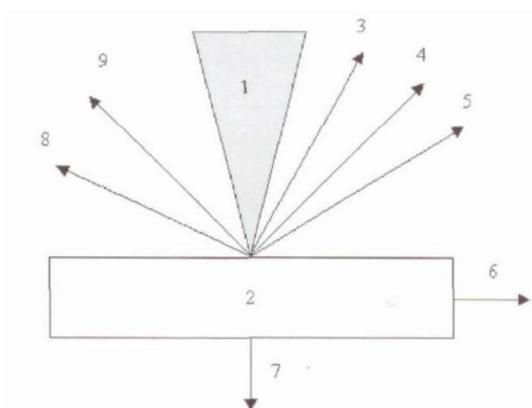


Рис. 2. Блок-схема методики исследования формы и морфологии поверхности частиц

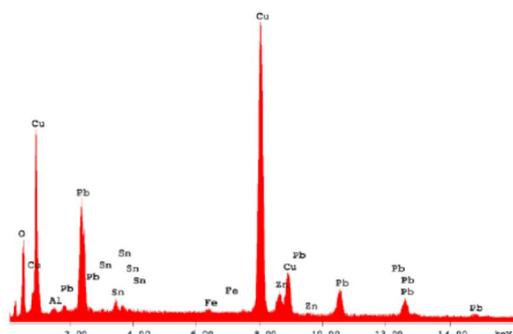
Fig. 2. Block diagram of the methodology for studying the shape and morphology of the particle surface



Электронно-ионный сканирующий микроскоп «Quanta 600 FEG» со встроенным энерго-дисперсионным анализатором рентгеновского излучения фирмы EDAX



Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом. 1 - электронный луч, 2 - объект, 3 - отраженные электроны, 4 - вторичные электроны, 5 - Оже-электроны, 6 - ток поглощенных электронов, 7 - прошедшие электроны, 8 - катодолуминесцентное излучение, 9 - рентгеновское излучение.



Излучения детектируются и формируют изображение элементного состава шихты на экране монитора

Рис. 3. Блок-схема методики исследования рентгеноспектрального микроанализа

Fig. 3. Block diagram of the X-ray spectral microanalysis research methodology

Результаты и их обсуждение

Интегральная кривая и гистограмма распределения по размерам частиц электроэрозионной порошковой бериллиевой бронзы БрБ2 приведены на рисунке 4. Установлено, что удельная поверхность исследуемого порошкового материала $0,19 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц порошковой бериллиевой бронзы БрБ2 равен 23 мкм, коэффициент элонгации частиц размером 23 мкм составляет 1,98.

При изучении изображений с расторового микроскопа, и проведя анализ параметров формы частиц электроэрозионной порошковой бериллиевой бронзы

со средним размером 20...80 мкм, можно сказать, что электроэрозионные частицы вторичной электроэрозионной бронзы БрБ2, полученной в воде, имеют сферическую и эллиптическую форму, при этом мелкие частицы образуют агломераты (рис. 5).

Как показали результаты анализа спектрограммы элементного состава (рис. 5), при диспергировании металлоотходов бронзы БрБ2 в дистиллированной воде основными элементами являются Cu, Be, Ni, Fe, Si, и Al, что соответствует элементному составу исходной бронзы БрБ2.

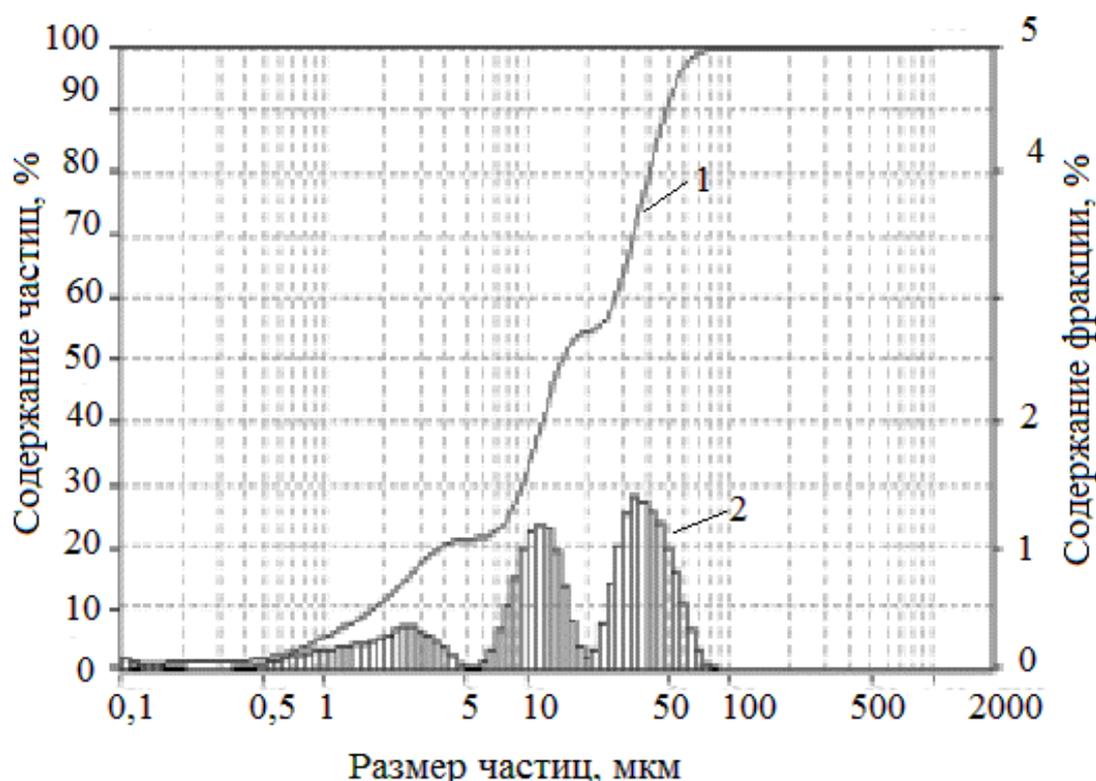


Рис. 4. Интегральная кривая (1) и гистограмма распределения по размерам (2) частиц электроэрозионной порошковой бериллиевой бронзы БрБ2, полученной в дистиллированной воде

Fig. 4. Integral curve (1) and histogram of particle size distribution (2) of electroerosive powder beryllium bronze BrB2 obtained in distilled water

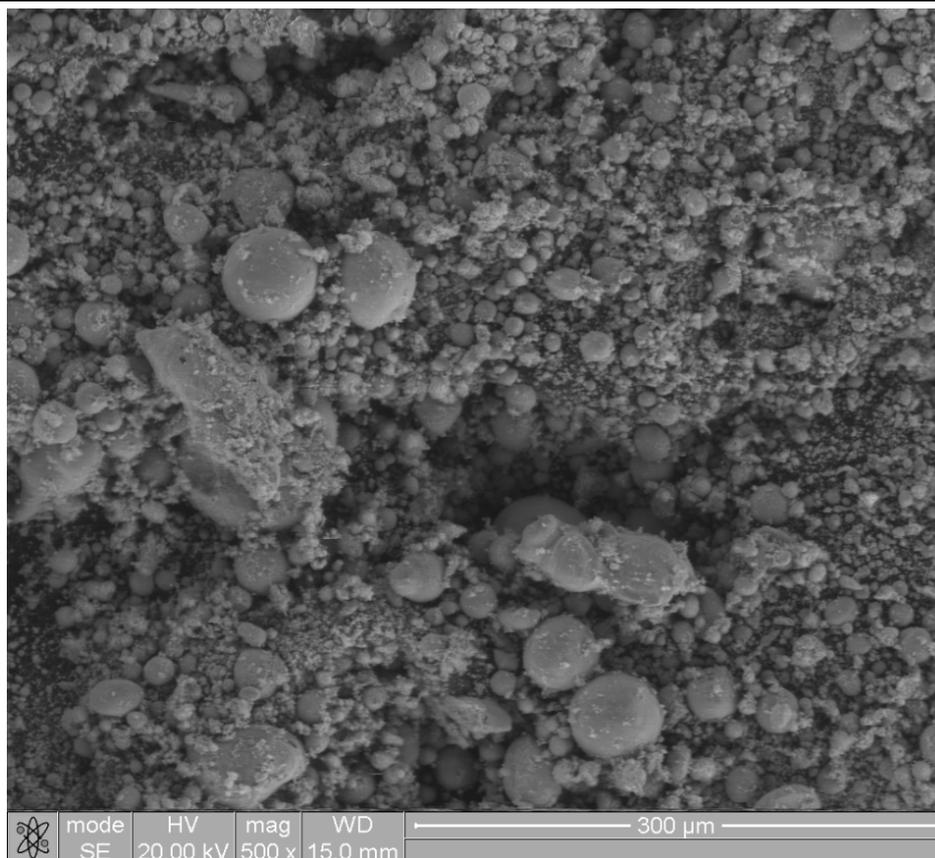


Рис. 5. Микрофотография электроэрозионного порошка бериллиевой бронзы БрБ2, полученной в дистиллированной воде (растровый микроскоп QUANTA 200 FEG)

Fig. 5. Micrograph of the electroerosive powder of beryllium bronze BrB2, obtained in distilled water (scanning microscope QUANTA 200 FEG)

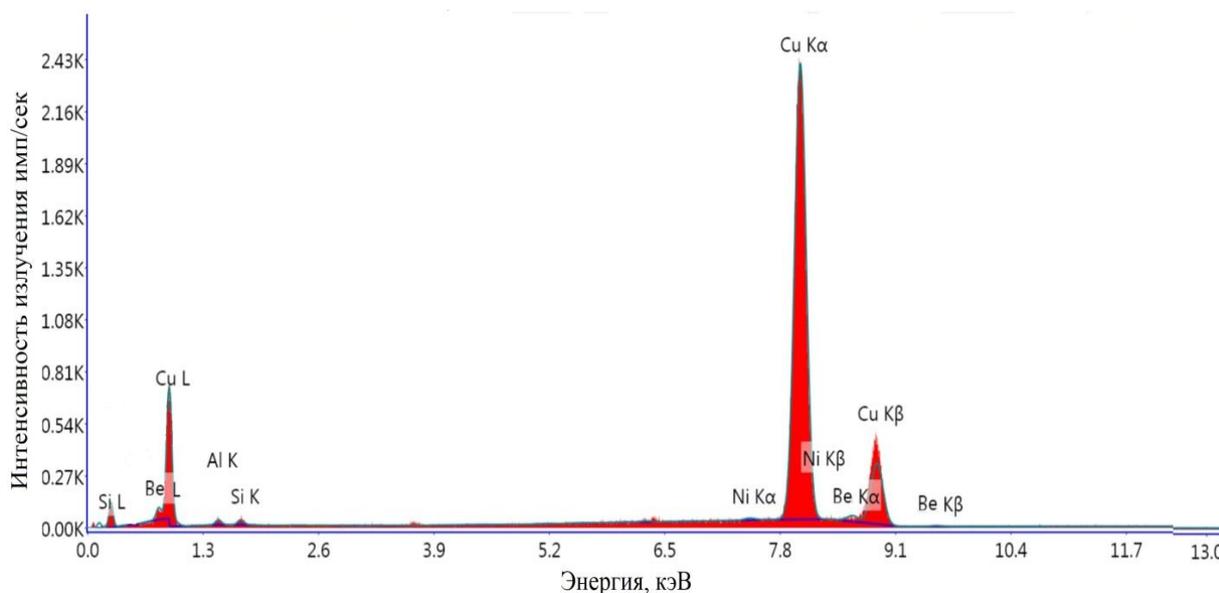


Рис. 6. Спектрограмма элементного состава электроэрозионной бронзы БрБ2

Fig. 6. Spectrograms of the elemental composition of the electroerosion bronze BrB2

Выводы

На основании проведенных исследований морфологии, элементного и грансостава электроэрозионных порошковых материалов, полученных из отходов бериллиевой бронзы в дистиллированной воде, показана высокая эффективность применения технологии электродиспергирования, которая при низких затратах электроэнергии обеспечивает получение пригодной к промышленному применению новой порошковой бериллиевой бронзы.

2. Экспериментально установлены следующие характеристики порошковых материалов, полученных ЭД отходов бериллиевой бронзы в дистиллированной воде:

- форма частиц порошка сферическая и эллиптическая, мелкие частицы образуют агломераты;
- размеры частиц от 0,1 до 100 мкм;
- объемный средний диаметр частиц составляет 23 мкм;
- удельная площадь поверхности 0,19 м²/г;
- основными элементами являются Cu, Be, Ni, Fe, Si, и Al.

3. Проведенные исследования по получению нового электроэрозионного порошка бериллиевой бронзы и исследованию его свойств позволят осуществить последовательный переход к передовым производственным технологиям и материалам с помощью применения перспективной, безвредной для человека и окружающей среды, малотоннажной и безотходной технологии электроэрозионного диспергирования.

Список литературы

1. Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г.Ф., Лозиков И.А. Бронзы электротехнического назначения и особенности их изготовления // Вестник Белорусско-Российского университета. 2012. № 3 (36). С. 36–52.
2. Тебякин А. В., Фоканов А. Н., Подуражная В. Ф. Многофункциональные медные сплавы // Труды ВИАМ. 2016. № 12 (48). С. 37–44.
3. Агеева Е. В., Агеев Е. В., Хорьякова Н. М. Электроэрозионные порошки псевдосплава прописки, полученные в керосине. Курск: Университетская книга, 2020. 178 с.
4. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Сысоев А. А. Электроэрозионные порошки марки стали 12Х17, полученные в керосине. Курск: Университетская книга, 2020. 166 с.
5. Агеев Е. В., Хорьякова Н. М. Псевдопроявления вида на жительство: получение, применение, оформление. Курск: Университетская книга, 2020. 176 с.
6. Получение электроэрозионных нанопорошков меди из отходов в среде керосина / Е. В. Агеева, Е. В. Агеев, Н. М. Хорьякова, В. С. Малухов // Журнал нано- и электронной физики. 2014. Т. 6, № 3. С. 03011-1-03013-3.

7. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Морфология медного порошка, полученного электроискровым диспергированием из отходов // Российские инженерные исследования. 2014. Т. 34, № 11. С. 694–696.
8. Агеева Е. В., Агеев Е. В., Хорьякова Н. М. Морфология и состав пригодного для спекания электроискрового порошка меди // Российские инженерные исследования. 2015. Т. 35, № 1. С. 33–35.
9. Агеев Е. В., Авилова И. А., Хорьякова Н. М. Получение электроэрозионных нанопорошков меди из отходов водной среды и его валидация физико-химическими методами // Прикладная механика и материалы. 2015. Т. 770. С. 23–27.
10. Представление о физико-механических и трибологических свойствах медных гальванических покрытий, сформированных с добавлением электроэрозионного медного нанопорошка / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеев // Российский журнал цветных металлов. 2017. Т. 58, № 2. С. 161–167.
11. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Исследование элементного состава спеченного порошкового сплава WNF-95, полученного электроэрозионным диспергированием отходов в углеродсодержащей жидкости // Серия конференций ИОР: Материаловедение и техника. 2020. Т. 1001, № 012016.
12. 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, no. 02013.
13. Пат. 2449859 Рос. Федерация, МПК В 22 F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.
14. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Исследование электроосажденных медных покрытий, полученных с добавлением наночастиц электроэрозионной меди // Журнал поверхностных исследований: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные методы. 2021. Т. 15, № 5. С. 999–1003.
15. Агеев Е. В. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М. Псевдосплавы прописки на основе электроэрозионных материалов. Курск: Университетская книга, 2021. 240 с.
16. Исследование пористости спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди / Е. В. Агеева, О. Г. Локтионова, В. В. Куц, Н. М. Хорьякова // Известия Юго-Западного государственного университета. 2019. Т. 23, № 2. С. 65–73.
17. Агеев Е. В., Хорьякова Н. М., Садова К. В. Морфология и элементный состав порошка псевдосплава ВНЖ-95, полученного электроэрозионным диспергированием в

керосине // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2020. № 7 (242). С. 15–20.

18. Агеев Е. В., Хорьякова Н. М., Садова К. В. Выбор оптимального режима электроэрозионного диспергирования отходов сплава ВНЖ-95 в керосине в зависимости от производительности процесса EED // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 10, № 2. С. 8–19.

19. 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.

20. Размерные характеристики электроэрозионных порошков, полученных из отходов сплава прописки в керосине / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, С. В. Пикалов, Н. М. Хорьякова, Е. А. Воробьев, С. В. Хардилов, Е. П. Новиков // Управление качеством на этапах жизненного цикла технических и технологических систем: сборник научных трудов 2-й Всероссийской научно-технической конференции. Курск: Университетская книга, 2020. С. 12–15.

Reference

1. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F., Lozиков I. A. Bronzy elektrotekhnicheskogo naznacheniya i osobennosti ikh izgotovleniya [Bronzes of electrotechnical purpose and features of their production]. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo universiteta = Bulletin of the Belarusian-Russian University*, 2012, No. 3 (36), pp. 36–52.

2. Tebyakin A. V., Focanov A. N., Podurazhnaya V. F. Mnogofunktsional'nye mednye splavy [Multifunctional copper alloys]. *Trudy VIAM = Works of VIAM*, 2016, vol. 12 (48), pp. 37–44.

3. Ageeva E. V., Ageev E. V., Horyakova N. M. Elektroerozionnye poroshki psevdosplava propiski, poluchennye v kerosine [Electroerosive powders of pseudo-alloy of residence permit obtained in kerosene]. Kurск, Universitetskaya kniga Publ., 2020. 178 p.

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

5. Ageev E. V., Horyakova N. M. Pseudoproyavleniya vida na zhitel'stvo: poluchenie, primeneniye, oformleniye [Pseudo-alloys of residence permit: obtaining, application, processing]. Kurск, Universitetskaya kniga Publ., 2020. 176 p.

6. Ageeva E. V., Ageev E. V., Horyakova N. M., Malukhov V. S. Poluchenie elektroerozionnykh nanoporoshkov medi iz otkhodov v srede kerosina [Production of Copper Electroerosion Nanopowders from Wastes in Kerosene Medium]. *Zhurnal nano- i elektronnoi fiziki = Journal of nano- and electronic physics*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03011-1-03013-3.

7. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morfologiya mednogo poroshka, poluchennogo elektroiskrovym dispergirovaniem iz otkhodov [Morphology of Copper Powder Produced by Electrospark Dispersion from Waste]. *Rossiiskie inzhenernye issledovaniya = Russian Engineering Research*, 2014, vol. 34, no. 11, pp. 694–696.

8. Ageeva E. V., Ageev E. V., Horyakova N. M. Morfologiya i sostav prigodnogo dlya spekaniya elektroiskrovogo poroshka medi [Morphology and Composition of Copper Electrospark Powder Suitable for Sintering]. *Rossiiskie inzhenernye issledovaniya = Russian Engineering Research*, 2015, vol. 35, no. 1, pp. 33–35.

9. Ageev E. V., Avilova I. A., Horyakova N. M. Poluchenie elektroerozionnykh nanoporoshkov medi iz otkhodov vodnoi sredy i ego validatsiya fiziko-khimicheskimi metodami [Preparation of copper electroerosion nanopowders from waste of aquatic medium and its validation by physicochemical methods]. *Prikladnaya mekhanika i materialy = Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 770, pp. 23–27.

10. Ageeva E. V., Latypov R. A., Horyakova N. M., Ageev E. V. Predstavlenie o fiziko-mekhanicheskikh i tribologicheskikh svoistvakh mednykh gal'vanicheskikh pokrytii, sformirovannykh s dobavleniem elektroerozionnogo mednogo nanoporoshka [Insight into physico-mechanical and tribological properties of copper galvanic coatings formed with the addition of electroerosion copper nanopowder]. *Rossiiskii zhurnal tsvetnykh metallov = Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 161–167.

11. Ageev E. V., Ageeva E. V., Horyakova N. M. Issledovanie elementnogo sostava spechennogo poroshkovogo splava WNF-95, poluchennogo elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov v uglerodsoderzhashchei zhidkosti [Investigation of the elemental composition of the WNF-95 sintered powder alloy obtained by the electroerosive dispersion of waste in a carbon-containing liquid]. *Seriya konferentsii IOP: Materialovedenie i tekhnika = IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 1001, no. 012016.

12. 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, no. 02013.

13. Ageev E. V. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovo-dyashchikh materialov [Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2012.

14. Ageeva E. V., Khoryakova N. M. Poluchenie elektroerozionnykh nanoporoshkov medi iz otkhodov v srede kerosina [Study of electrodeposited copper coatings obtained with the addition of electroerosion-copper nanoparticles]. *Zhurnal nano- i elektronnoi fiziki = Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, vol. 15, no. 5, pp. 999–1003.

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

16. Ageeva E. V., Loktionova O. G., Kutz V. V., Horyakova N. M. Issledovanie poristosti spechennykh obraztsov elektroerozionnoi poroshkovoii medi [Investigation of porosity of sintered samples of electroerosive powdered copper]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings Southwest State University*, 2019, vol. 23, no. 2, pp. 65–73.

17. Ageev E. V., Horyakova N. M., Sadova K. V. Morfologiya i elementnyi sostav poroshka pseudospilava VNZh-95, poluchennogo elektroerozionnym dispergirovaniem v kerosine [Morphology and elemental composition of pseudospilav VNJ-95 powder obtained by electroerosive dispersion in kerosen]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings Volgograd State Technical University*, 2020, no. 7 (242), pp. 15–20.

18. Ageev E. V., Horyakova N. M., Sadova K. V. Vybora optimal'nogo rezhima elektroerozionnogo dispergirovaniya otkhodov splava VNZh-95 v kerosine v zavisimosti ot proizvoditel'nosti protsessa EED [The choice of the optimal mode of electroerosive dispersion of the waste of the VNZh-95 alloy in kerosene according to the performance of the EED process]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2021, vol. 10, no. 2, pp. 8–19.

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

20. Ageev E. V., Ageeva E. V., Pikalov S. V., Horyakova N. M., Vorobyev E. A., Har-dikov S. V., Novikov E. P. [Dimensional characteristics of electroerosive powders obtained from the waste of the alloy of residence permit in kerosene]. *Upravlenie kachestvom na etapakh zhiznennogo tsikla tekhnicheskikh i tekhnologicheskikh sistem. Sbornik nauchnykh trudov 2-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Quality management at the stages of the life cycle of technical and technological systems. Collection of scientific tr. 2nd All-Russian Scientific and Technical Conf.]. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2020, pp. 12–15. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

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

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

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-23-38>



Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ электроэрозионных порошковых материалов из отходов стали P18

Н. Н. Карпенко¹ ✉, Р. А. Латыпов², Е. В. Агеева¹, В. Ю. Карпенко¹

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

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

✉ e-mail: omegaV@rambler.ru

Резюме

Цель данного исследования заключается в проведении рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа электроэрозионной шихты из отходов стали P18.

Методы. Для получения новых экспериментальных порошковых материалов (шихты) из отходов стали P18 использовали установку электроэрозионного диспергирования. Для проведения исследования использовали электроэрозионную шихту из отходов стали P18. При рентгеноспектральном анализе применяли метод растровой электронной микроскопии с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп "QUANTA 200 3D". При рентгеноструктурном анализе применяли метод рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Результаты. Экспериментальным путем было установлено распределение химических элементов по поверхности электроэрозионной шихты из отходов стали P18: углерод, кислород, молибден, ванадий, хром, железо и вольфрам, а также определены основные фазы шихты, полученной методом электроэрозионного диспергирования из отходов стали P18: WC, Fe₂W₂C, FeV, Fe₃O₄.

Заключение. По результатам исследований можно сделать вывод о том, что измельчение отходов стали P18 электроэрозией в воде дистиллированной приводит к образованию шихты с элементным и фазовым составом, позволяющим применять ее в качестве основного материала для производства новых изделий инструментов, пластин для резания, ножевых полотен, а также для восстановления и упрочнения инструментов, деталей автомобилей и сельскохозяйственной техники методом наплавки, сварки и родственных процессов. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего исследования электроэрозионной шихты из отходов стали P18.

Ключевые слова: электроэрозионная шихта; отходы; сталь; рентгеноструктурный анализ; рентгеноспектральный анализ.

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

© Карпенко Н. Н., Латыпов Р. А., Агеева Е. В., Карпенко В. Ю., 2022

Для цитирования: Карпенко Н. Н., Латыпов Р. А., Агеева Е. В., Карпенко В. Ю. Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ электроэрозионных порошковых материалов из отходов стали Р18 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 23–38. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-26-38>.

Поступила в редакцию 23.07.2022

Подписана в печать 26.08.2022

Опубликована 28.09.2022

X-Ray Spectral and X-Ray Structural Analysis of Electroerosive Powder Materials from Waste Steel R18

Natalia N. Karpenko¹ ✉, Rashit A. Latypov², Ekaterina V. Ageeva¹,
Vadim Yu. Karpenko¹

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

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

✉ e-mail: omegaV@rambler.ru

Abstract

The purpose of this study is to conduct X-ray spectral and X-ray diffraction analysis of the electroerosive charge from waste steel R18.

Methods. To obtain new experimental powder materials (charge) from R18 steel waste, an electroerosive dispersion unit was used. For the study, we used an electroerosive charge from waste steel P18. For X-ray spectral analysis, the method of scanning electron microscopy was used, using an energy-dispersive X-ray analyzer from EDAX, built into a scanning electron microscope "QUANTA 200 3D". X-ray diffraction analysis was performed using a Rigaku Ultima IV diffractometer.

Results. The distribution of chemical elements over the surface of the electroerosive charge from R18 steel waste was experimentally established: carbon, oxygen, molybdenum, vanadium, chromium, iron and tungsten, and the main phases of the charge obtained by electroerosion dispersion from R18 steel waste were determined: WC, Fe₂W₂C, FeV, Fe₃O₄.

Conclusion. According to the results of the research, it can be concluded that the grinding of waste steel R18 by electroerosion in distilled water leads to the formation of a charge with an elemental and phase composition that allows it to be used as the main material for the production of new tool products, cutting plates, knife blades, and also for the restoration and hardening of tools, parts of automobiles and agricultural machinery, by surfacing, welding and related processes. The obtained results can be used for further research of the electroerosive charge from R18 steel waste.

Keywords: electroerosive charge; steel; waste; X-ray diffraction analysis; X-ray spectral 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: Karpenko N. N., Latypov R. A., Ageeva E. V., Karpenko V. Yu. X-Ray Spectral and X-Ray Structural Analysis of Electroerosive Powder Materials from Waste Steel R18. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 23–38. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-23-38>.

Received 23.07.2022

Accepted 26.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

В последнее время большое количество сталей и сплавов, которые используются в машиностроении и при изготовлении инструментов, имеют импортное происхождение, в связи с этим все актуальнее становится вопрос импортозамещения, включая импортозамещение сталей и сплавов [1]. Это обусловлено многими аспектами. С одной стороны, это возможность заменить импортные поставки на собственное производство, тем самым получить независимость от других стран [2]. С другой стороны, импортозамещение способствует развитию собственных технологий и получению качественных материалов [3–6]. Как правило, качественные материалы имеют достаточно высокую стоимость. Одним из вариантов снижения стоимости является переработка металлического лома быстрорежущих сталей и их вторичное использование. Примером может служить сталь марки Р18. Благодаря ее широкому применению осталось большое количество лома, подходящего для рециклинга [7–8]. Рециклинг в данном случае имеет множество плюсов. Решается экологическая проблема: не происходит рост свалок, уменьшаются вредные выбросы при производстве,

происходит сохранение природных ресурсов. Решается экономическая проблема путем снижения затрат на добычу руды, включая вольфрам, который в большом количестве содержится в стали Р18, происходит снижение энергозатрат в металлургическом производстве.

На сегодняшний день существует большое количество технологий и оборудования по переработке металлов и сплавов. В данном случае был выбран метод электроэрозионного диспергирования, при котором возможно получать шихту в виде порошка из отходов стали Р18, пригодную для дальнейшего использования в промышленности [9–11]. Данный метод является относительно недорогим, экологически чистым и безопасным способом переработки отходов инструментальной стали Р18.

Легированная инструментальная быстрорежущая сталь Р18 – это сплав отечественного производства, который на протяжении долгого времени широко использовали в СССР благодаря его высочайшему качеству. Выплавка данного сплава осуществлялась на заводах: «Электросталь», Путиловском, Златоустовском инструментальном, Днепрспецстале. В отличие от других марок быстрорежущих сталей производственный объем Р18 составлял 85%. В связи с

относительно высокой стоимостью P18 на протяжении долгого времени делались попытки изменить состав данной стали путем уменьшения вольфрама, который входит в состав в количестве 18%. Но получить необходимую долговечность и стойкость стали в условиях обработки инструментов не удавалось. Совокупность уникальных свойств, таких как: высокая твердость, красностойкость, устойчивость к разрушению быстрорежущей стали P18, определяли область ее применения. Инструменты, которые изготовлены из стали P18, имеют твердость 62...65 НС, красностойкость около 600°C. Данная сталь

подходит для изготовления всех видов режущего инструмента для эффективной работы с черными и цветными металлами (сверла, фрезы, токарные станки, развертки, зенкеры, для режущих лезвийных инструментов, плашки, пилы, деревообрабатывающий инструмент и т. д.). Аналоги стали P18 производят во многих странах: T1 – американский сплав, W18Cr4V производится в Китае, 1,3355 – европейский материал, HS18-0-1 – немецкий аналог P18 [12].

В состав стали P18 входит железо и легирующие элементы, основным из них является вольфрам, химический состав стали представлен на рисунке 1 [13–16].

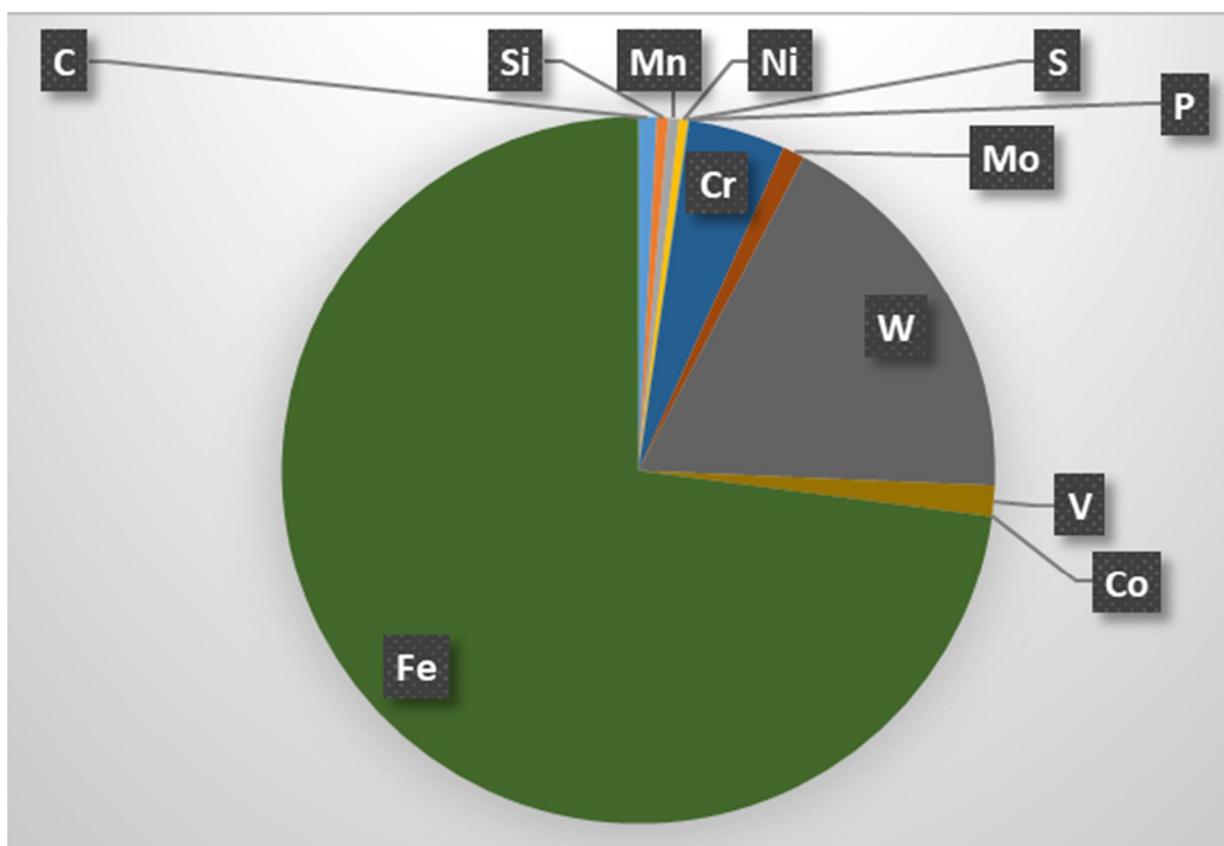


Рис. 1. Химический состав стали P18

Fig. 1. The chemical composition of steel R18

Достаточно высокое содержание вольфрама и углерода наделяет сталь прочностью и вязкостью, способностью не терять твёрдости при нагревании до высоких температур, выдерживать значительные ударные нагрузки [17–20].

По результатам проведенных исследований возможно будет оценить вероятность дальнейшего использования такой шихты в технологиях изготовления режущего инструмента, например, метчиков, сверл, ножовочных полотен и технологиях реновации и упрочнения деталей методами сварки, наплавки и родственными процессами.

Материалы и методы

Методом электроэрозионного диспергирования при частоте следования импульсов 100 Гц, напряжении на электродах 200 В, емкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ из отходов стали Р18 получили шихту. В качестве рабочей жидкости, в которой протекал процесс электродиспергирования, использовали дистиллированную воду ГОСТ 6709-72 (кислородсодержащая

среда). Электроэрозионную шихту подвергли рентгеноспектральному анализу (РСМА) и рентгеноструктурному анализу (РСА), далее схематично представлены методики их проведения.

При проведении РСМА использовали энергодисперсионный анализатор «EDAX», встроенный в электронный микроскоп «QUANTA 200 3D», на котором получали спектры рентгеновского излучения на поверхности образца в разных точках, в результате исследований была получена рентгенограмма. На рисунке 2 представлена методика РСМА.

На рисунках 3, 5 и 6 представлены зависимости влияния условий электролиза (катодная плотность тока, температура и рН электролита) на размер областей когерентного рассеяния, микроискажения и плотность дислокаций осадков железа, полученных из сульфатно-хлористого электролита.

При проведении РСА использовали дифрактометр "Rigaku Ultima IV", по результатам которого была получена дифрактограмма. На рисунке 3 представлена методика РСА.

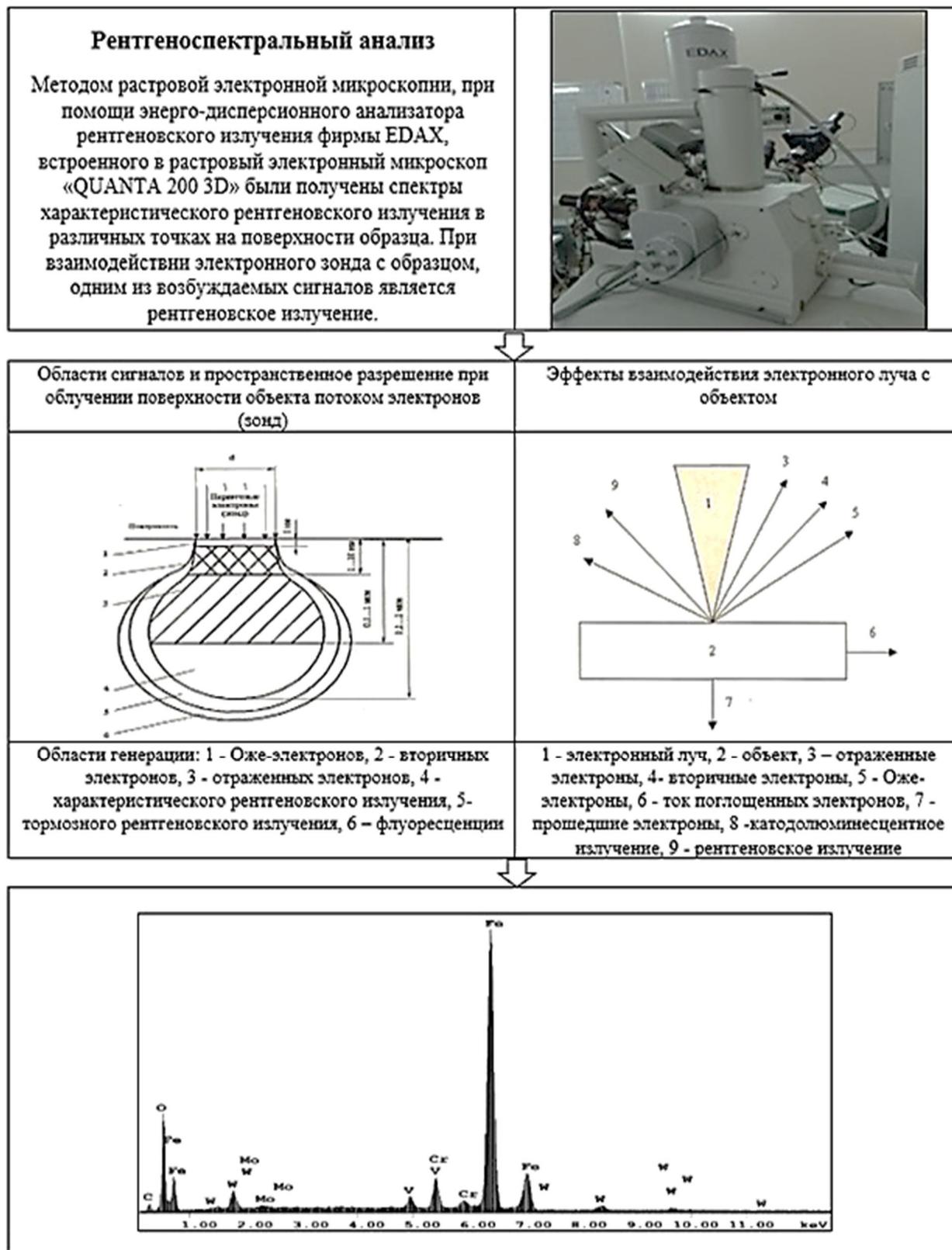


Рис. 2. Методика проведения рентгеноспектрального анализа (РСМА) электроэрозионной шихты из стали P18

Fig. 2. Method for conducting X-ray spectral analysis of electroerosive charge from steel R18

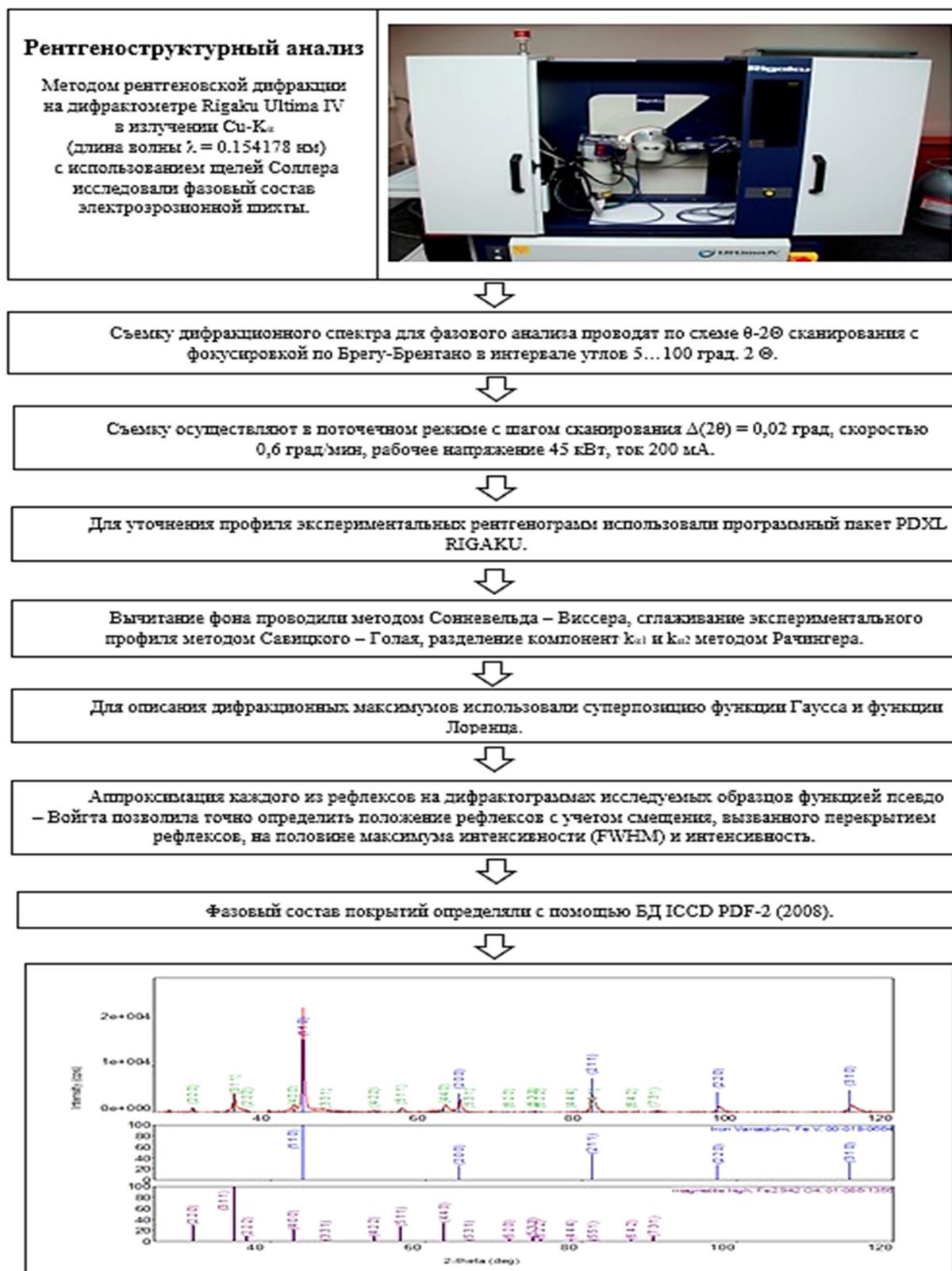


Рис. 3. Методика проведения рентгеноструктурного анализа электроэрозионной шихты из стали P18

Fig. 3. Method for conducting X-ray diffraction analysis of electroerosive charge from steel R18

Результаты и их обсуждение

Снимок с РЭМ и рентгенограмма шихты из отходов стали Р18, полученной электроэрозионным диспергированием в дистиллированной воде ГОСТ 6709-72 (кислородсодержащая среда), представлены на рисунке 4.

Из данных, которые представлены на рисунке 4, можно сделать вывод о том, что основными элементами в электроэрозионной шихте из отходов стали Р18 являются железо и кислород, также присутствуют углерод, вольфрам, хром, ванадий и молибден (рис. 4, б). Видно

также, что частицы, входящие в состав электроэрозионной шихты, имеют сферическую или эллиптическую форму, причем размер основной массы таких частиц не превышает 20...25 мкм. Порошковые материалы, состоящие из частиц сферической формы, легко поддаются обработке, поэтому применяются во многих областях: для создания новых коррозионностойких, легированных сплавов, в технологиях реновации и упрочнения деталей методами сварки, наплавки и родственными процессами (рис. 4, а).

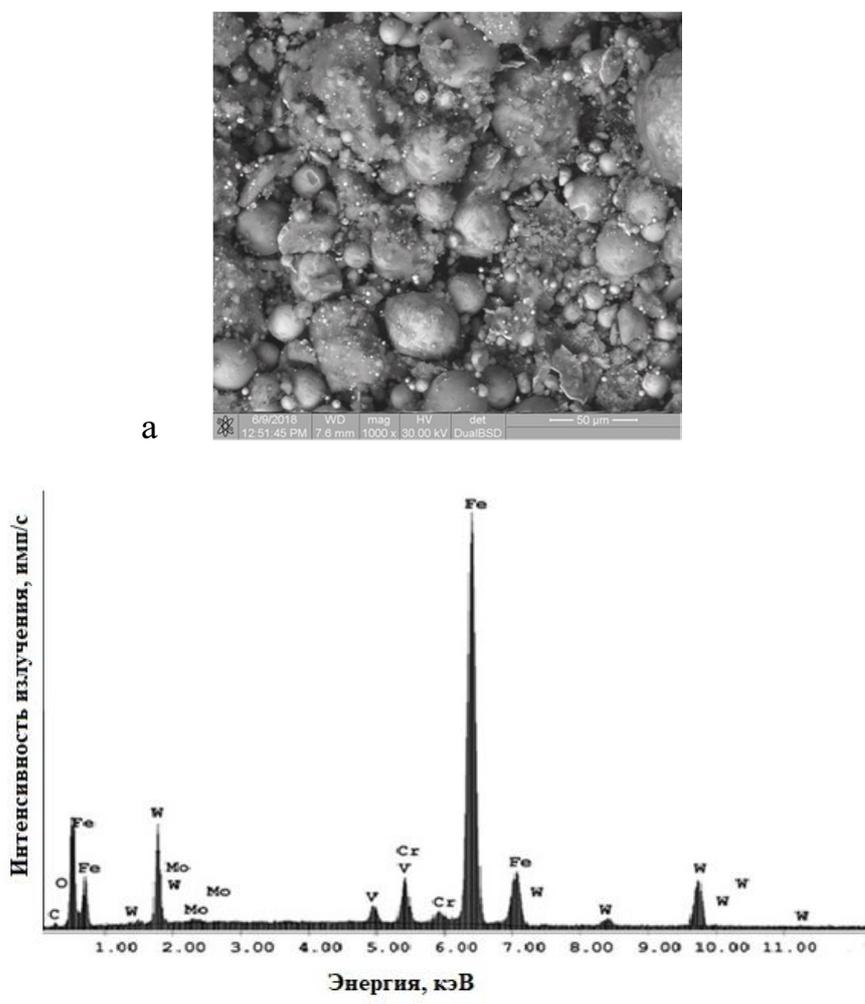


Рис. 4. Снимок с РЭМ (а) и рентгенограмма шихты из отходов стали Р18 (б)

Fig. 4. An image from the SEM (a) and an X-ray of the charge from the waste of steel P18 (b)

Дифрактограмма исследуемых образцов электроэрозионной шихты приведена на рисунке 5 и в таблице.

Из рисунка 5 видно, что основными фазами шихты, полученной методом электроэрозионного диспергирования из

отходов стали P18, являются WC, Fe₂W₂C, FeV, Fe₃O₄. Карбиды вольфрама представляют собой очень твердые соединения вольфрама и углерода, которые резко повышают твердость, прочность и износостойкость материала.

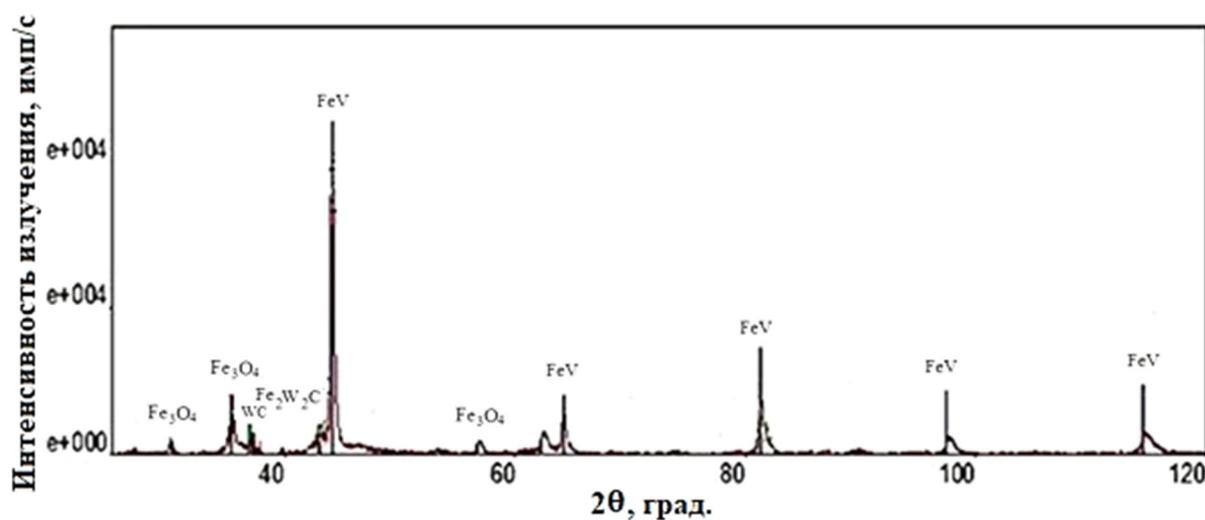


Рис. 5. Дифрактограмма образца электроэрозионной шихты, полученной из отходов стали P18

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of a sample of an electroerosive charge obtained from waste steel R18

Таблица. Фазовый состав исследуемой шихты

Table. Phase composition of the investigated powder

Химическая формула	Тип решетки	Параметры решетки
FeV	221:Pm-3m – кубическая	a = 2.898372 Å; b = 2.898372 Å; c = 2.898372 Å
Fe ₃ O ₄	227:Fd-3m – кубическая	a = 8.427671 Å; b = 8.427671 Å; c = 8.427671 Å
Fe ₂ W ₂ C	203:Fd-3 – кубическая	a = 11.099788 Å; b = 11.099788 Å; c = 11.099788 Å
WC	187:P-6m2 – гексагональная	a = 2.904028 Å; b = 2.904028 Å; c = 2.825559 Å

Результаты проведенных исследований показывают возможность утилизации и переработки отходов этой стали в электроэрозионную шихту, а также дают возможность оценивать вероятность дальнейшего использования такой шихты в технологиях изготовления режущего инструмента, например, метчиков, сверл, ножовочных полотен и технологиях реновации и упрочнения деталей методами сварки, наплавки и родственными процессами.

Выводы

Рентгеноспектральный микроанализ позволил определить элементный состав микрообъектов частиц шихты, которая была получена методом электроэрозионного диспергирования из отходов стали P18 по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Электроэрозионная шихта из стали P18 содержит следующие элементы: углерод, кислород, молибден, ванадий, хром, железо и вольфрам. Каждый химический элемент, входящий в состав материала, оказывает определенное влияние на его свойства: молибден способствует повышению твердости, прочности и упругости, может незначительно снижать вязкость; ванадий повышает твердость, влияет на

образование более мелкого зерна, повышает плотность материала; хром улучшает коррозионную стойкость, увеличивает жаропрочность, также положительно влияет на прочность; вольфрам, как правило, образует высокотвердые соединения, которые значительно повышают твердость материала, прокаливаемость, красностойкость, увеличивают коррозионную стойкость. Основные фазы такой шихты: WC, Fe₂W₂C – карбиды вольфрама, FeV – интерметаллические соединения (феррованадий), Fe₃O₄ – оксиды. Карбиды вольфрама, входящие в состав электроэрозионной шихты, способствуют повышению таких свойств, как твердость, прочность и износостойкость материала. При этом размер основной массы частиц шихты не превышает 20...25 мкм и имеет частицы сферической формы, которые легко поддаются обработке, в связи с этим используются во многих областях.

Отмечено, что измельчение отходов стали P18 электроэрозией в воде дистиллированной приводит к образованию шихты с элементным и фазовым составом, позволяющим применять ее в качестве основного материала для рециклинга отходов производства и технологиях реновации и упрочнения деталей методами сварки, наплавки и родственными процессами.

Список литературы

1. Чаплыгин С. Об импортозамещении и «импортозамещении». Технологический ресурс импортозамещения // Компоненты и технологии. 2015. № 9 (170). С. 17–21.

2. Вихренко М. А. Проблемы импортозамещения и выявление факторов, влияющих на формирование стратегии импортозамещения на производственном предприятии // Современные тенденции в экономике и управлении: новый взгляд. 2015. № 35. С. 98–102.

3. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии: в 2-х т. Т. 1: Производство металлических порошков. М.: МИСиС, 2001. 368 с.

4. Состав и свойства порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов инструментальной быстрорежущей стали Р18 / Г. Р. Латыпова, Н. Н. Карпенко, Р. А. Латыпов, Е. В. Агеева // Электрометаллургия. 2020. № 3. С. 25–29.

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

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

8. Кругляков О. В., Карпенко Н. Н., Агеева Е. В. Получение наноразмерного вольфрамсодержащего порошка, пригодного для восстановления деталей автомобилей // Современные автомобильные материалы и технологии: сборник статей VI Международной научно-технической конференции / редкол.: Е. В. Агеев (отв. ред.) [и др.]; Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2014. С. 212–217.

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

10. Патент 2449859 Рос. Федерация, МПК В 22 F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.

11. Агеев Е. В., Карпенко В. Ю., Карпенко Н. Н. Совершенствование технологии восстановления электроискровой обработкой изношенных двигателей автомобилей путем применения электроэрозионных материалов // Труды ГОСНИТИ. 2016. Т. 124, № 2. С. 12–19.

12. Фазовый состав и тонкая структура стали Р18 / А. М. Гурьев, Ю. П. Хараев, Н. А. Попова, Н. Р. Сизоненко, Е. Л. Никоненко, Э. В. Козлов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2, № 4. С. 99–103.

13. Латыпова Г. Р., Карпенко Н. Н., Ярошенко В. В. Элементный состав частиц порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов инструментальной стали R18 // Прогрессивные технологии и процессы: сборник научных статей 5-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Курск: Университетская книга, 2018. С. 174–176.
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. Спиридонов А. А. Планирование эксперимента при изучении технологических процессов. М.: Машиностроение, 1981. 184 с.
16. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Морфология медного порошка, полученного электроискровым диспергированием из отходов // Российские инженерные исследования. 2014. Т. 34, № 11. С. 694–696.
17. Рентгеноструктурный анализ порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Б. А. Семенихин [и др.] // Заготовительное производство в машиностроении. 2011. № 2. С. 42–44.
18. Проведение рентгеноспектрального микроанализа электроэрозионных порошков твердых сплавов / 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.
19. Улучшение показателей качества и электроэрозионного диспергирования металлов с учетом взаимного влияния характеристик источника питания и технологического аппарата / А. К. Шидловский, А. А. Щерба, В. А. Муратов, В. Б. Карвовский // Совершенствование электрооборудования и средств автоматизации технологических процессов промышленных предприятий: тезисы докладов 1-й Дальневосточной научно-практической конференции. Комсомольск-на-Амуре: КНАПИ, 1986. С. 98–99.
20. Милях А. Н., Щерба А. А., Муратов В. А. Стабилизация режимов объемных параметров электроэрозионного диспергирования металлов // Состояние и перспективы развития электротехники. 1985. Ч. 2. С. 161–162.

References

1. Chaplygin S. Ob importozameshchenii i "importozameshchenii". Tekhnologicheskii resurs importozameshcheniya [About import substitution and "import substitution". Technological resource of import substitution]. *Komponenty i tekhnologii = Components and Technologies*, 2015, no. 9 (170), pp. 17–21.

2. Vikhrenko M. A. Problemy importozameshcheniya i vyyavlenie faktorov, vliyayushchikh na formirovanie strategii importozameshcheniya na proizvodstvennom predpriyatii [Problems of import substitution and identification of factors influencing the formation of an import substitution strategy at a manufacturing enterprise]. *Sovremennye tendentsii v ekonomike i upravlenii: novyi vzglyad = Modern Trends in Economics and Management: a New Look*, 2015, no. 35, pp. 98–102.

3. Libenson G. A., Lopatin V. Yu., Komarnitskii G. V. Protsessy poroshkovo metallurgii. T. 1. Proizvodstvo metallicheskih poroshkov [Processes of powder metallurgy. Vol. 1. Production of metal powders]. Moscow, MISIS Publ., 2001. 368 p.

4. Latypova G. R., Karpenko N. N., Latypov R. A., Karpenko R. A. Sostav i svoystva poroshka, poluchennogo elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov instrumental'noi bystrorezhushchei stali R18 [Composition and properties of the powder obtained by electroerosive dispersion of wastes of P18 tool high-speed steel]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2020, no. 3, pp. 25–29.

5. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of hard alloy wastes - a promising material for the restoration of automotive parts]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 1 (40), pt. 1, pp. 182–189.

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

7. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdospлавnykh elektroerozionnykh poroshkov [Carrying out X-ray spectral microanalysis of hard-alloy electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5(44) pt. 2, pp. 99–102.

8. Kruglyakov O. V., Karpenko N. N., Ageeva E. V. Modern automotive materials and technologies]. *Sovremennye avtomobil'nye materialy i tekhnologii. Sbornik statei VI Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Obtaining a nanoscale tungsten-containing powder suitable for the restoration of car parts. Collection of articles of the VI International Scientific and Technical Conference]; ed. by E. V. Ageev. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2014, pp. 212–217. (In Russ.)

9. Artamonov B. A., Kruglov A. I., Stebaev L. I. Generatory impul'sov dlya elektroerozionnoi obrabotki [Pulse generators for electroerosive machining]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976. 124 p.
10. Ageev E. V. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodnykh materialov [Installation for obtaining nanodispersed powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2012.
11. Ageev E. V., Karpenko V. Yu., Karpenko N. N. Sovershenstvovanie tekhnologii vostanovleniya elektroiskrovoi obrabotkoi iznoshennykh dvigatelei avtomobilei putem primeniya elektroerozionnykh materialov [Improving the technology of restoration of worn-out car engines by electrospark treatment by using electroerosive materials]. *Trudy GOSNITI = Proceedings of GOSNITI*, 2016, vol. 124, no. 2, pp. 12–19.
12. Guryev A. M., Kharaev Yu. P., Popova N. A., Sizonenko N. R., Nikonenko E. L., Kozlov E. V. Fazovyi sostav i tonkaya struktura stali R18 [Phase composition and fine structure of steel R18]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya = Fundamental Problems of Modern Materials Science*, 2005, vol. 2, no. 4, pp. 99–103.
13. Latypova G. R., Karpenko N. N., Yaroshenko V. V. [Elemental composition of powder particles obtained by electroerosive dispersion of R18 tool steel waste]. *Progressivnye tekhnologii i protsessy. Sbornik nauchnykh statei 5-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Progressive technologies and processes. Collection of scientific articles of the 5th All-Russian scientific and technical conference with international participation]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2018, pp. 174–176. (In Russ.)
14. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava [Study 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. Spiridonov A. A. Planirovanie eksperimenta pri izuchenii tekhnologicheskikh protsessov [Planning an experiment in the study of technological processes]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1981. 184 p.
16. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morfologiya mednogo poroshka, poluchennogo elektroiskrovym dispergirovaniem iz otkhodov [Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste]. *Rossiiskie inzhenernye issledovaniya = Russian Engineering Research*, 2014, vol. 34, no. 11, pp. 694–696.

17. Ageev E. V., Gadalog V. N., Semenikhin B. A., eds. Rentgenostrukturnyi analiz poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava [X-ray diffraction analysis of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy]. *Zagotovitel'noe proizvodstvo v mashinostroenii = Procurement Production in Mechanical Engineering*, 2011, no. 2, pp. 42–44.

18. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza elektroerozionnykh poroshkov tverdykh splavov [Carrying out X-ray spectral microanalysis of hard alloy electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.

19. Shidlovsky A. K., Shcherba A. A., Muratov V. A., Karvovskii V. B. Uluchshenie pokazatelei kachestva i elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov s uchetom vzaimnogo vliyaniya kharakteristik istochnika pitaniya i tekhnologicheskogo apparata [Improving the quality indicators and electroerosive dispersion of metals, taking into account the mutual influence of the characteristics of the power source and the technological apparatus]. *Sovershenstvovanie elektrooborudovaniya i sredstv avtomatizatsii tekhnologicheskikh protsessov promyshlennykh predpriyatii. Tezisy dokladov 1-i Dal'nevostochnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Improvement of electrical equipment and means of automation of technological processes of industrial enterprises. Abstracts of the 1st Far Eastern Scientific Scientific and Practical Conference]. Komsomolsk-on-Amur, KnAPI Publ., 1986, pp. 98–99.

20. Milyakh A. N., Shcherba A. A., Muratov V. A. Stabilizatsiya rezhimov ob'emnykh parametrov elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov [Stabilization of modes of volumetric parameters of electroerosive dispersion of metals]. *Sostoyanie i perspektivy razvitiya elektrotekhniki = Status and prospects for the development of electrical technology*, 1985, pt. 2, pp. 161–162.

Информация об авторах / Information about the Authors

Карпенко Наталья Николаевна, лаборант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: omegaV@rambler.ru, ORCID: 0000-0002-3445-6124

Natalya N. Karpenko, Laboratory Assistant of the Department of Technology of Materials and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: omegaV@rambler.ru, ORCID: 0000-0002-3445-6124

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

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

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

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

Карпенко Вадим Юрьевич, кандидат технических наук, инженер научно-исследовательского института космического приборостроения и радиоэлектронных систем, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vadim.karpenko.90@bk.ru, ORCID: 0000-0002-7063-6288

Vadim Yu. Karpenko, Cand. of Sci. (Engineering), Engineer of the Scientific Research Institute of Space Instrumentation and Radioelectronic Systems, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vadim.karpenko.90@bk.ru, ORCID: 0000-0002-7063-6288

Исследование влияния среды диспергирования на свойства жаропрочных порошков, полученных из отходов сплава ЖСУ6

Е. В. Агеев¹ ✉, В. И. Серебровский², В. О. Поданов¹, А. Е. Агеева¹

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: ageev-ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Изучение влияния среды диспергирования на свойства электроэрозионных жаропрочных порошков из отходов сплава ЖСУ6.

Методы. Измельчение металлоотходов сплава ЖСУ6 осуществляли электродиспергированием в воде дистиллированной и керосине осветительном. Для изучения состава, структуры и свойств полученных металлопорошков применяли следующее исследовательское оборудование: форму частиц металлопорошка изучали на микроскопе "QUANTA 600 FEG"; размерные характеристики частиц порошка изучали на анализаторе "Analysette 22 NanoTec"; рентгеноспектральный микроанализ частиц металлопорошка осуществляли на анализаторе, встроенном в микроскоп "QUANTA 200 3D"; рентгеноструктурный анализ частиц металлопорошка проводили на дифрактометре "Rigaku Ultima IV".

Результаты. Установлены взаимосвязи между составом и свойствами рабочей жидкости и гранулометрическим, элементным, фазовым составом электроэрозионных жаропрочных порошков из отходов сплава ЖСУ6, позволяющие варьировать их свойствами. В ходе проведения экспериментов установлено, что химический состав рабочей жидкости влияет на элементный и фазовый составы получаемых металлопорошков, а диэлектрическая проницаемость рабочей жидкости – на их размерные характеристики. Помимо того, установлено, что наличию кислорода на поверхности частиц получаемых металлопорошков и обезуглероживанию карбидов вплоть до появления в них чистых металлов W и Cr в результате диссоциации оксидов способствует наличие углерода в рабочей жидкости – воде дистиллированной. В свою очередь, образованию фаз карбидов, таких как WC, Mo₂C, TiC и Cr₇C₃, способствует электродиспергирование в рабочей жидкости – керосине осветительном. Отмечено, что средний размер частиц металлопорошков увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости рабочей среды.

Заключение. Проведенные исследования, направленные на изучение влияния рабочей среды электродиспергирования на свойства электроэрозионных жаропрочных порошков из отходов сплава ЖСУ6, позволят решить проблему экономии дорогостоящих легирующих компонентов.

Ключевые слова: отходы; жаропрочный никелевый сплав; электроэрозионное диспергирование; частицы порошка; среда диспергирования, свойства.

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

Финансирование: Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (НШ-596.2022.4).

Для цитирования: Исследование влияния среды диспергирования на свойства жаропрочных порошков, полученных из отходов сплава ЖСУ6 / Е. В. Агеев, В. И. Серебровский, В. О. Поданов, А. Е. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 39–56. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-39-56>

Поступила в редакцию 22.07.2022

Подписана в печать 26.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Investigation of the Influence of the Dispersion Medium on the Properties of Heat-resistant Powders Obtained from the Waste of the Alloy ZHSU6

Evgeny V. Ageev¹ ✉, Vladimir I. Serebrovsky², Vadim O. Podanov¹, Anna E. Ageeva¹

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: ageev-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose. Study of the effect of the dispersion medium on the properties of electroerosive heat-resistant powders from waste alloy ZHSU6.

Materials and methods of research. Grinding of metal waste of the ZhS6U alloy was carried out by electrodispersion in distilled water and kerosene lighting. To study the composition, structure and properties of the obtained metal powders, the following research equipment was used: the shape of metal powder particles was studied on a QUANTA 600 FEG microscope; the dimensional characteristics of powder particles were studied on an Analysette 22 NanoTec analyzer; X-ray spectral microanalysis of metal powder particles was carried out on an analyzer embedded in a QUANTA 200 3D microscope; X-ray diffraction analysis of metal powder particles was performed on a Rigaku Ultima IV diffractometer.

Results and discussion. The interrelations between the composition and properties of the working fluid and the granulometric, elemental, and phase compositions of electroerosive heat-resistant powders from the waste of the alloy ZHSU6 have been established, allowing to vary their properties. During the experiments, it was found that the chemical composition of the working fluid affects the elemental and phase compositions of the metal powders obtained, and the dielectric constant of the working fluid affects their dimensional characteristics. In addition, it was found that the presence of oxygen on the surface of the particles of the resulting metal chips and decarbonization of carbides until the appearance of pure metals W and Cr in them as a result of dissociation of oxides contributes to the presence of carbon in the working fluid – distilled water. In turn, the formation of carbides phases such as WC, Mo₂C, TiC and Cr₇C₃ is facilitated by electrodispersion in the working fluid – in kerosene lighting. It is noted that the average particle size of metal chips increases with a decrease in the dielectric constant of the working medium.

Conclusion. The conducted studies aimed at studying the influence of the working environment of electrodispersion on the properties of electroerosive heat-resistant powders from waste of the alloy ZHSU6 will solve the problem of saving expensive alloying components.

Keywords: waste; heat-resistant nickel alloy; electroerosive dispersion; powder particles; dispersion medium; properties.

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

Funding: The work was supported by a grant from the President of the Russian Federation (NSH-596.2022.4).

For citation: Ageev E. V., Serebrovsky V. I., Podanov V. O., Ageeva A. E. Investigation of the Influence of the Dispersion Medium on the Properties of Heat-resistant Powders Obtained from the Waste of the Alloy ZHSU6. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 39–56. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-39-56>

Received 22.07.2022

Accepted 26.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

В настоящее время жаропрочный сплав ЖС6У широко применяется для изготовления изделий, от которых требуется предел сточасовой прочности при 1000°С порядка 170...180 МПа и предел рабочих температур сплава порядка 1050...1100°С [1–5]. В состав сплава ЖС6У входит значительное количество дорогостоящих легирующих компонентов, таких как: Cr, Co, Ni, Nb, Mo, Ti и W. Данное обстоятельство требует их экономного использования и рециклинга [6–9]. Одним из металлургических методов рециклинга металлоотходов в порошки является электродиспергирование (ЭД) [10–14].

Как и любой технологический процесс передела металлоотходов, процесс электродиспергирования имеет ряд тех-

нологических особенностей. В частности, на свойства получаемых порошков оказывают свойства применяемой рабочей жидкости [15–20]. Для технологической оценки рабочей жидкости на свойства металлопорошков при электродиспергировании сплава ЖС6У требуется проведение металлографических исследований [20–25].

Целью работы являлось изучение влияния среды диспергирования на свойства жаропрочных порошков, полученных из отходов сплава ЖСУ6.

Материалы и методы

Для выполнения намеченных исследований были выбраны металлоотходы жаропрочного сплава ЖС6У и рабочие жидкости, свойства которых представлены на рисунках 1 и 2.

Свойства рабочих жидкостей		
Вода дистиллированная		Керосин осветительный
1000	Плотность, г/см ³ при 20 °С	830
100	Температура кипения, °С	140
1	Кинематическая вязкость 40 °С, м ² /с	8
10 ⁵ ...10 ⁶	Удельное сопротивление, Ом·см	10 ¹²
78,53	Диэлектрическая проницаемость при 25 °С	2

Рис. 1. Основные свойства рабочих жидкостей

Fig. 1. Basic properties of working fluids



Рис. 2. Основные требования к рабочим жидкостям

Fig. 2. Basic requirements for working fluids

Для изучения состава, структуры и свойств полученных металлопорошков применяли следующее исследовательское оборудование: форму частиц металлопорошка изучали на микроскопе "QUANTA 600 FEG"; размерные характеристики частиц порошка изучали на анализаторе "Analysette 22 NanoTec"; рентгеноспектральный микроанализ частиц металлопорошка осуществляли на анализаторе, встроенном в микроскоп "QUANTA 200 3D"; рентгеноструктурный анализ частиц металлопорошка проводили на дифрактометре "Rigaku Ultima IV".

Результаты и их обсуждение

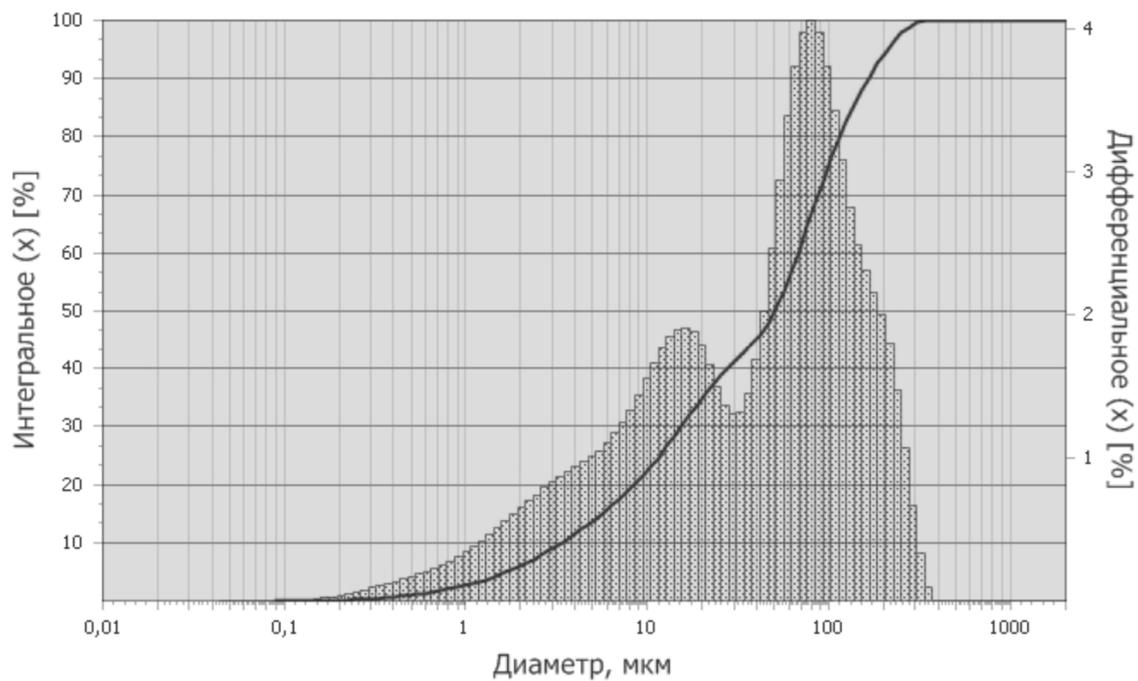
На рисунке 3 показаны размерные характеристики частиц порошка, полученных электродиспергированием металлоотходов в дистиллированной воде и осветительном керосине. Экспериментально установлено, что электроэрозионные частицы могут иметь размеры от 0,5 до 100 мкм с двумя ярко выраженными пиками 15 мкм и 50 мкм. Показано, что средний размер частиц металлопорошков, полученных в керосине, в 1,2 раза больше среднего размера частиц, полученных в воде. Отмечено, что средний размер частиц металлопорошков увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости рабочей среды.

Анализ микрофотографий частиц порошка, полученного электродиспергированием металлоотходов, показал

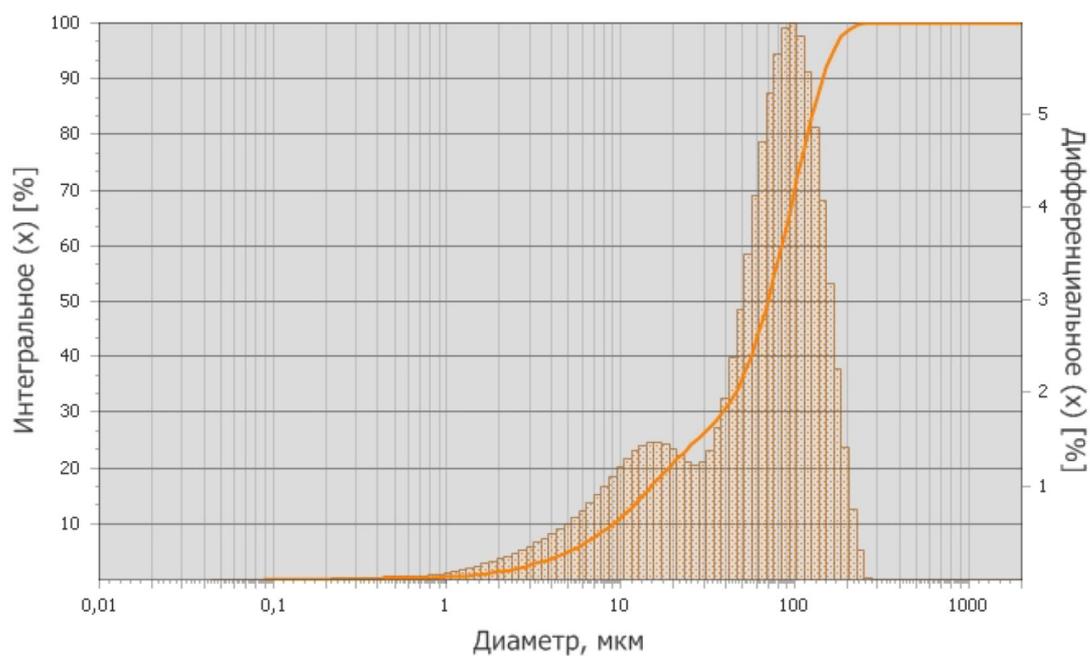
(рис. 4), что в условиях сверхбыстрой кристаллизации жидкого сплава в жидкой рабочей среде образуются каплеобразные частицы сферической и эллиптической формы.

Как показали результаты анализа элементного состава порошков (рис. 5), при диспергировании металлоотходов в кислородсодержащей жидкости (дистиллированной воде) на поверхности дисперсных частиц обнаруживается кислород, а в углеродсодержащей жидкости (керосине) – избыточный углерод, а все остальные элементы, такие как Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ti и W, распределены относительно равномерно.

По результатам фазового анализа порошков (рис. 6) установлено, что обезуглероживанию карбидов вплоть до появления в них чистых металлов W и Cr в результате диссоциации оксидов способствует наличие углерода в рабочей жидкости – воде дистиллированной. В свою очередь, образованию фаз карбидов, таких как WC, Mo₂C, TiC и Cr₇C₃, способствует электродиспергирование в рабочей жидкости – керосине осветительном. Различие фазового состава электроэрозионной шихты связано с различием химического состава рабочих жидкостей, обеспечивающих поставку кислорода и (или) углерода в реакционную зону – зону расплава.



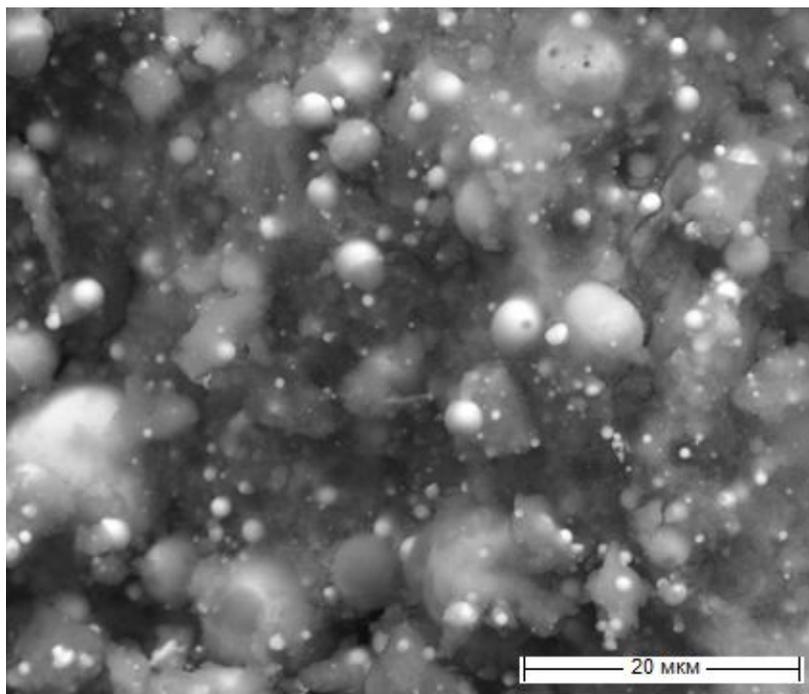
а



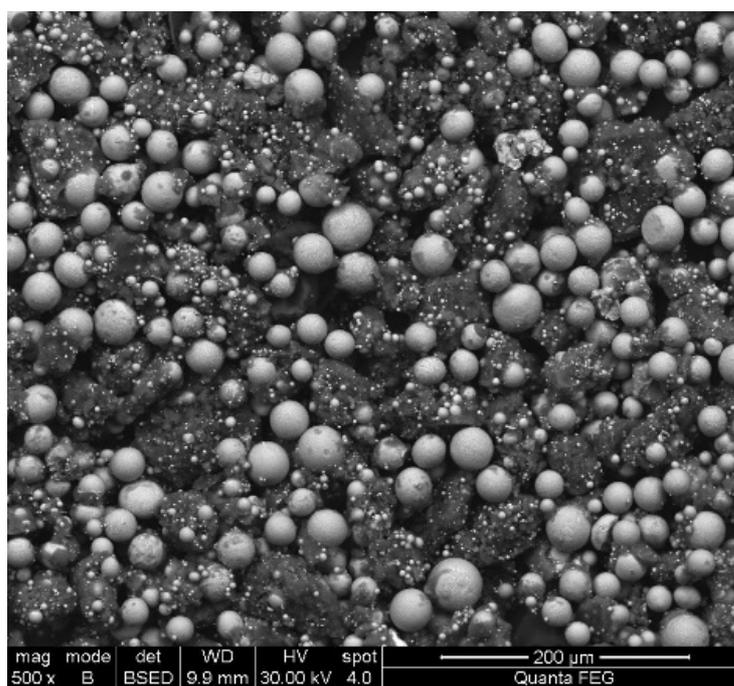
б

Рис. 3. Интегральная кривая и гистограмма распределения по размерам частиц порошка, полученного электродиспергированием металлоотходов: а – в воде; б – в керосине

Fig. 3. Integral curve and histogram of particle size distribution of powder obtained by electrodispersing metal waste: а – in water; б – in kerosene



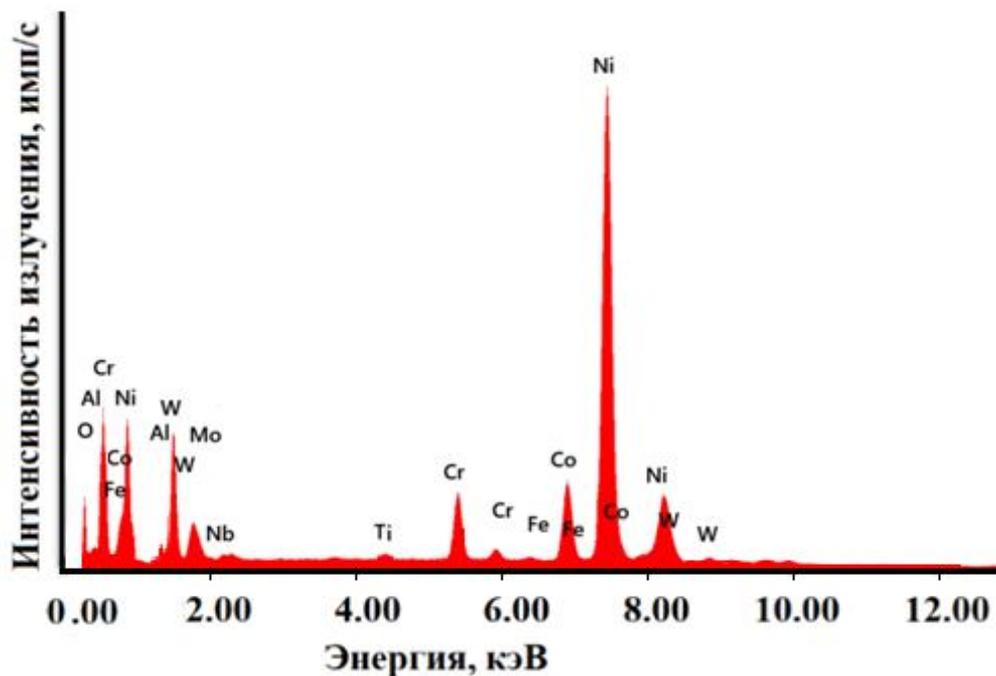
а



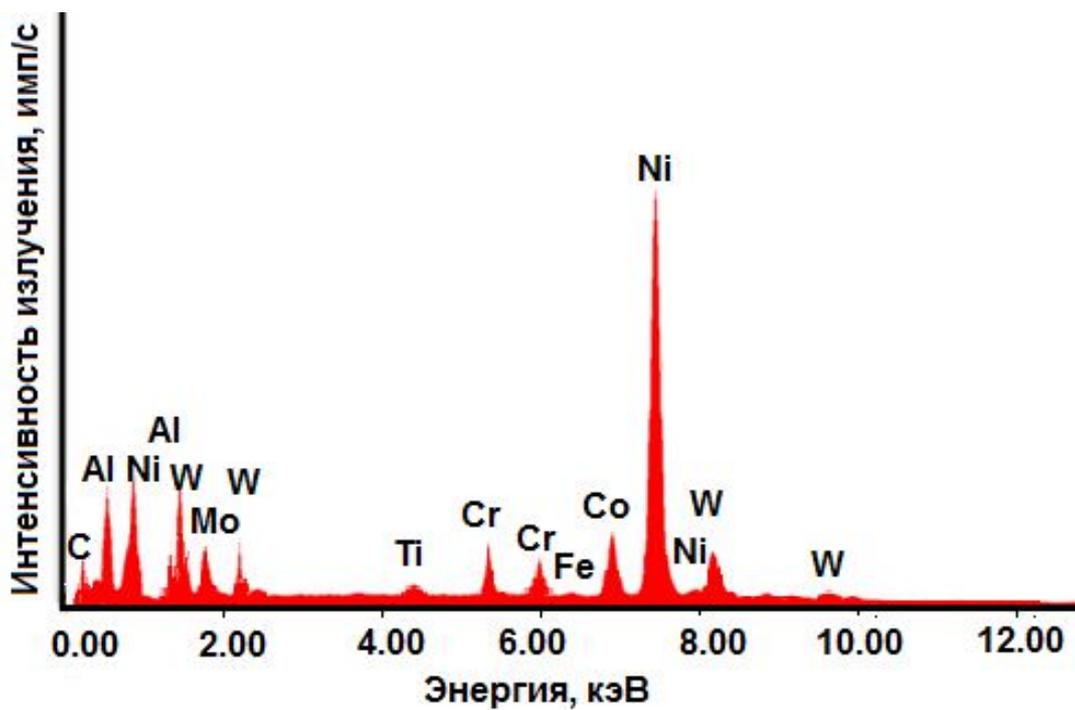
б

Рис. 4. Микрофотографии частиц порошка, полученного электродиспергированием металлоотходов: а – в воде; б – в керосине

Fig. 4. Micrographs of powder particles obtained by electrodispersing metal waste: а – in water; б – in kerosene



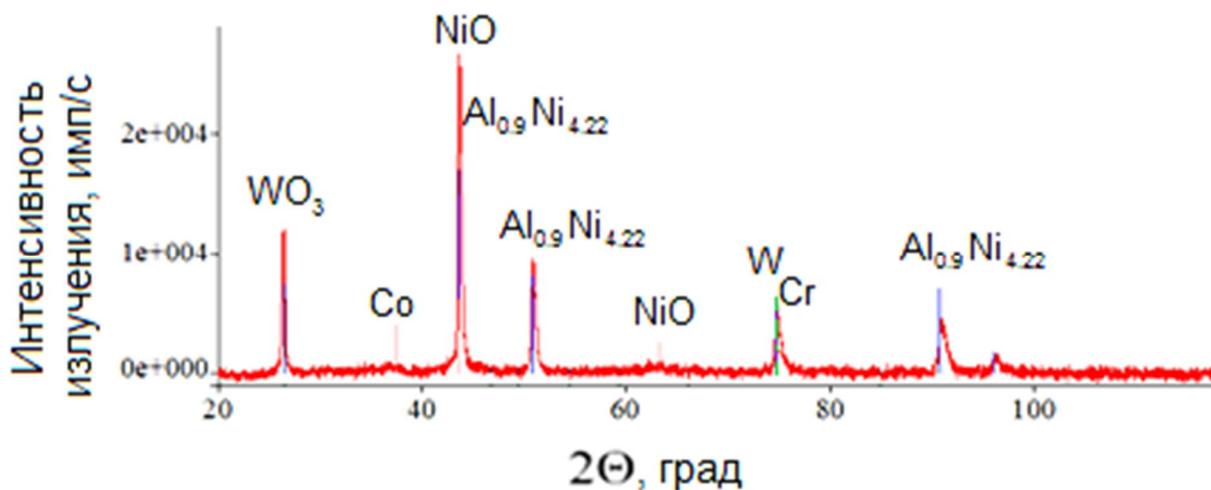
а



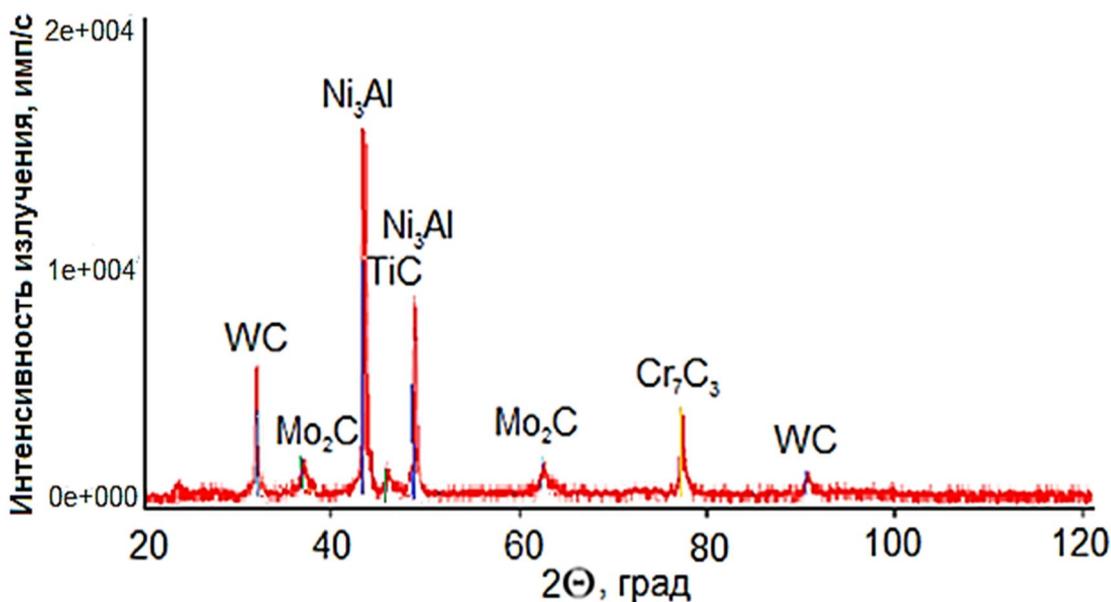
б

Рис. 5. Спектрограмма элементного состава частиц порошка, полученного электродиспергированием металлоотходов: а – в воде; б – в керосине

Fig. 5. Spectrogram of the elemental composition of powder particles obtained by electrodispersing metal waste: а – in water; б – in kerosene



а



б

Рис. 6. Дифрактограмма частиц порошка, полученного электродиспергированием металлоотходов: а – в воде; б – в керосине

Fig. 6. Diffractogram of powder particles obtained by electrodispersing metal waste: а – in water; б – in kerosene

При выполнении исследований отмечено, что прохождение электрического тока через рабочую жидкость влечет ее разложение с образованием водорода и кислорода. Водород в процессе

ЭД выходит на поверхность рабочей жидкости, а кислород взаимодействует с продуктами эрозии (Me'), т. е.



Выводы

1. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на изучение влияния рабочей жидкости на свойства порошков, полученных в условиях электроэрозионной металлургии отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в воде и керосине, показана высокая эффективность применения технологии электроэрозионного диспергирования, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение сферических порошков, пригодных для практического применения.

2. Установлены взаимосвязи между составом и свойствами рабочей жидкости и гранулометрическим, элементным, фазовым составом электроэрозионных жаропрочных порошков из отходов сплава ЖСУ6, позволяющие варьировать их свойствами. В ходе проведения экспериментов установлено, что химический состав рабочей жидкости влияет на элементный и фазовый составы получаемых металлопорошков, а диэлектрическая проницаемость рабочей

жидкости – на их размерные характеристики. Помимо того, установлено, что наличие кислорода на поверхности частиц получаемых металлопорошков и обезуглероживанию карбидов вплоть до появления в них чистых металлов W и Cr в результате диссоциации оксидов способствует наличие углерода в рабочей жидкости – воде дистиллированной. В свою очередь, образованию фаз карбидов, таких как WC, Mo₂C, TiC и Cr₇C₃, способствует электродиспергирование в рабочей жидкости – керосине осветительном. Отмечено, что средний размер частиц металлопорошков увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости рабочей среды.

3. Проведенные исследования, направленные на изучение влияния рабочей среды электродиспергирования на свойства электроэрозионных жаропрочных порошков из отходов сплава ЖСУ6, позволят решить проблему экономии дорогостоящих легирующих компонентов.

Список литературы

1. High-cycle fatigue of single-crystal heat-resistant nickel alloy under the conditions of stress concentration / M. S. Belyaev, L. V. Morozova, M. A. Gorbovets, A. V. Slavin // Metallurgist. 2020. Vol. 63, no. 11–12. P. 1237–1247.

2. Чеховской В. Я., Пелецкий В. Е. Теплофизические свойства жаропрочного сплава на никелевой основе ХН55ВМТКЮ (ЭИ929) // Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43, № 1. С. 51–57.

3. Modification of heat-resistant nickel alloy with a combined inoculator / A. B. Korostelev, S. N. Zherebtsov, I. P. Sokolov, D. A. Chumak-Zhun // Metallurgist. 2011. Vol. 5, no. 9–10. P. 711–713.

4. Svistunova T. V., Estulin G. V. Effect of rare earth metals on the properties of heat-resistant nickel-chrome alloy // *Metal Science and Heat Treatment*. 1961. Vol. 3, no. 9–10. P. 432–434.

5. Structure and properties of ep741np heat-resistant nickel alloy produced by selective laser melting / F. A. Baskov, M. Y. Bychkova, Z. A. Sentyurina, I. A. Logachev, A. I. Logacheva // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021. Vol. 62, no. 3. P. 302–310.

6. Исследование структуры сплава ЖС6У методом атомно-силовой микроскопии / Е. Н. Ерёмин, Ю. О. Филиппов, Н. А. Давлеткильдеев, Г. Н. Миннеханов // *Омский научный вестник*. 2011. № 1 (97). С. 24–29.

7. Ерёмин Е. Н., Филиппов Ю. О., Маталасова А. Е. Исследование карбидных фаз в сплаве ЖС6У // *Омский научный вестник*. 2014. № 3 (133). С. 59–63.

8. Исследование фазовых превращений в сплаве ЖС6У методами термического анализа / Е. Н. Ерёмин, Ю. О. Филиппов, Г. Н. Миннеханов, Б. Е. Лопаев // *Омский научный вестник*. 2013. № 1 (117). С. 63–68.

9. Применение газоизостатического прессования для повышения эксплуатационной надежности лопаток турбины из жаропрочного сплава типа ЖС6У / О. В. Новикова, В. А. Кочетков, А. И. Виноградов, А. А. Жуков, А. А. Тихонов, С. Ф. Маринин // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2007. № 8. С. 54–56.

10. Ageeva E. V., Khor'yakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // *Russian Engineering Research*. 2014. Vol. 34(11). P. 694–696.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. Effect of temperature on the porosity of the additive products made of the dispersed wastes of cobalt–chromium alloys / R. A. Latypov, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019. Vol. 2019(12). P. 1300–1303.

16. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Алтухов А. Ю. Аддитивные изделия из электроэрозионного кобальтохромового порошка // *Металлург*. 2021. № 10. С. 78–81.
17. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Алтухов А. Ю. Оценка возможности применения электроэрозионных кобальтохромовых порошков для получения изделий методом аддитивного производства // *Металлург*. 2021. №12. С. 61–64.
18. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Исследование микротвердости порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава // *Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный агроинженерный университет имени В. П. Горячкина»*. 2011. № 1 (46). С. 78–80.
19. Разработка и исследование твердосплавных изделий из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов / Р. А. Латыпов, Г. Р. Латыпова, Е. В. Агеев, А. А. Давыдов // *Международный научный журнал*. 2013. № 2. С. 107–112.
20. Свойства порошков из отходов твердых сплавов ВК8 и Т15К6, полученных методом электроэрозионного диспергирования / Р. А. Латыпов, А. Б. Коростелев, Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2010. № 7. С. 2–6.
21. 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.
22. 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.
23. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. С. Чернов, Г. С. Маслов, Е. И. Паршина // *Известия Юго-Западного государственного университета*. 2013. № 1 (46). С. 85–90.
24. Физико-механический подход к анализу процессов вытяжки с утонением цилиндрических изделий с прогнозированием деформационной повреждаемости материала / Г. М. Журавлев, Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, А. Н. Сергеев, Е. В. Агеева, Д. В. Малий // *Известия Юго-Западного государственного университета*. 2016. № 4 (67). С. 39–56.
25. 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.

26. 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.

27. 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.

28. 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.

29. Исследование гранулометрического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава и используемых при восстановлении и упрочнении деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, В. И., Серебровский, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, Ю. П. Гнездилова // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2010. № 4. С. 76–79.

30. Латыпов Р. А., Агеев Е. В., Давыдов А. А. Восстановление и упрочнение деталей машин и инструмента с использованием порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2013. № 12. С. 23–28.

References

1. Belyaev M. S., Morozova L. V., Gorbovets M. A., Slavin A. V. High-cycle fatigue of single-crystal heat-resistant nickel alloy under the conditions of stress concentration. *Metallurgist*, 2020, vol. 63, no. 11-12, pp. 1237–1247.

2. Chekhovskoi V. Ya., Peletskii V. E. Teplofizicheskie svoystva zharoprochnogo splava na nikelvoi osnove KhN55VMTKYu (EI929) [The thermophysical properties of khn55vmtkyu nickel-based heat-resistant alloy]. *Teplofizika vysokikh temperatur = High Temperature*, 2005, vol. 43, no. 1, pp. 51–57.

3. Korostelev A. B., Zherebtsov S. N., Sokolov I. P., Chumak-Zhun D. A. Modification of heat-resistant nickel alloy with a combined inoculator. *Metallurgist*, 2011, vol. 54, no. 9–10. pp. 711–713.

4. Svistunova T. V., Estulin G. V. Effect of rare earth metals on the properties of heat-resistant nickel-chrome alloy. *Metal Science and Heat Treatment*, 1961, vol. 3, no. 9–10, pp. 432–434.
5. Baskov F. A., Bychkova M. Y., Sentyurina Z. A., Logachev I. A., Logacheva A. I. Structure and properties of ep741np heat-resistant nickel alloy produced by selective laser melting. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2021, vol. 62, no. 3, pp. 302–310.
6. Eremin E. N., Filippov Yu. O., Davletkildeev N. A., Minnekhanov G. N. Issledovanie struktury splava ZhS6U metodom atomno-silovoi mikroskopii [Investigation of the structure of the alloy ZhS6U by atomic force microscopy]. *Omskii nauchnyi vestnik = Omsk Scientific Bulletin*, 2011, no. 1 (97), pp. 24–29.
7. Eremin E. N., Filippov Yu. O., Matalasova A. E. Issledovanie karbidnykh faz v splave ZhS6U [Investigation of carbide phases in the alloy ZhS6U]. *Omskii nauchnyi vestnik = Omsk Scientific Bulletin*, 2014, no. 3 (133), pp. 59–63.
8. Eremin E. N., Filippov Yu. O., Minnekhanov G. N., Lopaev B. E. Issledovanie fazovykh prevrashchenii v splave ZhS6U metodami termicheskogo analiza [Investigation of phase transformations in the ZhS6U alloy by methods of thermal analysis]. *Omskii nauchnyi vestnik = Omsk Scientific Bulletin*, 2013, no. 1 (117), pp. 63–68.
9. Novikova O. V., Kochetkov V. A., Vinogradov A. I., Zhukov A. A., Tikhonov A. A., Marinin S. F. Primenenie gazoizostaticheskogo pressovaniya dlya povysheniya ekspluatatsionnoi nadezhnosti lopatok turbiny iz zharoprochnogo splava tipa ZhS6U [The use of gas-static pressing to improve the operational reliability of turbine blades made of heat-resistant alloy type ZHS6U]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Procurement production in mechanical engineering*, 2007, no. 8, pp. 54–56.
10. Ageeva E. V., Khor'yakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste. *Russian Engineering Research*, 2014, vol. 34(11), pp. 694–696.
11. 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), pp. 33–35.
12. Latypov R. A., Ageeva E. V., Kruglyakov O. V., Latypova G. R. Electroerosion micro- and nanopowders for the production of hard alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 2016(6), pp. 547–549.
13. Latypov R. A., Ageev E. V., Latypova G. R., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Elemental Composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2017, vol. 2017(12), pp. 1083–1085.

14. Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Manufacture of cobalt–chromium powders by the electric discharge dispersion of wastes and their investigation. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018(12), pp. 1177–1180.

15. Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Effect of temperature on the porosity of the additive products made of the dispersed wastes of cobalt–chromium alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, vol. 2019(12), pp. 1300–1303.

16. Ageev E. V., Ageeva E. V., Altukhov A. Yu. Additivnye izdeliya iz elektroerozionnogo kobal'tokhromovogo poroshka [Additive products from electroerosive cobalt-chromium powder]. *Metallurg = Metallurg*, 2021, no. 10, pp. 78–81.

17. Ageev E. V., Ageeva E. V., Altukhov A. Yu. Otsenka vozmozhnosti primeneniya elektroerozionnykh kobal'tokhromovykh poroshkov dlya polucheniya izdelii metodom additivnogo proizvodstva [Assessment of the possibility of using electroerosive cobalt-chromium powders to produce products by additive manufacturing]. *Metallurg = Metallurg*, 2021, no. 12, pp. 61–64.

18. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Issledovanie mikrotverdosti poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava [Investigation of microhardness of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy]. *Vestnik Federal'nogo gosudarstvennogo obrazovatel'nogo uchrezhdeniya vysshego professional'nogo obrazovaniya "Moskovskii gosudarstvennyi agroinzhenernyi universitet imeni V. P. Goryachkina" = Bulletin of the Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "V. P. Goryachkin Moscow State Agroengineering University"*, 2011, no. 1 (46), pp. 78–80.

19. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Davydov A. A. Razrabotka i issledovanie tverdosplavnykh izdelii iz poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem vol'framsoderzhashchikh otkhodov [Development and research of carbide products from powders obtained by electroerosive dispersion of tungsten-containing waste]. *Mezhdunarodnyi nauchnyi zhurnal = International Scientific Journal*, 2013, no. 2, pp. 107–112.

20. Latypov R. A., Korostelev A. B., Ageev E. V., Semenikhin B. A. Svoistva poroshkov iz otkhodov tverdykh splavov VK8 i T15K6, poluchennykh metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [Properties of powders from waste of hard alloys VK8 and T15K6 obtained by the method of electroerosive dispersion]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All materials. Encyclopedic reference*, 2010, no. 7, pp. 2–6.

21. Novikov E. P., Ageeva E. V., Chumak-Zhun D. A. Izuchenie formy i morfologii poroshka, poluchennogo iz otkhodov alyuminiya metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [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.

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

23. Ageev E. V., Ageeva E. V., Chernov A. S., Maslov G. S., Parshina E. I. Opredelenie osnovnykh zakonornostei protsessa polucheniya poroshkov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [Determination of the main regularities of the process of obtaining powders by the method of electroerosive dispersion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2013, no. 1 (46), pp. 85–90.

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

25. 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. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2011, no. 5 (38), pt. 1, pp. 138a–144.

26. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdosplavnykh 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. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2013, no. 5 (50), pp. 116–125.

27. 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. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.

28. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergировaniem otkhodov tverdyykh 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. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2012, no. 1(40), pt. 1, pp. 182–189.

29. Ageev E. V., Gadalov V. N., Serebrovsky V. I., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A., Gnezdilova Yu. P. Issledovanie granulometricheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergированием tverdogo сплава i ispol'zuemykh pri vosstanovlenii i uprochnenii detalei avtotraktornoi tekhniki [Investigation of the granulometric composition of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy and used in the restoration and hardening of parts of automotive equipment]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2010, no. 4, pp. 76–79.

30. Latypov R. A., Ageev E. V., Davydov A. A. Vosstanovlenie i uprochnenie detalei mashin i instrumenta s ispol'zovaniem poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergированием vol'framsoderzhashchikh otkhodov [Restoration and hardening of machine and tool parts using powders obtained by electroerosive dispersion of tungsten-containing waste]. *Remont. Vosstanovlenie. Modernizatsiya = Repair. Recovery. Modernization*, 2013, no. 12, pp. 23–28.

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

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

Поданов Вадим Олегович, инженер НОЦ «Порошковая металлургия и функциональные покрытия», Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vadim.podanov@yandex.ru

Vadim O. Podanov, Engineer of the REC "Powder Metallurgy and Functional Coatings", Southwest State University, г. Kursk, Russian Federation, e-mail: vadim.podanov@yandex.ru

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

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-57-71>



Поверхностное модифицирование экономно легированной стали 9ХС в азотисто-углеродной среде для повышения износостойкости

Н. А. Костин¹ ✉, В. И. Колмыков², Н. Н. Костин²

¹ Курский государственный университет,
ул. Радищева 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

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

✉ e-mail: nikolay-kostin@yandex.ru

Резюме

Цель. Исследование нитроцементации стали 9ХС при температуре 560°C в высокоактивной твердой азотисто-углеродистой среде на основе аморфного углерода и азотосодержащих компонентов – карбамида и железосинеродистого калия.

Методы. Исследована микроструктура нитроцементованной стали на поперечных шлифах с использованием оптического микроскопа XIMEA с программным обеспечением AxalIt, а также с помощью электронного растрового микроскопа Qanta FEG–650 с системой микроанализа фокусированным ионным пучком EBCD. Проведен послойный рентгеноструктурный анализ образцов на дифрактометре XR–700S в хромовом излучении. Испытания карбонитрированных образцов на изнашивание проводили в условиях трения, аналогичных условиям работы штамповых инструментов. Износостойкость нитроцементованных образцов исследовалась на машине трения СМЦ–2. Испытания проводились как в условиях сухого трения, так и в условиях граничного трения.

Результаты. Экспериментально показана высокая эффективность предлагаемой пасты при данной температуре. В результате нитроцементации на поверхности стали образуются модифицированные слои, насыщенные твердыми включениями (ϵ -фазы), отличающиеся высокой твердостью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью.

Заключение. По результатам проведенных исследований можно заключить, что нитроцементация штамповой стали 9ХС, проводимая в высокоактивной азотисто-углеродной пасте при температуре карбонитриации (560°C), способствует образованию на поверхности модифицированных слоев, насыщенных карбонитридами (главным образом гексагональным карбонитридом ϵ). Модифицированные слои отличаются очень низким коэффициентом трения и очень высокой износостойкостью. Нитроцементованную сталь 9ХС можно использовать для изготовления рабочих деталей штампов вместо более дорогих высоколегированных сталей (например, X12), что может повысить экономическую эффективность машиностроения.

Ключевые слова: инструментальные стали; азотисто-углеродное покрытие; низкотемпературное цианирование; фазовый состав; твердость; износостойкость; ударная вязкость.

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

© Костин Н. А., Колмыков В. И., Костин Н. Н., 2022

Для цитирования: Костин Н. А., Колмыков В. И., Костин Н. Н. Поверхностное модифицирование экономно легированной стали 9XC в азотисто-углеродной среде для повышения износостойкости // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 57–71. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-57-71>.

Поступила в редакцию 18.07.2022

Подписана в печать 26.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Surface Modification of Economically Alloyed Steel 9XC in Nitrogen-Carbon Medium in Order to Increase Wear Resistance

Nikolay A. Kostin¹ ✉, Valery I. Kolmykov², Nikolay N. Kostin²

¹ Kursk State University,
33 Radishev Str., Kursk 305000, Russian Federation

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

✉ e-mail: nikolay-kostin@yandex.ru

Abstract

Purpose. The study of nitrocementation of steel 9XC at a temperature of 560 ° C in a highly active solid nitrogen-carbon medium based on amorphous carbon and nitrogen-containing components – carbamide and potassium ferri-cyanide – was undertaken.

Methods. The microstructure of nitrocemented steel on transverse sections was studied using an XIMEA optical microscope with Axalit software, as well as using a Qanta FEG – 650 electron scanning microscope with a focused ion beam EBCD microanalysis system. A layer-by-layer X-ray diffraction analysis of samples on the XR-700S diffractometer in chrome radiation was carried out.

Results. The wear tests of carbonitrated specimens were carried out under friction conditions similar to those of punching tools. The wear resistance of nitrocarburized samples was studied on an SMTs-2 friction machine. The tests were carried out both under dry friction conditions and under boundary friction conditions. High efficiency of the proposed paste at this temperature was experimentally shown. As a result of nitrocementation, modified layers saturated with solid inclusions (ϵ -phases) are formed on the surface of steel. These modified layers are characterized by high hardness, low coefficient of friction and high wear resistance.

Conclusion. Based on the results of the studies, it can be concluded that the nitrocarburizing of die steel 9XC, carried out in a highly active nitrogen-carbon paste at a carbonitration temperature (560 ° C), contributes to the formation of modified layers saturated with carbonitrides (mainly hexagonal carbonitride ϵ) on the surface. The modified layers are characterized by a very low coefficient of friction and very high wear resistance. Nitrocarburized steel 9XC can be used for the manufacture of working parts of dies, instead of more expensive high-alloy steels (for example, X12), which can increase the economic efficiency of mechanical engineering.

Keywords: tool steels; nitrogen-carbon coating; low-temperature cyanidation; phase composition; hardness and wear resistance; impact strength.

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

For citation: Kostin N. A., Kolmykov V. I., Kostin N. N. Surface Modification of Economically Alloyed Steel 9XC in Nitrogen-Carbon Medium in Order to Increase Wear Resistance. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 57–71. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-57-71>

Received 18.07.2022

Accepted 26.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Стали для инструментов холодной обработки заготовок имеют, как правило, повышенное содержание углерода (1% С и более), что обеспечивает их высокую твёрдость и износостойкость, т. е. необходимые работоспособность и долговечность инструментов. Однако высокое содержание углерода способствует образованию большого количества избыточных карбидов в объёме материала и созданию карбидной неоднородности в структуре. Это приводит к снижению ударной вязкости стали, особенно в больших сечениях, характерных для штамповых инструментов, и к выкрашиванию материала в наиболее нагруженных участках [1–5].

Названные вредные явления могут быть заметно смягчены при снижении содержания углерода в составе инструментальных сталей. В этом плане интерес представляет хромисто-кремниевая сталь 9ХС, которая относится к большой группе низколегированных инструментальных сталей повышенной прокаливаемости, но имеет меньшее содержание углерода (0,85...0,95% С) по сравнению с большинством таких сталей (Х, ХВГ, ХГС и др., которые содержат более 1% С). Это обеспечивает более равномерное распределение карбидов в структуре и, как следствие, повышенную прочность и вязкость. Кроме того, наличие кремния в составе стали 9ХС повышает её упругие свойства, что весьма ценно для инструментов малого сечения

(например, для штампов с тонкими элементами гравюры) [6; 7].

Недостатком стали 9ХС, которая, по сути, представляет собой эвтектоидную сталь с небольшим количеством избыточных карбидов, является пониженная твёрдость (HRC 58...60) по сравнению с более высокоуглеродистыми сталями (например, сталь Х12, HRC 64...66) [8; 9]. В литературе [2; 5] упоминается, что инструменты из стали 9ХС можно подвергать азотированию для улучшения их свойств, однако более конкретная информация по этому вопросу в литературе отсутствует.

Для повышения твёрдости стали 9ХС с сохранением её других положительных качеств нами предложено провести её поверхностное модифицирование посредством низкотемпературной нитроцементации (карбонитрации при температуре 560°C) с образованием на поверхности высокотвёрдых и износостойких карбонитридных слоёв. Для проведения карбонитрации предлагается использовать разработанную нами твёрдую азотисто-углеродистую среду в виде покрытия на поверхности упрочняемой стали [10]. Эта среда обеспечивает насыщение стали азотом и частично углеродом за короткое время (в 10–20 раз быстрее, чем азотирование), что имеет большое практическое значение.

Цель настоящей работы – исследование влияния нитроцементации стали 9ХС при низких температурах на струк-

туру, твёрдость и износостойкость диффузионных (модифицированных) слоёв на её поверхности.

Материалы и методы

Для исследования использовались образцы в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 10 мм (для машины трения СМЦ-2) из проката (круга) стали 9ХС. Химический состав образцов, определённый на оптико-эмиссионном спектрометре OBLF VeOS, следующий масс. %: 0,85 С; 1,35 Si; 0,47 Mn; 1,15 Cr. Перед нитроцементацией образцы подвергались стандартной термической обработке – закалке с 870°C в масле. Все образцы после закалки подвергали низкому отпуску (180°C, 2 ч).

Нитроцементация образцов проводилась в твердой азотисто-углеродной среде относительно тонкого (~2 мм) покрытия на упрочняемых поверхностях. Такое покрытие образовалось в результате нанесения на поверхность азотисто-углеродной пасты и высушивания. Нами предложена паста на основе мелкодисперсной сажи (аморфного углерода), имеющей развитую реакционную поверхность, к которой добавлены азотсодержащие компоненты – карбамид (мочевина) и железосинеродистый калий (жёлтая кровяная соль) – нетоксичные, дешёвые и широко распространённые вещества. В качестве пастообразователя использовали поливинилацетатную эмульсию (клей ПВА).

Для исследования была приготовлена паста следующего состава, масс. %:

18 карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; 16 железосинеродистого калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 30 аморфного углерода (сажи ДГ 100), 12 бентонита и 24 маршалита. Порошкообразные компоненты тщательно перемешивались и разбавлялись ПВА до консистенции густой пасты. Паста наносилась на поверхности образцов и высушивалась, после чего образцы нагревали в нейтральной соляной ванне при следующем соотношении компонентов, масс. %: NaCl 35, Na_2CO_3 35, NaOH 30. После прогрева (выравнивания температуры в печи) начинался отсчёт времени нитроцементации.

Нитроцементация проводилась в лабораторной печи SNOL–5/14 с электронным регулятором температуры. Температура нитроцементации была принята равной 560°C, что соответствует температуре карбонитрации стальных изделий и инструментов, широко используемой в отечественном и зарубежном машиностроении. Длительность нитроцементации образцов изменялась от 0,5 до 3 часов, по окончании выдержки образцы охлаждались с высокой скоростью (высыпались из контейнера в ёмкость с холодной водой).

Нитроцементованные образцы изучались с использованием различного рода анализов. Дюраметрический анализ проводили на универсальном твердомере ИТБРВ–187,5М, у которого имеется возможность менять инденторы и измерять твёрдость по Бринеллю, по Роквеллу и по Виккерсу. Микротвёрдость

измеряли на микротвердомере Diramit-5 с компьютерным обеспечением.

Металлографический анализ образцов проводили с помощью оптического микроскопа XIMEA с программным обеспечением AxalIt, а также с помощью электронного растрового микроскопа Qanta FEG-650 с системой микроанализа фокусированным ионным пучком EBSD. Фазовый состав нитроцементованных образцов определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-700S в хромовом излучении. Рентгеновская съёмка проводилась с поверхности нитроцементованных образцов, а также послойно, сошлифовывая поочерёдно с поверхности слои толщиной 0,01 мм. Регистрация дифрактограмм проводилась компьютерным комплексом микроскопа с выводом на экран монитора и на печать.

Износостойкость нитроцементованных образцов исследовалась на машине трения СМЦ-2 по схеме «ролик – колодка». Ролик – нитроцементованный образец, колодка – контртело из нормализованной стали 45 (твёрдость колодки HRC 42...44). Частота вращения образца в процессе испытаний была различной, (от 100 до 1000 об/мин), удельная нагрузка на трущиеся поверхности, в зависимости от цели испытания, изменялась в широких пределах с помощью нагружающего устройства (пружины) машины трения СМЦ-2. Испытания

проводились как в условиях сухого трения (без смазки между роликом и колодкой), так и в условиях граничного трения, когда в зону трения подавалась смазка по каплям, в результате чего на поверхностях ролика и колодки образовалась тонкая плёнка смазки. Износ определяли весовым методом на аналитических лабораторных весах с точностью до 0,001 мг.

Результаты и их обсуждение

После нитроцементации стали 9ХС в азотисто-углеродной среде на её поверхности образуется модифицированный слой, состоящий из двух зон (рис. 1). Рентгеноструктурный анализ показывает (рис. 2), что верхняя нетравящаяся зона представляет собой карбонитрид ϵ с гексагональной решёткой, изоморфной одноимённому нитриду (рис. 2, а). Кроме того, в этой зоне заметны следы высокоазотистого карбонитрида ξ , что свидетельствует о высокой активности азота на нитроцементуемой поверхности. Ниже нетравящихся карбонитридов располагается более глубокая гетерофазная зона, состоящая, главным образом, из твёрдого раствора азота и углерода в α -железе с включениями частиц цемента, по-видимому, на основе исходного углерода, а также частиц ϵ - и γ' -карбонитридов (рис. 2, б).

Глубина диффузионных слоёв на стали 9ХС зависит от длительности нитроцементации (рис. 3).

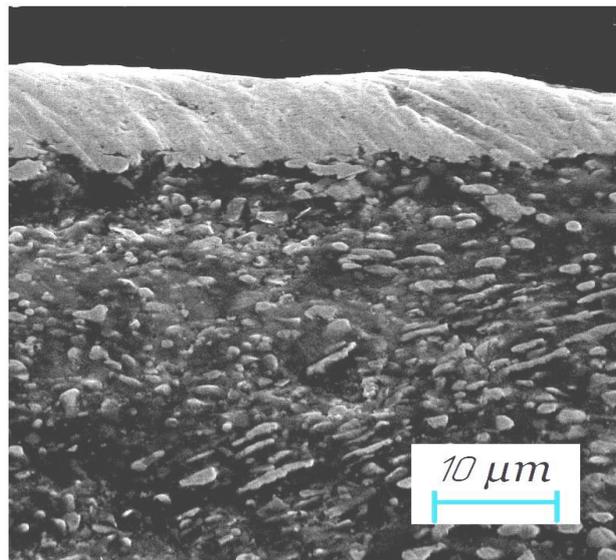


Рис. 1. Микроструктура стали 9XC после нитроцементации в твёрдой азотисто-углеродной среде при температуре 560°C, 2 часа

Fig. 1. Microstructure of steel 9XC after nitrocarburizing process in a solid nitrogen-carbon environment at temperature 560°C , 2 hours.

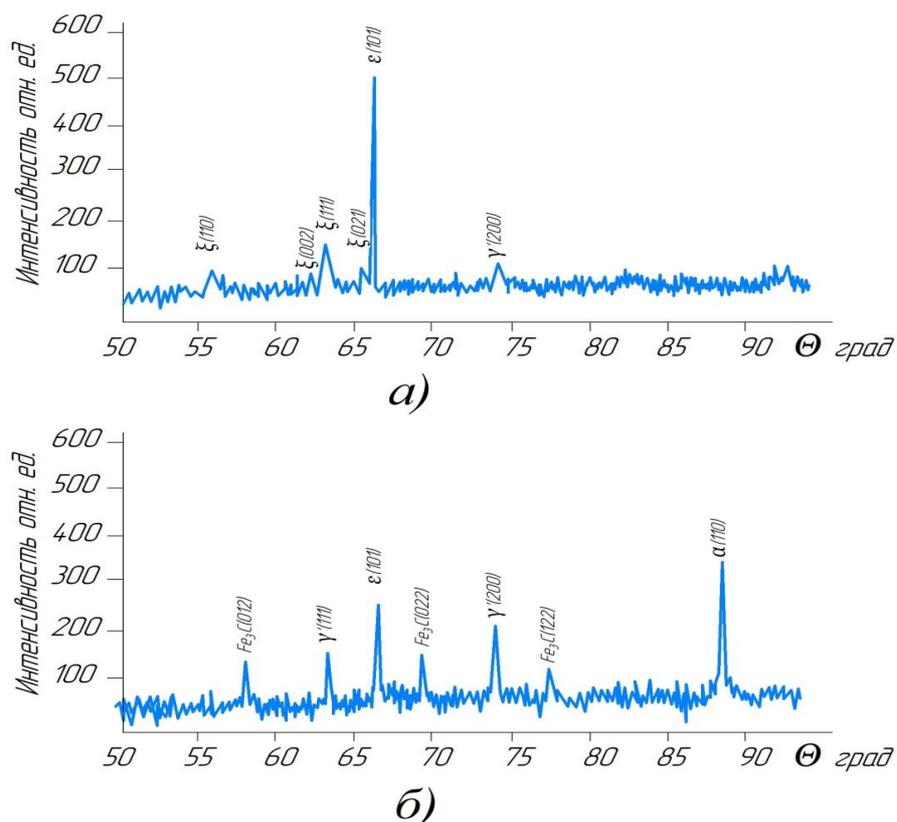


Рис. 2. Дифрактограммы диффузионного слоя нитроцементованной (560°C , 2 часа) стали 9XC: а – поверхность; б – 0,05 мм от поверхности

Fig. 2. Diffractograms of nitrate-hardened steel layer (T=560°C, 2h): а – surface; б – 0.05 mm from surface

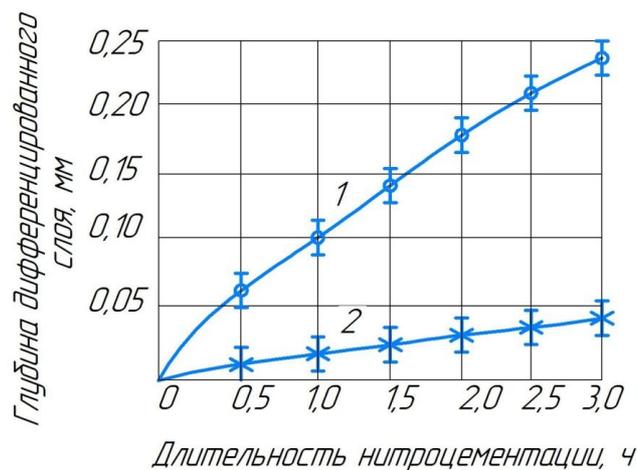


Рис. 3. Зависимости общей глубины диффузионного (модифицированного) слоя (1) и карбонитридной зоны в этом слое (2) от длительности нитроцементации стали 9XC при температуре 560°C

Fig. 3. The dependences of the total depth of diffusion layer (1) (modified) and carbonitride zone in this layer (2) on the duration of carbonitriding of steel 9XC at temperature 560°C

Исследования показали, что длительность нитроцементации влияет на глубину диффузионных слоёв на поверхности стали 9XC практически прямо пропорционально. Это свидетельствует о достаточно свободной диффузии азота и частично углерода через зону карбонитридов (практически сплошную

корку) на нитроцементуемой поверхности. Возможность такой диффузии обусловливается широкой областью гомогенности карбонитрида ϵ [11].

Наличие на поверхности стали диффузионного слоя с многофазной структурой обуславливает весьма сложный характер распределения микротвёрдости по его сечению (рис. 4).

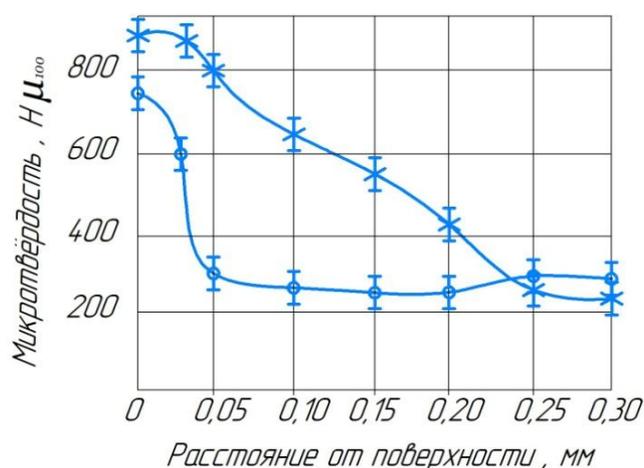


Рис. 4. Распределение микротвёрдости по сечению диффузионного слоя стали 9XC, нитроцементованной при температуре 560°C с различными выдержками: 1 – 0,5 ч; 2 – 2–3 ч

Fig. 4. Distribution of hardness over the cross cut of the diffusion layer of steel 9XC carbonitriding with different excerpts at temperature 560°C: 1 – 0,5 h; 2 – 2-3h

Распределение микротвёрдости по сечению нитроцементованного слоя стали 9ХС обуславливается особенностями структуры этого слоя. Максимальная микротвёрдость на поверхности совпадает с положением карбонитридной зоны (корки) в структуре. По мере удаления от поверхности и перехода от карбонитридной к твёрдорастворной зоне микротвёрдость заметно уменьшается и плавно переходит к микротвёрдости сердцевины [12; 13; 14].

Полученные результаты имеют большое практическое значение, т. к. позволяют прогнозировать эффективность упрочнения изделия от длительности его нитроцементации. Например, при небольшой длительности обработки (0,5 часа) глубина нитроцементованного слоя, имеющего повышенную твёрдость, составляет всего $\sim 0,05$ мм. Очевидно, что такой слой не обеспечивает эффективного упрочнения детали. По

мере увеличения длительности нитроцементации увеличивается глубина твёрдого (модифицированного) слоя на поверхности и, следовательно, увеличивается эффективность упрочняющей обработки [15; 16].

Представляет интерес влияние нитроцементации на триботехнические характеристики стали 9ХС, в частности на величину коэффициента трения. Коэффициент трения определяли при испытании нитроцементованных образцов на машине трения СМЦ–2 без смазки с контртелами (колодками) из нормализованной стали 45. Частота вращения диска составляла 100 об/мин для минимизации нагрева, удельная нагрузка изменялась от 20 до 100 МПа с максимально возможной нагрузкой, обеспечиваемой устройством машины СМЦ–2. Отсутствие смазки, по нашему мнению, даёт возможность оценить триботехнические характеристики нитроцементованной стали 9ХС в «чистом виде» (рис. 5).

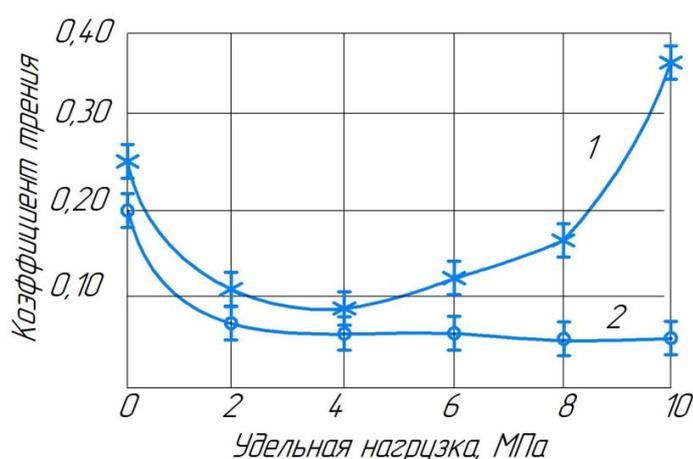


Рис. 5. Изменение коэффициента трения нитроцементованной стали 9ХС в зависимости от удельной нагрузки; температура нитроцементации 560°C, длительность нитроцементации : 1 – 0,5 ч; 2 – 3 ч

Fig. 5. Change in friction coefficient of nitrocarburized steel 9ХС in depending on the specific load; T = 560°C, duration of nitrocarburizing: 1 – 30 min; 2 – 3h

Величина коэффициента трения, как можно судить по результатам эксперимента, решающим образом зависит от длительности нитроцементации, т. е. от толщины карбонитридной зоны на поверхности стали. Карбонитридный слой небольшой толщины, полученный при малой длительности нитроцементации (0,5 ч), обеспечивает низкое значение коэффициента трения только при небольших удельных нагрузках на поверхность трения – до 4 МПа (40 кгс/см² по нагружающему устройству машины трения). Повышение удельной нагрузки приводит к увеличению коэффициента трения (см. рис. 5, кривая 1), что, по-видимому, связано с разрушением тонкого нитроцементованного слоя при контакте с контртелом.

Увеличение длительности нитроцементации, например, до 3-х часов приводит к тому, что низкое значение коэффициента трения нитроцементованного слоя ($f_{тр}^{ну} = 0,07...0,08$) сохраняется во всём диапазоне исследованных нагрузок (см. рис. 5, кривая 2). Это свидетельствует о том, что карбонитридный слой толщиной 0,04 мм при общей толщине нитроцементованного слоя ~0,25 мм обладает достаточно высокой прочностью и обеспечивает надёжную защиту основного металла от разрушения при трении [9; 10].

Испытания карбонитрированных образцов из стали 9ХС на изнашивание проводили в условиях трения, аналогичных условиям работы штамповых инструментов. Удельная нагрузка на поверхности трения составляла 100 МПа, частота вращения образца 1000 об/мин. В зону трения (между образцом и колодкой) подавалось индустриальное масло И-12А, загрязнённое мелкодисперсным абразивом (маршалитом) в количестве 50 г/л. Смазка с абразивом подавалась из капельницы (12 кап/мин). Длительность испытания каждого образца составляла 1 час (путь трения составлял 9420 м).

Испытанию подвергались образцы, нитроцементованные при 560°С с различными выдержками (0,5; 1,5 и 3 ч) из стали 9ХС, а также образцы из этой стали, закалённые с 870°С и отпущенные при 200°С. Результаты испытаний представлены на рисунке 6.

Как видно из полученных результатов, интенсивность изнашивания стали 9ХС, нитроцементованной по различным режимам, заметно ниже интенсивности изнашивания этой стали после закалки и низкого отпуска. Испытания сталей с карбонитридными слоями показывают, что их износ состоит из трёх стадий. Первая стадия на пути трения в 1 км соответствует приработке и отличается повышенной интенсивностью.

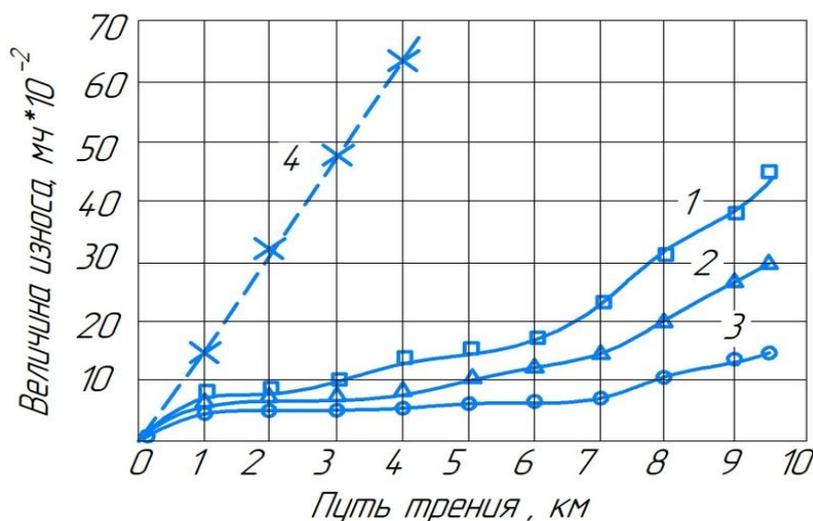


Рис. 6. Зависимости износа нитроцементованной стали 9XC от пути трения со смазкой, загрязненной абразивом; нитроцементация при 560°C с различными выдержками: 1 – 0,5 ч; 2 – 1,5 ч; 3 – 3 ч; 4 – закалка и отпуск без нитроцементации

Fig. 6. Wear dependences of nitrocarburized steel 9XC on the friction path with lubricant contaminated with abrasive; carbonitriding with different excerpts at temperature 560°C: 1 – 0,5 h; 2 – 1,5 h; 3 – 3 h; 4 – hardening and tempering without carbonitriding

Надо отметить, что в процессе приработки, как, впрочем, и на всем протяжении испытания, поверхностный карбонитридный слой изнашивается без выкрашивания и сколов, что свидетельствует о достаточно высокой пластичности и вязкости карбонитридной фазы. Вторая стадия представляет износ карбонитридной корки. Эта стадия отличается минимальной интенсивностью и длится до тех пор, пока эта корка не будет изношена. В этом плане минимизация износа зависит от длительности нитроцементации и, как следствие от толщины зоны карбонитридов на поверхности стали [17–21].

Например, сталь, нитроцементованная при 0,5 часа, имеет вторую (медленную) стадию изнашивания на протяже-

нии 2 км трения (см. рис. 6, кривая 1), сталь нитроцементованная в течение 1,5 ч – 4 км пути трения и сталь, нитроцементованная в течение 3 часов, 7 км. Третья стадия изнашивания нитроцементованной стали 9XC соответствует изнашиванию гетерофазного слоя, где в массе азотного феррита присутствуют дисперсные карбиды и карбонитриды. Эта структура характеризуется высоким сопротивлением износу, но интенсивность изнашивания при этом выше, чем интенсивность изнашивания карбонитридов. Однако большая толщина гетерофазных слоев обеспечивает их высокий упрочняющий эффект, т. к. интенсивность изнашивания в 4–5 раз ниже интенсивности изнашивания той же стали без нитроцементации.

Выводы

По результатам проведённых исследований можно констатировать, что нитроцементация штамповой стали 9ХС, проводимая в высокоактивной азотисто-углеродной пасте при температуре карбонитрации (560°C), способствует образованию на поверхности модифицированных слоев, насыщенных карбонитридами (главным образом гексагональным карбонитридом ϵ). Глубина модифицированных слоев зависит практически прямо пропорционально от длительности карбонитрации (скорость насыщения примерно 0,1 мм/ч).

Микротвердость поверхности таких слоев достигает H_{μ} 950(9500 МПа), что в

1,5 раза больше закаленной стали без карбонитрации. Модифицированные слои отличаются очень низким коэффициентом трения (в 4 раза ниже, чем коэффициент трения закаленной стали) и очень высокой износостойкостью. Однако износостойкость модифицированных слоев зависит от их толщины, т. е. от времени упрочняющей обработки. В связи с этим длительность нитроцементации должна быть не менее 2–3 часов.

Нитроцементованную сталь 9ХС можно использовать для изготовления различных инструментов, в том числе штампов, вместо более дорогих высоколегированных сталей (например, Х12), что может повысить экономическую эффективность машиностроения.

Список литературы

1. Геллер Ю. А. Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1983. 525 с.
2. Артингер И. Инструментальные стали и их термическая обработка: справочник. М.: Металлургия, 1982. 311 с.
3. Околович Г. А. Штамповые стали для холодного деформирования металлов. Изд. 2-е, перераб. и доп. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010. 202 с.
4. Позняк Л. А., Скрыпченко Ю. М., Тишаев С. И. Штамповые стали. М.: Металлургия, 1980. 243 с.
5. Гуляев А. П., Малинина К. А., Саверина С. М. Инструментальные стали: справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1975. 272 с.
6. Mechanical properties and deformation behavior of additively manufactured lattice structures of stainless steel / P. Köhnen, Ch. Haase, J. Bültmann, S. Ziegler, J. Schleifenbaum, W. Bleck // *Materials and Design*. 2018. Vol. 145. P. 205–2017.
7. Металлы и сплавы: справочник / под ред. заслуженного деятеля науки и техники РФ Ю. П. Солнцева. СПб.: АНО НПО Профессионал, 2003. 1066 с.
8. Иванов А. С., Богданова М. В. Оптимизация технологии цементации и термической обработки низкоуглеродистых мартенситных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2016. № 2. С. 59–62.

9. Лахтин Ю. М., Козловский И. С. Основы технологии химико-термической обработки // Термическая обработка в машиностроении: справочник. М.: Машиностроение, 1980. С. 275–368.
10. Патент 2592339 Российская Федерация, МПК C23C 8/76. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей / Костин Н. А., Колмыков В. И., Костин Н. Н. [и др.]. № 2015111054/02; заявл. 26.03.2015; опубл. 20.07.2016, Бюл. № 20.
11. Механические свойства и характер разрушения ферритных коррозионно-стойких сталей после высокотемпературного азотирования / В. М. Хаткевич, С. А. Никулин, А. Б. Рожнов, С. О. Рогачев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. № 4. С. 26–31.
12. Костин Н. А., Трусова Е. В. Исследование насыщающей способности азотирующей пасты при низких и высоких температурах нитроцементации штамповой стали // *Учёные записки: электронный журнал Курского государственного университета*. 2013. № 1. С. 80–86.
13. Kostin N. A. Pack cyaniding of steel 6KH4M2FS in order to increase heavily-loaded die durability // *Metal Science and Heat Treatment*. 2020. Vol. 62, no. 5–6. P. 331–335.
14. Костин Н. А. Особенности закалки штамповых сталей 5ХГС и 5Х3ГС, науглероженных до заэвтектоидных концентраций // *Чёрные металлы*. 2020. № 5. С. 31–36.
15. Костин Н. А. Повышение эксплуатационных свойств штамповой стали 5Х2ГФ путём создания карбонитридных слоёв химико-термической обработкой // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2016. № 8. С. 19–22.
16. Костин Н. А., Трусова Е. В. Использование нитроцементованной стали ШХ 15 в качестве материала для штамповых инструментов // *Вопросы материаловедения*. 2017. № 1. С. 31–37.
17. Прокошкин Д. А. Химико-термическая обработка металлов – карбонитрация. М.: *Металлургия*, 1984. 240 с.
18. Иванов А. С., Богданова М. В. Оптимизация технологии цементации и термической обработки низкоуглеродистых мартенситных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2014. № 8. С. 44–48.
19. Костин Н. А., Колмыков В. И., Трусова Е. В. Особенности процесса науглероживания инструментальных сталей для повышения стойкости штампового инструмента // *Auditorium*. 2016. № 1. С. 53–58.
20. Temperature effect on deformation mechanisms and mechanical properties of a high manganese C+N alloyed austenitic stainless steel / L. Mosecker, D. T. Pierce, A. Schwedt, M. Beighmohamadi, J. Mayer, W. Bleck, J. E. Wittig // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 642. P. 71–83.

21. Термодинамические и экспериментальные исследования низколегированных сталей после нитроцементации в атмосферах низкого давления / Т. Моррэй, Ф. Жаке, М. Мансори, А. Фабр, Л. Арралье // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2014. № 8. С. 34–39.

Reference

1. Geller Yu. A. Instrumental'nye stali [Tool steels]. Moscow, Metallurgy Publ., 1983. 525 p.
2. Artinger I. Instrumental'nye stali i ikh termicheskaya obrabotka [Tool steels and their heat treatment]. Moscow, Metallurgy Publ., 1982. 311 p.
3. Okolovich G. A. Shtampovye stali dlya kholodnogo deformirovaniya metallov [Stamped steels for cold deformation of metals]. Ed. 2th. Barnaul, AltSGU Publ., 2010. 202 p.
4. Poznyak L. A., Skrypchenko Yu. M., Tishaev S. I. Shtampovye stali [Stamped steels]. Moscow, Metallurgy Publ., 1980. 243 p.
5. Gulyaev A. P., Malinina K. A., Saverina S. M. Instrumental'nye stali [Tool steels]. Ed. 2th. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1975. 272 p.
6. Köhnen P., Haase Ch., Bültmann J., Ziegler S., Schleifenbaum J., Bleck W. Mechanical properties and deformation behavior of additively manufactured lattice structures of stainless steel. *Materials and Design*, 2018, vol. 145, pp. 205–2017.
7. Metally i splavy [Metals and alloys]; ed. by Yu. P. Solntsev. St. Petersburg, ANO NPO Professional, 2003. 1066 p.
8. Ivanov A. S., Bogdanova M. V. Optimizatsiya tekhnologii tsementatsii i termicheskoi obrabotki nizkouglerodistykh martensitnykh stalei [Optimization of the technology of cementation and heat treatment of low-carbon martensitic steels]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallovedenie and heat treatment of metals*, 2016, no. 2, pp. 59–62.
9. Lakhtin Yu. M., Kozlovsky I. S. Osnovy tekhnologii khimiko-termicheskoi obrabotki [Fundamentals of chemical-thermal treatment technology]. *Termicheskaya obrabotka v mashinostroenii* [Heat treatment in mechanical engineering]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1980, pp. 275–368.
10. Kostin N. A., Kolmykov V. I., Kostin N. N., etc. Sposob nitrotsementatsii detalei iz konstruktsionnykh i instrumental'nykh stalei [Method of nitro cementation of parts from structural and tool steels]. Patent RF, no. 2592339. 2016.
11. Khatkevich V. M., Nikulin S. A., Rozhnov A. B., Rogachev S. O. Mekhanicheskie svoistva i kharakter razrusheniya ferritnykh korrozionno-stoikikh stalei posle vysokotemperaturnogo azotirovaniya [Mechanical properties and nature of disintegration of ferritic corrosion-

proof steels after nitriding in high temperatures]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* = *Metal science and heat treatment of metals*, 2015, no. 4, pp. 26–31.

12. Kostin N. A., Trusova E. V. Issledovanie насышчайущей способности азотирующей пасты при низких и высоких температурах нитротсментации штамповой стали [Study of the saturating ability of nitriding paste at low and high temperatures of nitrocementation of stamped steel]. *Uchenye zapiski: elektronnyi zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta* = *Scientific notes: electronic journal of Kursk State University*, no. 1, 2013, pp. 80–86.

13. Kostin N. A. Pack cyaniding of steel 6KH4M2FS in order to increase heavily-loaded die durability. *Metal Science and Heat Treatment*, 2020, vol. 62, no. 5-6, pp. 331–335.

14. Kostin N. A. Osobennosti zakalki shtampovykh staley 5KhGS i 5Kh3GS, nauglerozhennykh do zaevtektoidnykh kontsentratsii [Features of hardening of stamped steels 5XGS and 5X3GS, carbonized to hypereutectoid concentrations]. *Chernye metally* = *Ferrous metals*, 2020, no. 5, pp. 31–36.

15. Kostin N. A. Povyshenie ekspluatatsionnykh svoistv shtampovoi stali 5Kh2GF putem sozdaniya karbonitridnykh sloev khimiko-termicheskoi obrabotkoi [Improving the performance properties of 5X2GF die steel by creating carbonitride layers by chemical-thermal treatment]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* = *Metallurgy and heat treatment of metals*, 2016, no. 8, pp. 19–22.

16. Kostin N. A., Trusova E. V. Ispol'zovanie nitrotsementovannoi stali ShKh 15 v kachestve materiala dlya shtampovykh instrumentov [The use of nitrocemented steel SH 15 as a material for stamping tools]. *Voprosy materialovedeniya* = *Questions of materials science*, 2017, no. 1, pp. 31–37.

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

18. Ivanov A. S., Bogdanova M. V. Optimizatsiya tekhnologii tsementatsii i termicheskoi obrabotki nizkouglerodistykh martensitnykh staley [Optimization of technology for carburizing and heat treatment of low-carbon martensitic steels]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* = *Metal science and heat treatment of metals*, 2014, no. 8, pp. 44–48.

19. Kostin N. A., Kolmykov V. I., Trusova E. V. Osobennosti protsessa nauglerozhivaniya instrumental'nykh staley dlya povysheniya stoikosti shtampovogo instrumenta [Special features of the process of high-speed steels carburization in order to increase endurance of die tools]. *Auditorium*, 2016, no. 1, pp. 53–58.

20. Mosecker L., Pierce D. T., Schwedt A., Beighmohamadi M., Mayer J., Bleck W., Wittig J. E. Temperature effect on deformation mechanisms and mechanical properties of a high manganese C+N alloyed austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 642, pp. 71–83.

21. Morray T., Jacque F., Mansori M., Fabre A., Arralie L. Termodinamicheskie i eksperimental'nye issledovaniya nizkolegированных stali posle nitrotsementatsii v atmosferakh nizkogo davleniya [Thermodynamic and experimental study of low-alloy steels after nitrocarburizing in low pressure atmospheres]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metal science and heat treatment of metals*, 2014, no. 8, pp. 34–39.

Информация об авторах / Information about the Authors

Костин Николай Анатольевич, кандидат технических наук, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: nikolay-kostin@yandex.ru

Nikolay A. Kostin, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: nikolay-kostin@yandex.ru

Колмыков Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kolmikov@yandex.ru

Valery I. Kolmykov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kolmikov@yandex.ru

Костин Николай Николаевич, магистрант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: nikolay-kostin@yandex.ru

Nikolay N. Kostin, Undergraduate, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: nikolay-kostin@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-72-89>



Оптимизация процесса получения частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е в воде

Е. В. Агеев¹ ✉, Е. П. Новиков¹, А. Е. Агеева¹

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

✉ e-mail: ageev-ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Оптимизация процесса получения частиц электрокорунда электроэрозионным диспергированием отходов электротехнического алюминия марки АД0Е в дистиллированной воде.

Методы. Электродиспергирование отходов алюминия марки АД0Е осуществляли в дистиллированной воде на оригинальной запатентованной установке. В результате воздействия кратковременных электрических разрядов образовывались каплеобразные частицы электрокорунда различного размера. При этом форму частиц электрокорунда исследовали на растровом микроскопе, а средний размер частиц – на лазерном анализаторе.

Оптимизацию процесса производства каплеобразных частиц электрокорунда электроэрозионным диспергированием отходов электротехнического алюминия марки АД0Е проводили по среднему размеру частиц, поскольку он является одним из основных технологических параметров порошковых материалов. Для оптимизации процесса производства частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е использовали метод крутого восхождения Бокса и Уилсона. Проверку уравнений на адекватность проводили с использованием критерия Фишера.

Результаты. В соответствии с поставленной целью, направленной на оптимизацию процесса производства частиц электрокорунда электроэрозионным диспергированием отходов электротехнического алюминия марки АД0Е в воде дистиллированной, установлено, что оптимальным средним размером частиц электрокорунда является 74,2 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В и частоте следования импульсов 200 Гц.

Заключение. Показана высокая эффективность применения технологии электродиспергирования, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение пригодных к промышленному применению новых порошковых частиц электрокорунда со сферической и эллиптической формой. Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему снижения себестоимости производства электрокорунда.

Ключевые слова: отходы алюминия; электродиспергирование; вода; частицы электрокорунда; средний размер.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-2539.2022.4).

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

© Агеев Е. В., Новиков Е. П., Агеева А. Е., 2022

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2022; 12(3): 72–89

Для цитирования: 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. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-72-89>

Поступила в редакцию 25.07.2022

Подписана в печать 28.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Optimization of the Process of Obtaining Electrocorundum Particles by Electrodispersing AD0E Grade Aluminum Waste in Water

Evgeny V. Ageev¹ ✉, Evgeny P. Novikov¹, Anna E. Ageeva¹

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

✉ e-mail: ageev-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose. Optimization of the process of obtaining electrocorundum particles by electroerosive dispersion of waste electrical aluminum grade AD0E in distilled water.

Methods. Electrodispersion of aluminum waste of the AD0E brand was carried out in distilled water on an original patented installation. As a result of exposure to short-term electrical discharges, droplet-like particles of electrocorundum of various sizes were formed. At the same time, the shape of the electrocorundum particles was examined on a scanning microscope, and the average particle size was examined on a laser analyzer.

Optimization of the production process of droplet-like particles of electrocorundum by electroerosive dispersion of electrical aluminum waste of the AD0E brand was carried out according to the average particle size, since it is one of the main technological parameters of powder materials. To optimize the process of producing electrocorundum particles by electrodispersing aluminum waste of the AD0E brand, the method of steep ascent by Box and Wilson was used. The adequacy of the equations was checked using the Fisher Criterion.

Results. In accordance with the goal aimed at optimizing the production process of electrocorundum particles by electroerosive dispersion of electrical aluminum waste of the AD0E brand in distilled water, it was found that the optimal average size of electrocorundum particles is 74.2 microns with a discharge capacitance of 65.5 UF, a voltage at the electrodes of 200 V and a pulse repetition frequency of 200 Hz.

Conclusion. The high efficiency of the use of electrodispersing technology is shown, which provides, at low energy costs, the production of commercially suitable new electrocorundum powder particles with spherical and elliptical shapes. Carrying out the planned measures will solve the problem of reducing the cost of production of electrocorundum.

Keywords: aluminum waste; electrodispersion; water; particles electrocorundum; medium size.

Funding: The work was supported by a grant from the President of the Russian Federation (МК-2539.2022.4).

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., Novikov E. P., Ageeva A. E. Optimization of the Process of Obtaining Electrocorundum Particles by Electrodispersing AD0E Grade Aluminum Waste in Water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 72–89. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-72-89>

Received 25.07.2022

Accepted 28.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

В настоящее время электрокорунд нашел широкое распространение в машиностроении в качестве абразивного материала [1–6]. Применяемые в промышленности методы получения электрокорунда весьма энергозатратные и экологически вредные [7–8]. Сотрудниками научно-образовательного центра «Порошковая металлургия и покрытия» Юго-Западного государственного университета разработан и запатентован метод получения электрокорунда из отходов электротехнического алюминия, лишенный данных недостатков [9–14].

Широкое использование метода, основанного на разрушении токопроводящего материала за счет электрической эрозии с образованием каплеобразных частиц электрокорунда из отходов электротехнического алюминия, невозможно без аттестации его свойств и уточнения режимов электродиспергирования [15–19].

Целью работы являлась оптимизация процесса получения частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е в воде дистиллированной.

Материалы и методы

Электродиспергирование отходов алюминия марки АД0Е (рис. 1) осу-

ществляли в дистиллированной воде на оригинальной установке [20–24]. В результате воздействия кратковременных электрических разрядов образовывались частицы электрокорунда различного размера.

Последовательность изучения формы частиц представлена на рисунке 1.

Последовательность изучения среднего размера частиц представлена на рисунке 2.

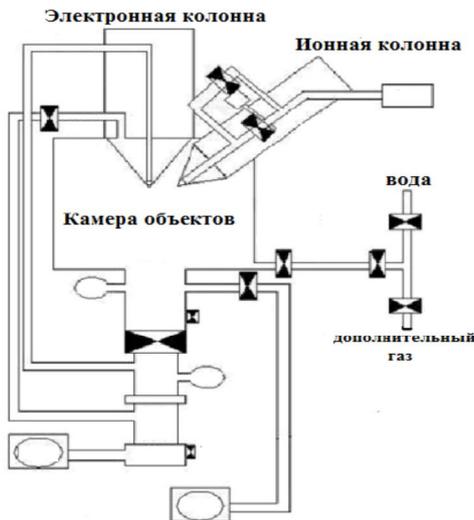
Оптимизацию процесса получения частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е проводили по среднему размеру частиц [25–29], поскольку он является одним из основных технологических параметров порошковых материалов.

Последовательность постановки полного факторного эксперимента представлена на рисунке 3.

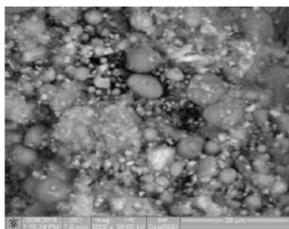
Для оптимизации процесса получения частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е использовали метод крутого восхождения Бокса и Уилсона. Последовательность крутого восхождения представлена на рисунке 4.



Электронно-ионный сканирующий микроскоп «Quanta 600 FEG»



Принципиальная схема процесса исследования шихты



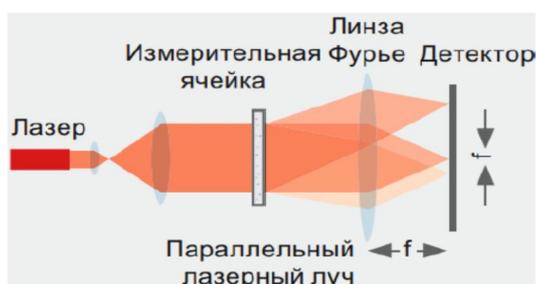
Снимки объемных изображений изучаемой структуры шихты

Рис. 1. Последовательность изучения формы частиц

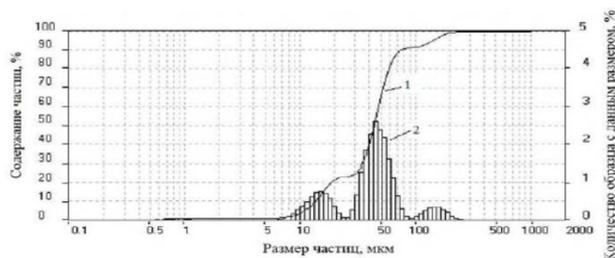
Fig. 1. The sequence of studying the shape of particles



Лазерный анализатор размеров частиц «Analysette 22 NanoTec»



Конструкция состоит из лазера, через измерительную ячейку направленного на детектор. Важным компонентом каждого лазерного прибора для измерения размера частиц является линза Фурье, которая фокусирует рассеянный свет лазера по траектории луча на детектор. Свет, рассеянный пропорционально размеру частиц, посредством линзы фокусируется на детектор.



По распределению рассеянного света при помощи комплексной математики рассчитывают распределение частиц по их размерам. В результате получают объемные доли, соответствующие эквивалентным диаметрам при лазерной дифракции.

Рис. 2. Последовательность изучения среднего размера частиц

Fig. 2. The sequence of studying the average particle size



Рис. 3. Последовательность постановки полного факторного эксперимента (окончание см. на с. 78)

Fig. 3. The sequence of setting up a complete factorial experiment (see the end on page 78)

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

2. Определяем дисперсию параллельных опытов:

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

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

4. Осуществляем проверку дисперсий с использованием критерия Кохрена:

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

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

5. Вычисляем дисперсию воспроизводимости для всех экспериментов

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

6. Вычисляем ошибку всего эксперимента

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

7. Рассчитываем коэффициенты уравнения

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

8. Составление уравнения регрессии

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



9. Проверяем статистическую значимость коэффициентов.

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

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

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

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

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

10. Проверяем уравнение на адекватность

Находят значения F -критерия Фишера (дисперсное отношение):

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

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

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

Рис. 3. Окончание (начало см. на с. 77)

Fig. 3. Ending (see the beginning on page 77)



Рис. 4. Последовательность крутого восхождения

Fig. 4. The sequence of steep ascent

При этом исследовали влияние на процесс частоты следования импульсов, емкость разрядных конденсаторов и напряжение на электродах.

Результаты и их обсуждение

По изображениям с растрового микроскопа видно, что частицы электроэрозийного порошкового электрокорунда обладают каплеобразной формой с разбросом размеров 25...100 мкм (рис. 5).

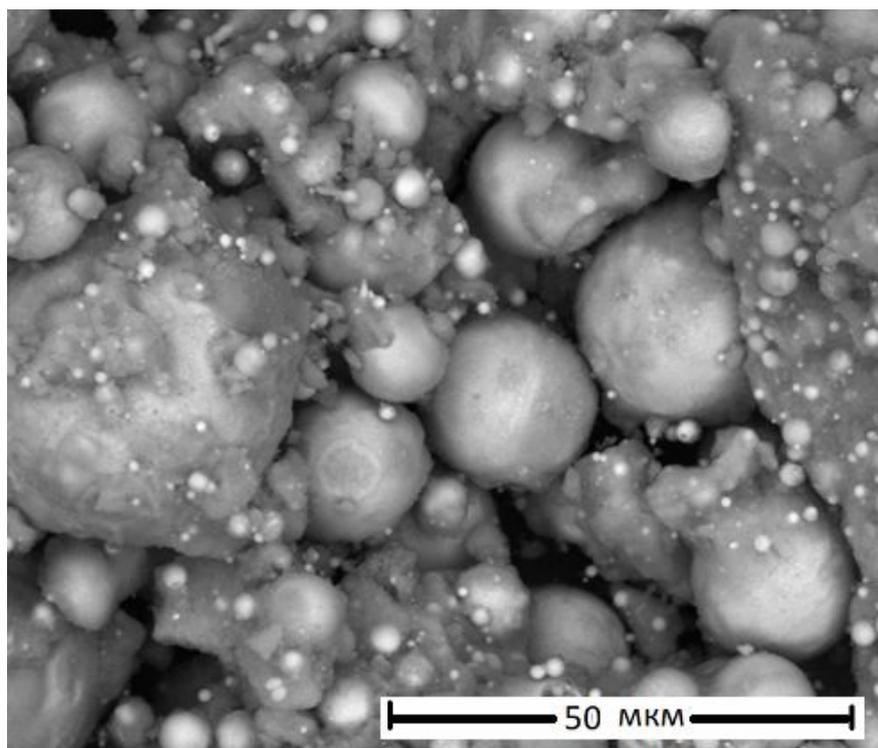


Рис. 5. Микрофотография частиц электрокорунда

Fig. 5. Micrography of electrocorundum particles

Согласно последовательности, представленной на рисунках 3–4, был осуществлен выбор интервалов и уровней варьирования (табл. 1) и составлены матрицы планирования экспериментов (табл. 2).

В соответствии с расчетами составлены уравнения регрессии, которые мо-

делируют полный факторный эксперимент:

$$\hat{y} = 30,4 + 13,6X_1 + 3,8X_2 + 7,7X_3 - 0,4X_1X_2 - 0,3X_1X_2 + 0,1X_2X_3 + 0,4X_1X_2X_3. \quad (1)$$

Определено, что все коэффициенты уравнения (1) являются статистически значимыми.

Таблица 1. Интервалы и уровни варьирования

Table 1. Intervals and levels of variation

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодовое	U , В	ν , Гц	C , мкФ
		X_1	X_2	X_3
Основной уровень	0	150	150	45,5
Интервал варьирования	Δx_i	50	50	20
Верхний уровень	+1	200	200	65,5
Нижний уровень	-1	100	100	25,5

Таблица 2. Экспериментальная матрица планирования

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 _{воспр}
1	++	-	-	-	+	+	+	-	5,3	5,4	5,5	5,4	0,02
2	+++	+	-	-	-	-	+	+	33,2	33,4	32,9	33,1	0,14
3	+	-	+	-	-	+	-	+	16,5	16,6	17,0	16,7	0,14
4	+	+	+	-	+	-	-	-	37,8	37,9	38,0	37,9	0,02
5	+	-	-	+	+	-	-	+	24,9	24,9	25,0	24,8	0,06
6	+	+	-	+	-	+	-	-	46,9	46,9	46,3	46,7	0,24
7	+	-	+	+	-	-	+	-	29,2	29,3	30,1	29,5	0,49
8	+	+	+	+	+	+	+	+	56,4	57,4	56,9	56,9	0,50

Проверку уравнений на адекватность проводили с использованием Критерия Фишера, который показал адекватность представленного уравнения.

Крутое восхождение начинали в соответствии с уравнением (1) из нулевой точки: X₁ = 150 В; X₂ = 150 Гц; X₃ = 45,5 мкФ.

Предельные значения параметра оптимизации \hat{y} (средний размер электроэрозионных частиц) для процесса электродиспергирования отходов алюминия марки АД0Е в дистиллированной воде составили 74,2 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 200 Гц (табл. 3).

Таблица 3. Крутое восхождение

Table 3. Steep ascent

Наименование	X ₁ (напряжение, В)	X ₂ (частота следования импульсов, Гц)	X ₃ (ёмкость разрядных конденсаторов, мкФ)	Y (средний размер частиц, мкм)
Уровень основной	150	150	45,5	–
Коэффициент b _i	14,6	5,7	10,7	–
Интервал варьирования ξ_i	50,0	50,0	20	–
b _i · ξ_i	730	285	214	–
Шаг Δ_i	36,5	14,3	10,7	–
Шаг округленный	37	14	11	–
Опыт №1	187	164	56,5	53,2
Опыт №2	200	178	65,5	68,1
Опыт №3	200	192	65,5	71,9
Опыт №4 (max)	200	200	65,5	74,2

Заключение

В соответствии с поставленной целью, направленной на оптимизацию процесса получения частиц электрокорунда электродиспергированием отходов алюминия марки АД0Е в воде дистиллированной, установлено, что оптимальным средним размером частиц электрокорунда является 74,2 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах

200 В и частоте следования импульсов 200 Гц. Показана высокая эффективность применения технологии электродиспергирования, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение пригодных к промышленному применению новых порошковых частиц электрокорунда со сферической и эллиптической формой. Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему снижения себестоимости производства электрокорунда.

Список литературы

1. Шумячер В. М., Пушкарев И. О. Работоспособность абразивных зерен электрокорундов при микрорезании материалов // СТИН. 2011. № 6. С. 18–19.
2. Жарменов А. А., Мырзалиева С. К., Аймбетова Э. О. Структура и свойства силикатных композиционных материалов на основе электрокорунда – шлака ниобиевого производства // Стекло и керамика. 2012. № 6. С. 25–28.
3. Качан Ю. Г., Мных А. С. Алгоритм динамической оптимизации процесса производства электрокорунда нормального на базе метода терминального управления // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2008. Т. 2, № 4 (32). С. 12–18.
4. Белоглазов И. И., Фирсов А. Ю., Педро А. А. Контроль процесса плавки при получении белого электрокорунда // Электromеталлургия. 2017. № 4. С. 2–5.
5. Рябцев С. А., Полканов Е. Г. Динамика стабильности свойств керамических композиций на основе электрокорунда с увеличением их структурности // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 6. С. 25–28.
6. Яковец Ю. С. Утилизация отходов алюминия // Юный ученый. 2020. № 11 (41). С. 46–49.
7. Трибушевский Л. В., Немененок Б. М., Румянцева Г. А. Бесфлюсовая плавка отходов алюминия – путь к безотходной технологии // Metallurgy машиностроения. 2020. № 2. С. 2–4.
8. Иванков С. И., Троицкий А. В. Использование отходов производства алюминия в различных отраслях промышленности // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2020. № 3. С. 27–37.

9. Ageeva E. V., Khor'yakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // *Russian Engineering Research*. 2014. Vol. 34(11). P. 694–696.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Effect of temperature on the porosity of the additive products made of the dispersed wastes of cobalt-chromium alloys / R. A. Latypov, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019. Vol. 2019(12). P. 1300–1303.
15. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Алтухов А. Ю. Аддитивные изделия из электроэрозионного кобальтохромового порошка // *Металлург*. 2021. № 10. С. 78–81.
16. Агеев Е. В., Агеева Е. В., Алтухов А. Ю. Оценка возможности применения электроэрозионных кобальтохромовых порошков для получения изделий методом аддитивного производства // *Металлург*. 2021. № 12. С. 61–64.
17. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Исследование микротвердости порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава // *Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Московский государственный агроинженерный университет имени В. П. Горячкина"*. 2011. № 1 (46). С. 78–80.
18. Разработка и исследование твердосплавных изделий из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов / Р. А. Латыпов, Г. Р. Латыпова, Е. В. Агеев, А. А. Давыдов // *Международный научный журнал*. 2013. № 2. С. 10–112.
19. Свойства порошков из отходов твердых сплавов VK8 и T15K6, полученных методом электроэрозионного диспергирования / Р. А. Латыпов, А. Б. Коростелев, Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2010. № 7. С. 2–6.

20. 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.

21. 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.

22. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. С. Чернов, Г. С. Маслов, Е. И. Паршина // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 1 (46). С. 85–90.

23. Физико-механический подход к анализу процессов вытяжки с утонением цилиндрических изделий с прогнозированием деформационной повреждаемости материала / Г. М. Журавлев, Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, А. Н. Сергеев, Е. В. Агеева, Д. В. Малий // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 4 (67). С. 39–56.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. 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.

28. Исследование гранулометрического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава и используемых при восстановлении и упрочнении деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, В. И. Серебровский, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, Ю. П. Гнездилова // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2010. № 4. С. 76–79.

29. Латыпов Р. А., Агеев Е. В., Давыдов А. А. Восстановление и упрочнение деталей машин и инструмента с использованием порошков, полученных электроэрозионным

References

1. Shumyacher V. M., Pushkarev I. O. Rabotosposobnost' abrazivnykh zeren elektrokorundov pri mikrorezanii materialov [Efficiency of abrasive grains of electrocorundum in micro-cutting of materials]. *STIN*, 2011, no. 6, pp. 18–19.
2. Zharmenov A. A., Myrzaliev S. K., Aimbetova E. O. Struktura i svoistva silikatnykh kompozitsionnykh materialov na osnove elektrokorunda – shlaka niobievogo proizvodstva [Structure and properties of silicate composite materials based on electrocorundum - slag Niobium production]. *Steklo i keramika = Glass and Ceramics*, 2012, no. 6, pp. 25–28.
3. Kachan Yu. G., Mnykh A. S. Algoritm dinamicheskoi optimizatsii protsessa proizvodstva elektrokorunda normal'nogo na baze metoda terminal'nogo upravleniya [Algorithm of dynamic optimization of the normal electrocorundum production process based on the terminal control]. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii = East European Journal of Advanced Technologies*, 2008, vol. 2, no. 4 (32), pp. 12–18.
4. Beloglazov I. I., Firsov A. Yu., Pedro A. A. Kontrol' protsessa plavki pri poluchenii belogo elektrokorunda [Control of the melting process in obtaining white electrocorundum]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2017, no. 4, pp. 2–5.
5. Ryabtsev S. A., Polkanov E. G. Dinamika stabil'nosti svoistv keramicheskikh kompozitsii na osnove elektrokorunda s uvelicheniem ikh strukturnosti [Dynamics of stability of properties of ceramic compositions based on electrocorundum with an increase in their]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika = Refractories and technical ceramics*, 2014, no. 6, pp. 25–28.
6. Yakovets Yu. S. Utilizatsiya otkhodov alyuminiya [Utilization of aluminum waste]. *Yunyi uchenyi = Young Scientist*, 2020, no. 11 (41), pp. 46–49.
7. Tribushevsky L. V., Nemenok B. M., Rumyantseva G. A. Besflyusovaya plavka otkhodov alyuminiya – put' k bezotkhodnoi tekhnologii [Fluxless melting of aluminum waste - the way to a waste-free technology]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Mechanical Engineering*, 2020, no. 2, pp. 2–4.
8. Ivankov S. I., Troitsky A. V. Ispol'zovanie otkhodov proizvodstva alyuminiya v razlichnykh otraslyakh promyshlennosti [The use of aluminum production waste in various industries]. *Nauchnye i tekhnicheskie aspekty okhrany okruzhayushchei sredy = Scientific and Technical Aspects of Environmental Protection*, 2020, no. 3, pp. 27–37.
9. Ageeva E. V., Khor'yakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste. *Russian Engineering Research*, 2014, vol. 34(11), pp. 694–696.

10. Ageeva E. V., Khor'yakova N. M., Ageev E. V. Morphology and composition of copper electrospray powder suitable for sintering. *Russian Engineering Research*, 2015, vol. 35(1), pp. 33–35.
11. Latypov R. A., Ageeva E. V., Kruglyakov O. V., Latypova G. R. Electroerosion micro- and nanopowders for the production of hard alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 2016(6), pp. 547–549.
12. Latypov R. A., Ageev E. V., Latypova G. R., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Elemental Composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2017, vol. 2017(12), pp. 1083–1085.
13. Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Manufacture of cobalt–chromium powders by the electric discharge dispersion of wastes and their. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018(12), pp. 1177–1180.
14. Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Effect of temperature on the porosity of the additive products made of the dispersed wastes of cobalt–chromium alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, vol. 2019(12), pp. 1300–1303.
15. Ageev E. V., Ageeva E. V., Altukhov A. Yu. Additivnye izdeliya iz elektroerozionnogo kobal'tokhromovogo poroshka [Additive products from electroerosive cobalt-chromium powder]. *Metallurg = Metallurg*, 2021, no. 10, pp. 78–81.
16. Ageev E. V., Ageeva E. V., Altukhov A. Yu. Otsenka vozmozhnosti primeneniya elektroerozionnykh kobal'tokhromovykh poroshkov dlya polucheniya izdelii metodom additivnogo proizvodstva [Assessment of the possibility of using electroerosive cobalt-chromium powders to produce products by additive manufacturing]. *Metallurg = Metallurg*, 2021, no.12, pp. 61–64.
17. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Issledovanie mikrotverdosti poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergировaniem tverdogo splava [Investigation of microhardness of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy]. *Vestnik Federal'nogo gosudarstvennogo obrazovatel'nogo uchrezhdeniya vysshego professional'nogo obrazovaniya "Moskovskii gosudarstvennyi agroinzhenernyi universitet imeni V. P. Goryachkina" = Bulletin of the Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "V. P. Goryachkin Moscow State Agroengineering University"*, 2011, no. 1 (46), pp. 78–80.
18. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Davydov A. A. Razrabotka i issledovanie tverdospлавnykh izdelii iz poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergированием vol'framsoderzhashchikh otkhodov [Development and research of carbide products from powders obtained by electroerosive dispersion of tungsten-containing waste]. *Mezhdunarodnyi nauchnyi zhurnal = International Scientific Journal*, 2013, no. 2, pp. 107–112.
19. Latypov R. A., Korostelev A. B., Ageev E. V., Semenikhin B. A. Svoistva poroshkov iz otkhodov tverdyykh splavov VK8 i T15K6, poluchennykh metodom elektroerozionnogo dispergировaniya [Properties of powders from waste of hard alloys VK8 and T15K6 obtained by

the method of electroerosive dispersion]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All materials. Encyclopedic reference*, 2010, no. 7, pp. 2–6.

20. Novikov E. P., Ageeva E. V., Chumak-Zhun D. A. Izuchenie formy i morfologii poroshka, poluchennogo iz otkhodov alyuminiya metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [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.

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

22. Ageev E. V., Ageeva E. V., Chernov A. S., Maslov G. S., Parshina E. I. Opredelenie osnovnykh zakonornostei protsessa polucheniya poroshkov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya [Determination of the main regularities of the process of obtaining powders by the method of electroerosive dispersion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2013, no. 1 (46), pp. 85–90.

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

24. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozi-onnym 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.

25. Ageeva E.V., Latypov R.A., Burak P.I., Ageev E.V. Poluchenie tverdosplavnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledovanie [Obtaining carbide 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.

26. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgeno-spektral'nogo mikroanaliza tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov [Conducting X-ray spectral microanalysis of carbide electroerosion powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.

27. Ageev E. V., Gadalog V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennyye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdyykh splavov - perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotrak-tornoi 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.

28. Ageev E. V., Gadalog V. N., Serebrovsky V. I., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A., Gnezdilova Yu. P. Issledovanie granulometricheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava i ispol'zuemykh pri vosstanovlenii i uprochnenii detalei avtotraktornoi tekhniki [Investigation of the granulometric composition of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy and used in the restoration and hardening of parts of automotive equipment]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2010, no. 4, pp. 76–79.

29. Latypov R. A., Ageev E. V., Davydov A. A. Vosstanovlenie i uprochnenie detalei mashin i instrumenta s ispol'zovaniem poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem vol'framsoderzhashchikh otkhodov [Restoration and hardening of machine parts and tools using powders obtained by electroerosive dispersion of tungsten-containing waste]. *Remont. Vosstanovlenie. Modernizatsiya = Repair. Recovery. Modernization*, 2013, no. 12, pp. 23–28.

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеев Евгений Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, 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

Новиков Евгений Петрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник управления научных исследований, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация
e-mail: evgeniy-novikov-92@mail.ru

Evgeny P. Novikov, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Researcher at the Department of Scientific Research, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: evgeniy-novikov-92@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

Структура и свойства мультиферроидальных ленгмюровских пленок на основе наночастиц титаната бария и магнетита

А. П. Кузьменко¹ ✉, И. В. Локтионова¹, П. В. Абакумов¹, А. А. Булгакова¹,
А. С. Сизов¹

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

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель. Получение методом Ленгмюра – Блоджетт мультиферроидальных нанопленок из стабилизированных магнетита и титаната бария, установление наноструктурной взаимосвязи и управления их свойствами под воздействием как магнитных, так и электрических полей.

Методы. Осаждение мультиферроидальных нанопленок магнетита и титаната бария методом Ленгмюра – Блоджетт, методы зондовой микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, комбинационного рассеяния света, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, микроскопия пьезоотклика и температурная зависимость магнитосопротивления.

Результаты. Методом химической конденсации синтезирован высокодисперсный стабилизированный магнетит с размерами частиц по данным атомно-силовой микроскопии 25 нм. Получены нанопленки стабилизированного магнетита методом Ленгмюра – Блоджетт. Методом ИК-Фурье-спектроскопии и комбинационного рассеяния света подтверждена их химическая структура – наблюдались линии, соответствующие как магнетиту, так и его стабилизирующим оболочкам. По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитан период кристаллической решетки кубической сингонии магнетита 8,3566 Å. Созданы методом Ленгмюра – Блоджетт композитные слоистые структуры из высокоомогенных пленок титаната бария и магнетита. Установлен эффект монодоменизации исследуемых пленок с размерами, соответствующими суперпарамагнитному диапазону, вызванный ожидаемым ростом намагниченности насыщения в пленочной структуре магнетита по сравнению с объемным материалом. Исследована температурная зависимость магнитосопротивления. Проведенные исследования позволили подтвердить возникновение магнитоэлектрического эффекта в данных нанокompозитных структурах, возникновение которого обусловлено проявлением комплекса магнитострикционных и пьезоэлектрических свойств, характерных для составляющих фаз.

Заключение. В созданных методом Ленгмюра – Блоджетт мультиферроиках в виде композитных нанопленочных структур из стабилизированных наночастиц титаната бария/магнетита подтверждена возможность обратимого управления магнитными или электрическими полями на магнитоэлектрические и пьезоэлектрические свойства за счет сочетания как прямого, так и обратного пьезо- и магнитоэлектрических эффектов.

Ключевые слова: магнетит; титанат бария; мультиферроики; магнитоэлектрический эффект; метод Ленгмюра – Блоджетт.

Финансирование: Публикация подготовлена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213).

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

Для цитирования: Структура и свойства мультиферроидальных ленгмюровских пленок на основе наночастиц титаната бария и магнетита / А. П. Кузьменко, И. В. Локтионова, П. В. Абакумов, А. А. Булгакова, А. С. Сизов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 90–104. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-90-104>

Поступила в редакцию 30.06.2022

Подписана в печать 29.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Structure and PProperties of Multiferroic Langmuir Films Based on Barium Titanate and Magnetite Nanoparticles

Alexandr P. Kuzmenko¹ ✉, Inna V. Loktionova¹, Pavel V. Abakumov¹,
Anastasia A. Bulgakova¹, Alexandr S. Sizov¹

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

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose. Obtaining multiferroic nanofilms from stabilized magnetite and barium titanate by the Langmuir-Blodgett method, establishing the nanostructural relationship and controlling their properties under the influence of both magnetic and electric fields.

Methods. Deposition of multiferroic magnetite and barium titanate nanofilms by the Langmuir-Blodgett method, probe microscopy, FTIR spectroscopy, Raman light scattering, X-ray phase and X-ray structural analysis, piezo response microscopy and temperature dependence of magnetoresistance.

Results. A highly dispersed stabilized magnetite with a particle size of 25 nm according to atomic force microscopy data was synthesized by chemical condensation method. Stabilized magnetite nanofilms were obtained by the Langmuir-Blodgett method. Their chemical structure was confirmed by FTIR spectroscopy and Raman spectroscopy - lines corresponding to both magnetite and its stabilized shells were observed. Based on X-ray diffractometry data, the lattice period of the cubic syngony of magnetite was calculated to be 8.3566 Å. Composite layered structures made of highly homogeneous films of barium titanate and magnetite were created by the Langmuir-Blodgett method. The monodomainization effect of the investigated films with dimensions corresponding to the superparamagnetic range caused by the expected growth of saturation magnetization in the magnetite film structure as compared to the bulk material was established. The temperature dependence of magnetoresistance was investigated. The studies made it possible to confirm the occurrence of the magnetoelectric effect in these nanocomposite structures, the occurrence of which is caused by the manifestation of a complex of magnetostrictive and piezoelectric properties characteristic of the constituent phases.

Conclusion. In Langmuir-Blodgett multiferroics in the form of composite nanofilm structures of stabilized barium titanate/magnetite nanoparticles the possibility of reversible control of magnetic or electric fields on magnetostrictive and piezoelectric properties by combining both forward and reverse piezo- and magnetostrictive effects was confirmed.

Keywords: magnetite; barium titanate; multiferroics; magnetoelectric effect; Langmuir-Blodgett method.

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

Funding: The publication was prepared as part of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority 2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

For citation: Kuzmenko A. P., Loktionova I. V., Abakumov P. V., Bulgakova A. A., Sizov A. S. Structure and Properties of Multiferroic Langmuir Films Based on Barium Titanate and Magnetite Nanoparticles. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2022; 12(3): 90–104. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-90-104>

Received 30.06.2022

Accepted 29.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Тонкие сегнетоэлектрические и магнитные пленки представляют научный и практический интерес, как по отдельности, так и в контексте композитных слоистых гетероструктур с разделением пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз. В структуре мультиферроиков на основе магнетик-сегнетоэлектрик наблюдается прямой $P = P(H)$ и обратный $M = M(E)$ магнитоэлектрический (МЭ) эффекты, которые проявляются в индуцировании поляризации сегнетоэлектрической пленки в магнитном поле и намагниченности магнитной пленки в электрическом поле соответственно [1–4].

Магнитоэлектрический эффект нашел широкое применение в различных приложениях твердотельной электроники [5–9]. В пленочных мультиферроиках магнитоэлектрический отклик $\alpha_E = E/H$ на несколько порядков выше МЭ эффекта в объёмных природных образцах [10–12]. Существенное влияние

на величину МЭ эффекта оказывают качество пленок, их толщина, число пьезоэлектрических и магнитострикционных слоев. Все эти параметры могут эффективно контролироваться в методе Ленгмюра – Блоджетт, который является уникальным инструментом получения высококачественных пленок с заданной молекулярной структурой и толщиной. Соединения на основе титаната бария и магнетита, свойства которых детально изучены [13–17], перспективны при создании мультиферроидальных композитных структур, обладающих пьезоэлектрическими и магнитострикционными свойствами [7].

Задачами настоящего исследования являлись:

- характеристика пленок стабилизированного магнетита, осажденных методом Ленгмюра – Блоджетт с водной субфазы;
- исследование свойств композитных пленочных структур титанат бария – магнетит.

Материалы и методы

Методом пероксидного синтеза стабилизированы наночастицы титаната бария ($ST BaTiO_3$) в тетрагональной и кубической фазах ранее в [18]. Получен высокодисперсный стабилизированный магнетит ($ST Fe_3O_4$) методом химической конденсации, с последующей пептизацией путем добавления поверхностно-активных веществ – олеиновой кислоты с малым количеством дисперсионной среды и повторной стабилизацией полученных наночастиц олеатом натрия при температуре $80^\circ C$.

На установке KSV NIMA 2002 осадились пленки $ST BaTiO_3$ нами ранее в [18] и $ST Fe_3O_4$ (8 слоев) на платиновой подложке по следующим параметрам переноса: объем наносимого на водную поверхность $ST Fe_3O_4$ 5 мкл, скорость движения барьеров 5 мм/мин, давление переноса 20 мН/м, температура 298 К, а также композитные структуры из чередующихся $ST BaTiO_3$ и $ST Fe_3O_4$ пленок с одинаковым количеством слоев. Структурные особенности пленочного магнетита исследовались на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) типа SmartSPM 1000, AIST-NT в полуконтактном режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) методом пьезоотклика (зонд радиусом ~ 30 нм с напылением из PtTi) и магнитно-силовой (МСМ) микроскопии (зонд радиусом 60 нм с напыле-

нием из CoCr). Химическая структура пленок $ST Fe_3O_4$ была изучена методами ИК-Фурье-спектроскопии (iS50 Nicolet, спектральное разрешение 1 см^{-1}) и комбинационного рассеивания света (КРС) на установке AIST-NT OmegaScope ($\lambda = 532$ нм, $P = 50$ мВт, пространственное разрешение $0,25$ мкм, спектральное разрешение $0,8\text{ см}^{-1}$). Анализ элементного состава пленки выполнялся с помощью энергодисперсионной микрорентгеновской спектроскопии в сканирующем электронном микроскопе (FEI Nova Nano SEM). Для изучения кристаллической структуры наночастиц магнетита применялась рентгеновская дифрактометрия (ARL X'TRA) в геометрии Брега – Брентано с использованием излучения CuK_α , $\lambda = 0,154$ нм, с шагом $0,02^\circ$. Параметры кристаллической решетки наночастиц рассчитывались с помощью ПО Powder Cell.

Результаты и их обсуждение

АСМ-изображение пленки $ST Fe_3O_4$ представлено регулярной структурой (рис. 1, а). Средний диаметр стабилизированных наночастиц магнетита составил ~ 25 нм. На магнитно-силовом изображении отчетливо видны магнитные доменные структуры (рис. 1, б). Из-за малой толщины пленки магнитная структура является сильно дисперсной, что не позволило выделить период магнитных неоднородностей.

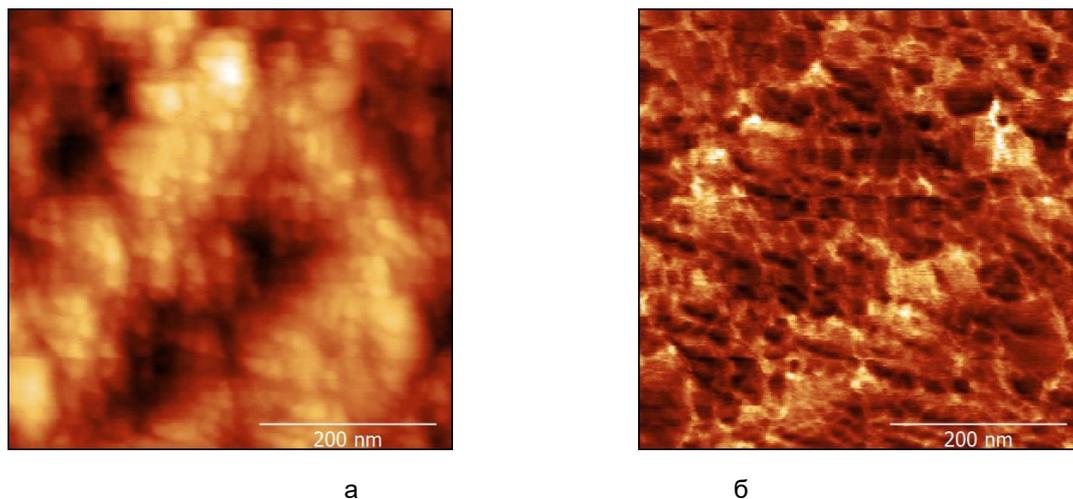


Рис. 1. Изображения пленки ST Fe₃O₄, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа: а – АСМ; б – МСМ

Fig. 1. Images of ST Fe₃O₄ film obtained with a scanning probe microscope: а – AFM; б – MSM

Данными ИК-Фурье-спектроскопии подтверждено наличие магнетита и его стабилизирующих оболочек: олеиновой

кислоты (C₁₈H₃₄O₂) и олеата натрия (NaC₁₈H₃₃O₂) (рис. 2), что в полной мере согласовывалось с данными КРС (рис. 3).

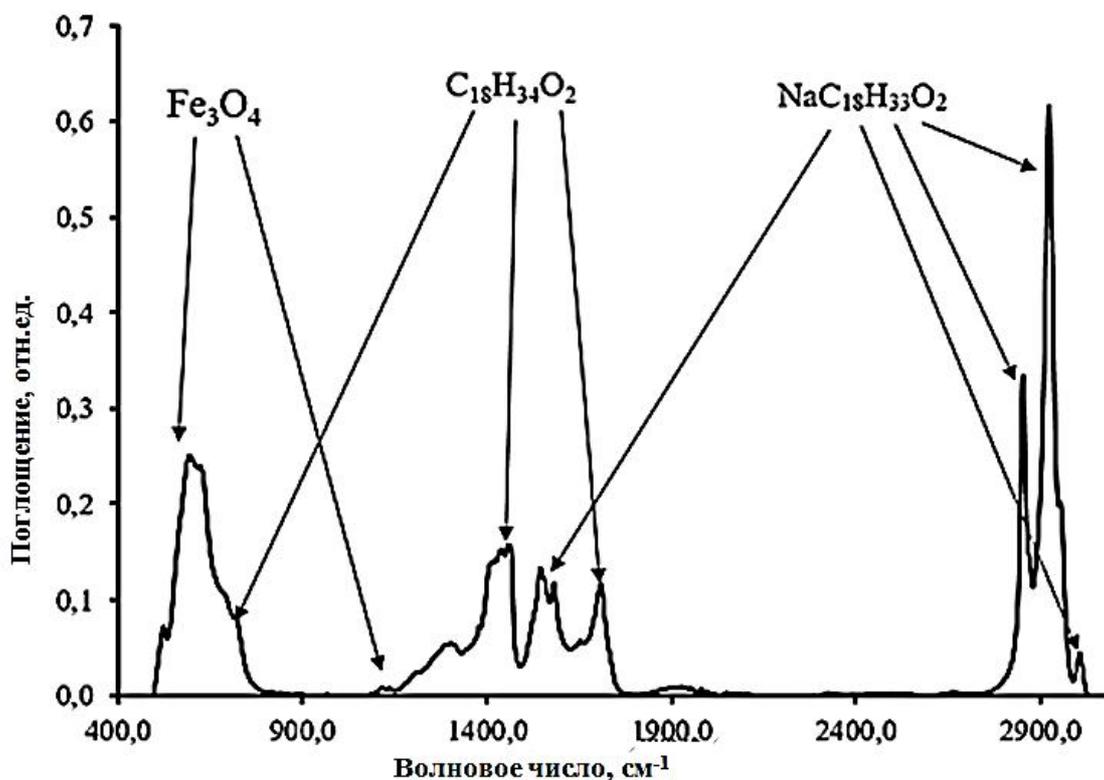
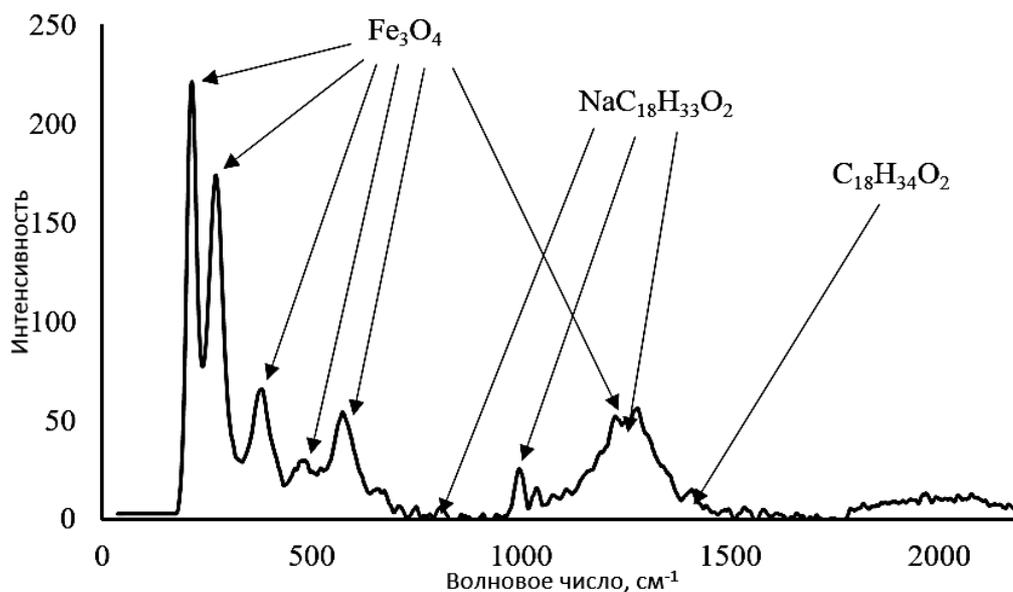


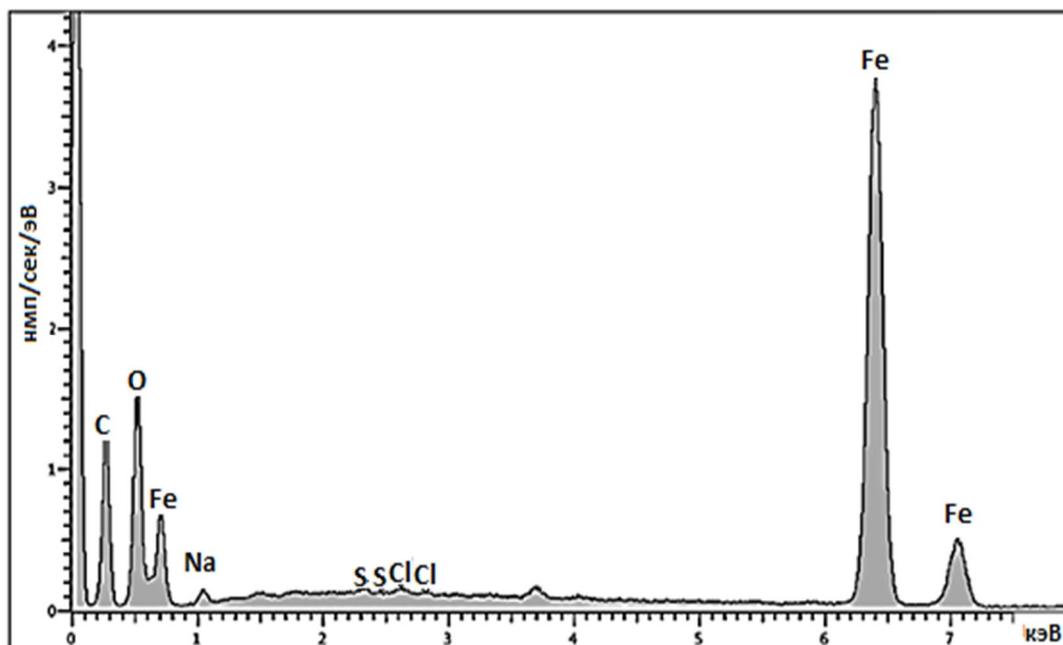
Рис. 2. ИК-Фурье-спектр пленок ST Fe₃O₄

Fig. 2. FT-IR spectr of ST Fe₃O₄ films

Рис. 3. КРС спектр пленок ST Fe₃O₄Fig. 2. Raman spectr of ST Fe₃O₄ films

Энергодисперсионный анализ выявил в пленках Fe, O, Na и C, соответствующие магнетиту, олеиновой кислоте и олеату натрия (рис. 4). Были

обнаружены в совсем малых количествах остатки прекурсоров S и Cl, используемых в реакции химической конденсации.

Рис. 4. Энергодисперсионный анализ пленки ST Fe₃O₄Fig. 4. Energy dispersive analysis of ST Fe₃O₄ film

В полученных пленках $ST Fe_3O_4$ преобладает текстурированная фаза магнетита, ориентированная по нормали к подложке, о чем свидетельствует пик (рис. 5) с характерной кристаллографической плоскостью (311). Кристаллическая структура железа и магнетита присутствуют в незначительном количестве. Отклонения 2θ для остальных рефлексов от их базовых значений также

указывает на это. Кристаллическая решетка наночастиц магнетита принадлежит кубической сингонии с периодом $8,3566 \text{ \AA}$, что отличается на $0,4\%$ от табличного значения ($8,3883 \text{ \AA}$).

На рисунке 6 представлены композитные структуры из чередующихся пленок $ST BaTiO_3$ и $ST Fe_3O_4$ с одинаковым количеством слоев.

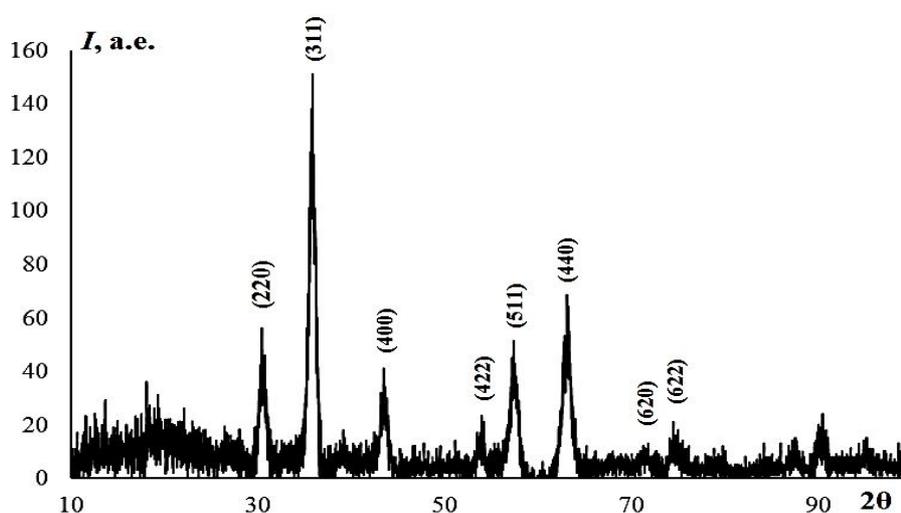


Рис. 5. Рентгенограмма наночастиц $ST Fe_3O_4$

Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of nanoparticles $ST Fe_3O_4$

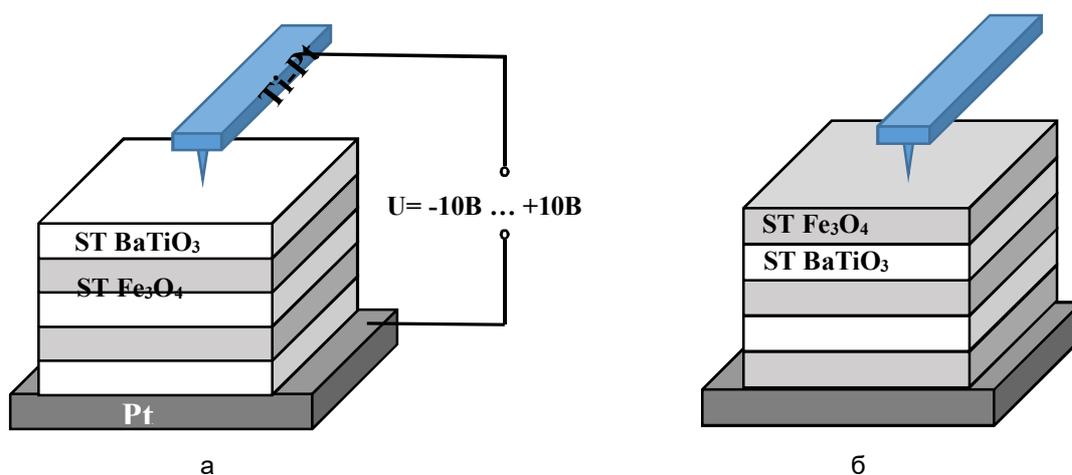


Рис. 6. Схематическая иллюстрация композитных структур мультiferроика

Fig. 6 Schematic illustration of composite multiferroic structures

Для изучения возможности управления пьезоэлектрическими свойствами полученной слоистой структуры использовалась схема, изображенная на рисунке 6, а. С помощью сканирующего зондового микроскопа измерялся пьезоотклик слоя титаната бария как в моноплёнке [19], так и в представленной гетероструктуре. Данные исследования производились во внешнем магнитном поле, которое создавалось постоянными неодимовыми магнитами. Конструкция предусматривала возможность изменения их расстояния до образца для изменения величины индукции магнитного поля. Данная геометрия эксперимента использовалась для проведения измерений в латеральном внешнем магнитном поле. Нормальное направление вектора магнитной индукции также обеспечивалось двумя неодимовыми магнитами, но без изменения расстояния, что обеспечивало постоянную величину внешнего поля. Основа кантилевера выполнена из монокристаллического кремния, а его напыление из Pt и Ti определяло электропроводность и являлось немагнитным, т. е. внешнее магнитное поле не оказывало никакого влияния на точность производимых измерений.

Тяжелая ось, намагничиваясь в наночастицах магнетита, совпадает с кристаллографической осью [001]. Однако анизотропии исследуемых свойств не обнаружено. Данное обстоятельство объясняется тем, что осаждение магнитных слоев производилось в отсутствие

внешнего магнитного поля. В результате этого кристаллографические направления стабилизированных наночастиц магнетита равновероятны и какое-либо преимущественное направление отсутствует.

Для управления магнитными свойствами с помощью внешних электрических полей применялась схема, изображенная на рисунке 6, б. Создание внешнего электрического поля выполнялось с помощью пластин плоского конденсатора. Пластины были жестко закреплены в микроскопе ($d = 10$ см), а управление напряженностью производилось изменением прикладываемого к обкладкам напряжения, варьируемого от 0 до 100 В. Напряженность внешнего электрического поля достигала 1 кВ/м. В этом случае использовался зонд с магнитным напылением (Co-Cr), которое не взаимодействует с электрическим полем и тем самым, как и в первом случае, какие-либо искажения в полученных экспериментальных данных отсутствовали.

В связи с тем, что в осажденной плёнке все кристаллографические направления равновероятны, в исходном состоянии не наблюдалось какой-либо доменной структуры, ни магнитной, ни сегнетоэлектрической. Однако такую структуру удалось создать с помощью соответствующего взаимодействия кантилевера с поверхностью гетероструктур (рис. 7).

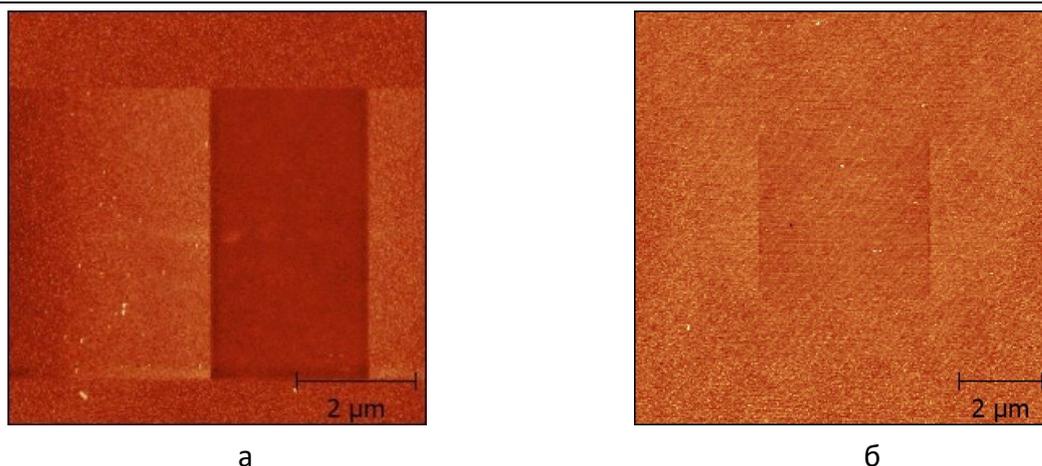


Рис. 7. Изображение индуцированной доменной структуры: а – сегнетоэлектрическая; б – магнитная
Fig. 7. Image of the induced domain structure: а - ferroelectric; б - magnetic

В обоих случаях наблюдается 180° доменная стенка. Необходимо отметить, что с увеличением толщины однородных слоев в исследуемых композитных гетероструктурах величина поляризации и намагниченности в искусственных доменах возрастает. Очевидно, что в таком случае должна наблюдаться некоторая критическая толщина, по достижении которой данный эффект достигнет своего насыщения либо начнет уменьшаться. Однако для толщин, исследуемых в данной работе, эта величина не была обнаружена.

При исследовании полученных гетероструктур по стандартной методике было изучено магнитосопротивление: $\Delta\rho/\rho = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$. Как видно из рисунка 8, величина эффекта составила около 6%. Столь невысокое $\Delta\rho/\rho$ объясняется значительным различием кристаллических решёток для $ST\ Fe_3O_4$ – $8,3566\ \text{\AA}$ и $ST\ BaTiO_3$ $3,992\ \text{\AA}$ [18]. Было обнаружено, что магнитосопротивление с увеличением температуры линейно падает.

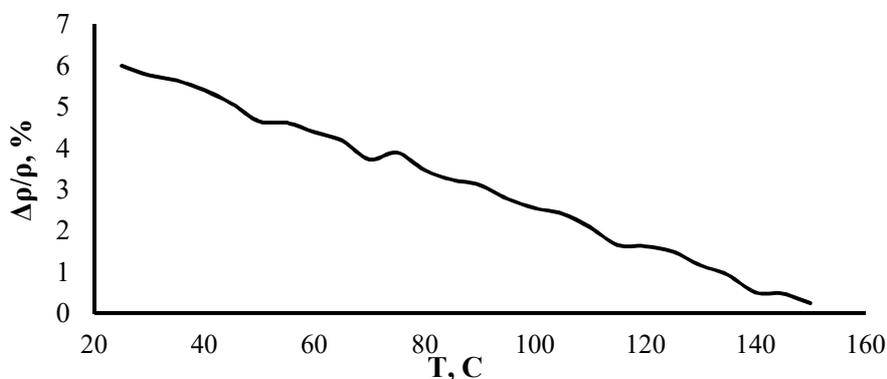


Рис. 8. Температурная зависимость магнитосопротивления

Fig. 8. Temperature dependence of magnetoresistance

На кривой магнитосопротивления отмечен четко выраженный скачок при температуре 75°C , соответствующий температуре структурного перехода для пленок BaTiO_3/ST из тетрагональной фазы в кубическую, который ранее наблюдался и был рассчитан нами для пленок различных толщин в [18]. Такие же скачки структурных переходов наблюдались и для композитных нанопленочных структур порошков $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ в [20].

Выводы

Получены методом Ленгмюра – Блоджетт однородные по структуре и составу нанопленки $\text{ST Fe}_3\text{O}_4$ с характерным размером наночастиц ~ 25 нм.

Установлена кристаллическая структура, соответствующая кубической сингонии с периодом решетки $8,3566 \text{ \AA}$, и химическая структура, подтверждающая наличие магнетита и стабилизирующих оболочек осажденных нанопленок. Получены мультиферроидальные композитные слоистые структуры на основе стабилизированных наночастиц титаната бария и магнетита. Обнаружен магнитоэлектрический эффект в данных структурах. Методом пьезоотклика записаны искусственно индуцированные магнитная и сегнетоэлектрическая структуры с 1800 доменной стенкой. Величина магнитосопротивления составила 6%, которая с увеличением температуры линейно уменьшается.

Список литературы

1. Прямой и обратный магнитоэлектрический эффект в орторомбических монокристаллах $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ / А. Л. Фрейдман, И. Н. Хороший, М. И. Колков, К. Ю. Терентьев // Физика твердого тела. 2021. Т. 63, № 12. С. 2119–2125. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51673.185>
2. The direct magnetoelectric effect in ferroelectric-ferromagnetic epitaxial heterostructures / I. Fina, N. Dix, J.-M. Rebled [et al.] // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5, no. 17. P. 8037–8044. <https://doi.org/10.1039/c3nr01011b>
3. The direct and the converse magnetoelectric effect in multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites / M. Etier, V. Shvartsman, S. Salomon [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99, no. 11. P. 3623–3631. <https://doi.org/10.1111/JACE.14362>
4. Switching of perpendicular exchange bias in $\text{Pt/Co/Pt}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ layered structure using magneto-electric effect / K. Toyoki, Y. Shiratsuchi, Atsushi Kobane [et al.] // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117, no. 17. P. 17D902. <https://doi.org/10.1063/1.4906322>
5. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, S. Cheong // *Nature*. 2004. Vol. 429. P. 392–395.

6. Kleemann, W. Multiferroic and magnetoelectric materials – Developments and perspectives / W. Kleemann, P. Borisov, V. V. Shvartsman, S. Bedanta // *The European Physical Journal Conferences*. 2012. Vol. 29. P. 00046
7. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах / А. А. Бухараев, А. К. Звездин, А. П. Пятаков, Ю. К. Фетисов // *Успехи физических наук*. 2018. Т. 188. С. 1288–1330. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.01.038273>
8. Spaldin N. A., Ramesh R. Advances in magnetoelectric multiferroics // *Nature materials*. 2019. Vol. 18, no. 3. P. 203–212.
9. Калгин А. В. Прямой магнитоэлектрический эффект в двухслойных керамических композитах на основе ферритмагнетика $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ и сегнетоэлектрика $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ // *Физика твердого тела*. 2021. Т. 63, № 7. С. 888–893.
10. Magnetoelectric effect in $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4/PZT$ thin film heterostructures / Peng Zhou, Zhigiang Zheng, Yajun Qi [et al.] // *Physics Letters A*. 2022. Vol. 426. P. 127897. <https://doi.org/10.21016/j.physleta.2021.127837>
11. Филиппов Д. А., Лалетин В. М., Galichyan T. A. Магнитоэлектрический эффект в двухслойной магнитоэлектрической структуре // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55, № 9. С. 1728–1733.
12. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в двухслойной магнитоэлектрической структуре / Д. А. Филиппов, В. М. Лалетин, Н. Н. Поддубная [и др.] // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2021. № 3-1 (105). С. 6–12. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.1053.001>
13. Material constants of barium titanate thin films / V. B. Shirokov, V. Kalinchuk, R. A. Shakhovoi, Yu. I. Yuryuk // *Physics of the solid state*. 2015. Vol. 57, no. 8. P. 1535–1540. <https://doi.org/10.1134/S106378341508.0302>
14. Budiawanti S., Soegijono B., Mudzakir I. Influence of layer number and sintering on ferroelectric behaviour of barium titanate films prepared with solgel method // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2018. Vol. 985, no. 1. P. 012034.
15. Structural and electrical properties of barium titanate ($BaTiO_3$) thin films obtained by spray pyrolysis method / S. S. Kumbhar, M. Mahadik, P. K. Chougule [et al.] // *Materials Science Poland*. 2015. Vol. 33, no. 4. P. 852–861. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0107>
16. Эволюция структурных и магнитотранспортных свойств пленок магнетита в зависимости от температуры их синтеза на поверхности $SiO_2/Si(001)$ / В. В. Балашев, В. А. Викулов, А. А. Дмитриев [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118, № 7. С. 679–685. <https://doi.org/10.7868/S0015323017050023>
17. Epitaxial Fe_3O_4 films grown on R-plane sapphire by pulsed laser deposition / I. V. Malikov, V. A. Bererin, L. Fomin, A. V. Chernykh // *Inorganic Materials*. 2020. Vol. 56, no. 2. P. 164–171. <https://doi.org/10.1134/S0020168520020120>

18. Kuzmenko A. P., Chukhaeva I. V., Abakumov P. V. Features of the formation and structure of barium titanate langmuir films // *Technical Physics*. 2019. Vol. 64, no. 8. P. 1168–1177.

19. Кузьменко А. П., Чухаева И. В., Абакумов П. В. Электрические свойства пленок Ленгмюра – Блоджетт стабилизированного титаната бария // *Научные тенденции: Вопросы точных и технических наук: сборник научных трудов по материалам XI Международной научной конференции*. СПб.: Общественная наука, 2017. С. 9–12.

20. Stain-induced magnetoelectric coupling in BaTiO₃/Fe₃O₄ core/shell nanoparticles / Y. S. Koo, K. M. Song, N. Hur, J. Y. Jung // *Applied Physics Letters*. 2009. Vol. 94. P. 032903–1 – 032903-3. <https://doi.org/10.1063/1.3073751>

References

1. Freidman A. L., Horoshii I. N., Kolkov M. I., Terentyev K. Yu. Pryanoi i obratnyi magnitoelektricheskii effekt v ortorombicheskikh monokristallakh Dy_{1-x}Ho_xMnO₃ [Direct and inverse magnetoelectric effects in orthorhombic single crystals Dy_{1-x}Ho_xMnO₃]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2021, vol. 63, no. 12, pp. 2119–2125. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.5163.185>

2. Fina I., Dix N., Rebled J.-M., eds. Direct magnetoelectric effect in ferroelectric-ferromagnetic epitaxial heterostructures. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 17, pp. 8037–8044. <https://doi.org/10.1039/c3nr01011b>

3. Ethier M., Shvartsman V., Salomon S., eds. The direct and the converse magnetoelectric effect in multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, vol. 99, no. 11, pp. 3623–3631. <https://doi.org/10.1111/JACE.14362>

4. Toyoki K., Shiratsuchi Y., Kobane Atsushi, eds. Switching of the perpendicular exchange displacement in the layered structure of Pt/Co/Pt/α-Cr₂O₃/Pt using the magnetoelectric effect. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, no. 17, pp. 17D902. <https://doi.org/10.1063/1.4906322>

5. Hur N., Park S., Sharma P., An J., Guha S., Chong S. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 2004, vol. 429, pp. 392–395.

6. Kleeman V., Borisov P., Shvartsman V. V., Bedanta S. Multiferroic and magnetoelectric materials – developments and prospects. *The European Physical Journal Conferences*, 2012, vol. 29, p. 00046.

7. Bukharaev A. A., Zvezdin A. K., Pyatakov A. P., Fetisov Yu. K. Streintronika – novoe napravlenie mikro- i nanoelektroniki i nauki o materialakh [Straintronics: a new trend in micro- and nanoelectronics and materials science]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics-Uspekhi*, 2018, vol. 188, pp. 1288–1330. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.01.038279>

8. Spaldin N. A., Ramesh R. Achievements in the field of magnetoelectric multiferroics. *Natural materials*, 2019, vol. 18, no. 3, pp. 203–212.
9. Kalgin A. V. Pryamoi magnitoelektricheskii effekt v dvukhsloinykh keramicheskikh kompozitakh na osnove ferrimagnetika $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ i segnetoelektrika $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ [Direct magnetoelectric effect in bilayered ceramic composites based on $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ ferrimagnet and $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ ferroelectric]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2021, vol. 63, no. 7, pp. 888–893.
10. Peng Zhou, Zhigiang Zheng, Yajun Qi, eds. Magnetoelectric effect $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4/PZT$ in thinfilm heterostructures. *Physics Letters A.*, 2022, vol. 426, p. 127897. <https://doi.org/10.21016/j.phusleta.2021.127897>
11. Filippov D. A., Laletin V. M., Galichyan T. A. Magnitoelektricheskii effekt v dvukhsloinoi magnitostriksionno-p'ezoelektricheskoi strukture [Magnetoelectric effect in a magnetostrictive-piezoelectric bilayer structure]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 9, pp. 1728–1733.
12. Filippov D. A., Laletin V. M., Poddubnaya N. N. Nizkochastotnyi magnitoelektricheskii effekt v dvukhsloinoi magnitostriksionno-p'ezoelektricheskoi strukture [Low-frequency magnetoelectric effect in a two-layer magnetostrictive piezoelectric structure]. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal = International Scientific Research Journal*, 2021, no. 3-1 (105), pp. 6-12. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.1053.001>
13. Shirokov V. B., Kalinchuk V., Shakhovoy R. A., Yuryuk Yu. I. Material constants of barium titanate thin films. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 8, pp. 1535–1540. <https://doi.org/10.1134/S106378341508.0302>
14. Budiavanti S., Soejijono B., Mudzakir I. Influence of layer number and sintering on ferroelectric behaviour of barium titanate films prepared with sol-gel method. *Physical Journal: A series of conferences. IOP Publishing*, 2018, vol. 985, no. 1, p. 012034.
15. Kumbhar S. S., Mahadik M., Chugule P. K., eds. Structural and electrical properties of barium titanate ($BaTiO_3$) thin films obtained by spray pyrolysis method. *Materials Science-Poland*, 2015, vol. 33, no. 4, pp. 852–861. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0107>
16. Balashev V. V., Vikulov V. A., Dmitrov A. A., eds. Evolyutsiya strukturnykh i magnetotransportnykh svoystv plenok magnetita v zavisimosti ot temperatury ikh sinteza na poverkhnosti $SiO_2/Si(001)$ [Evolution and structural magnetotransport properties of magnetite films depending on the temperature of their synthesis on the surface of $SiO_2/Si(001)$]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallurgy*, 2017, vol. 118, no. 7, pp. 679–685. <https://doi.org/10.7868/S0015323017050023>
17. Malikov I. V., Bererin V. A., Fomin L., Chernykh A. V. Epitaxial Fe_3O_4 films grown on R-plane sapphire by pulsed laser deposition. *Inorganic materials*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 164–171. <https://doi.org/10.1134/S0020168520020120>

18. Kuzmenko A. P., Chukhaeva I. V., Abakumov P. V. Features of the formation and Structure of Barium Titanate Langmuir Films [Features of the formation and structure of Barium titanate langmuir films]. *Technical Physics = Technical physics*, 2019, vol. 64, no. 8, pp. 1168–1177.

19. Kuzmenko A. P., Chukhaeva I. V., Abakumov P. V. [Electrical properties of Langmuir – Blodgett films of stabilized barium titanate]. *Nauchnye tendentsii: Voprosy tochnykh i tekhnicheskikh nauk. Sbornik nauchnykh trudov po materialam XI Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Scientific trends: Issues of exact and technical sciences. Collection of scientific papers based on the materials of the XI International Scientific Conference]. St. Petersburg, Obshchestvennaya nauka Publ., 2017, pp. 9–12. (In Russ.)

20. Koo Yu. S., K. M. Song, Hur N., Jung J. Y. Stain-induced magnetoelectric coupling in BaTiO₃/Fe₃O₄ core/shell nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, pp. 032903-1 – 032903-3. <https://doi.org/10.1063/1.3073751>

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

Inna V. Loktionova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

Абакумов Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: abakumovpavel18@gmail.com

Pavel V. Abakumov, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: abakumovpavel18@gmail.com

Булгакова Анастасия Александровна, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: bulgakova.0@mail.ru

Anastasia A. Bulgakova, Student of Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: bulgakova.0@mail.ru

Сизов Александр Семёнович, доктор физико-математических наук, профессор, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: sizov@mail.ru

Alexander S. Sizov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: sizov@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-105-117>

Состав и физико-механические свойства термореактивных стеклопластиков

А. В. Кузько¹ ✉, А. Е. Кузько¹, А. П. Кузьменко¹
Н. Е. Корниенко¹, Е. А. Новиков¹, М. О. Зубарева¹

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

✉ e-mail: avkuzko@mail.ru

Резюме

Цель. Разработка методики анализа состава сырья стеклопластика с помощью наноаналитического оборудования, исследование его компонент и их сопоставление с физико-механическими свойствами готовых (полимеризованных) изделий для прогнозирования качества продукции. Определение атомного и частично молекулярного состава образцов. Установление процентного соотношения полимерной матрицы и наполнителей. Определение среднего диаметра и длины фибры стекловолокна в различных образцах.

Методы. Измерение среднего диаметра стекловолокна в различных образцах производилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL 6610LV Регионального центра нанотехнологий ЮЗГУ. Атомный состав премиксов определен на ЭДС-приставке Oxford для электронного микроскопа. Для изучения молекулярного состава был выбран ИК-Фурье-спектрометр. Процентное соотношение полимерной матрицы и наполнителей установлено с помощью термогравиметрического анализа. Измерение средней длины фибры стекловолокна проводилось посредством обработки изображений в программной среде Gwyddion.

Результаты. С помощью наноаналитического оборудования получены параметры композитных материалов ВМС: состав и процентное содержание полимерной матрицы, а также ее наполнителей, форма и размеры наполнителей, исследовано влияние отношения длины к диаметру фибры армирующего волокна на прочность на изгиб пластмассового изделия.

Заключение. Создана методика определения состава премикса стеклопластика, определено влияние процентного соотношения компонент, размера и формы наполнителей на прочностные свойства для проверки качества входного сырья и прогнозирования свойств изделий из него.

Ключевые слова: полимерный композит; термореактивный материал; стеклопластик; премикс; связующее; армирующее волокно.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 2020 № 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: Состав и физико-механические свойства термореактивных стеклопластиков / А. В. Кузько, А. Е. Кузько, А. П. Кузьменко, Н. Е. Корниенко, Е. А. Новиков, М. О. Зубарева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 105–117. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-105-117>

Поступила в редакцию 28.06.2022

Подписана в печать 17.08.2022

Опубликована 28.09.2022

© Кузько А. В., Кузько А. Е., Кузьменко А. П., Корниенко Н. Е., Новиков Е. А., Зубарева М. О., 2022

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2022; 12(3): 105–117

Composition and Physico-Mechanical Properties of Thermosetting Fiberglass

Anna V. Kuzko¹ ✉, Andrey E. Kuzko¹, Alexander P. Kuzmenko¹,
Nikita E. Kornienko¹, Evgeny A. Novikov¹, Maria O. Zubareva¹

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

✉ e-mail: pribylovaleksandr99@mail.ru

Abstract

The purpose of the work. Development of a method for analyzing the composition of fiberglass raw materials using nanoanalytical equipment, studying its components and comparing them with the physical and mechanical properties of finished (polymerized) products to predict product quality. Determination of the atomic and partially molecular composition of samples. Establishment of the percentage ratio of the polymer matrix and fillers. Determination of the average diameter and length of a fiberglass fiber in various samples. Comparison of the physical and mechanical properties of prototypes and the data obtained on their composition.

Methods. Measurement of the average diameter of glass fiber in various samples was carried out using a JEOL 6610LV scanning electron microscope of the Regional Nanotechnology Center of SWSU. The atomic composition of the pre-mixes was determined on an Oxford EMF attachment for an electron microscope. An IR Fourier spectrometer was chosen to study the molecular composition. The percentage ratio of the polymer matrix and fillers was determined using thermogravimetric analysis. The measurement of the average length of a fiberglass fiber was carried out by means of image processing in the Gwyddion software environment.

Results. With the help of nanoanalytical equipment, the parameters of IUD composite materials were obtained: the composition and percentage of the polymer matrix, as well as its fillers, the shape and size of the fillers, and the effect of the length-to-diameter ratio of a reinforcing fiber fiber on the bending strength of a plastic product was studied.

Conclusion. A method for determining the composition of the fiberglass premix has been created, the influence of the percentage ratio of the components, the size and shape of fillers on the strength properties has been determined to check the quality of the input raw material and predict the properties of products from it.

Keywords: polymer composite; thermosetting material; fiberglass; premix; binder; reinforcing fiber.

Funding: The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (g/z 2020 No. 0851-2020-0035) and within the framework of the strategic academic leadership program "Priority-2030" (Agreement No. 075-15-2021-1213).

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

For citation: Kuzko A. V., Kuzko A. E., Kuzmenko A. P., Kornienko N. E., Novikov E. A., Zubareva M. O. Composition and Physico-Mechanical Properties of Thermosetting Fiberglass. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 105–117. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-105-117>

Received 28.06.2022

Accepted 17.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочностным, диэлектрическим и термостойким

свойствам традиционные [1–3]. К числу наиболее перспективных относятся полимерные композиционные материалы, в частности стеклопластики, которые во всем мире известны под названием Bulk

Molding Compound (ВМС), использующиеся благодаря хорошим механическим и электроизоляционным свойствам в качестве корпусов изделий электротехнической промышленности, автомобилестроении [4, 5] и ракетостроении [6]. Каждый подобный материал состоит из множества различных компонент, которые в разной степени влияют на свойства изделий, изготовленных из него [7–10]. Исследование состава и характеристик данных полимерных композитов является актуальной задачей. Понимание того, какие вещества и в каком соотношении используются при производстве пресс-материалов, позволит производителям разрабатывать собственные рецептуры премиксов, которые будут обладать улучшенными свойствами [11–13]. Современное аналитическое оборудование, такое как инфракрасный Фурье-спектрометр, сканирующий электронный микроскоп, позволяет проводить исследования и анализ различных

композитных материалов. Подобные исследования позволят получать изделия и новые пресс-материалы самого разного назначения, удовлетворяющие всё более возрастающим требованиям новой техники в различных отраслях промышленности [14–16].

Материалы и методы

Для проведения исследования были выбраны два премикса со схожими механическими свойствами отечественного и импортного производства: Formix ВМС (Гусь-Хрустальный, Россия) и Tetratur F4206 (Германия). *Дополнительно параллельно выполнялся анализ импортного образца Tetratur F4308 (Германия), изделия из которого обладают улучшенными характеристиками (прочность на изгиб, прочность при ударе и огнестойкость).* В таблице 1 приведены наиболее важные физико-механические свойства из сопроводительной технической документации отобранных премиксов.

Таблица 1. Свойства отобранных премиксов стеклопластиков

Table 1. Properties of selected fiberglass premixes

Физические свойства	Наименование материала ВМС		
	Formix ВМС	Tetratur F4206	Tetratur F4308
Плотность, г/см ³	1,95	1,8...1,9	1,6–1,8
Теплостойкость, °С	200	> 220	> 240
Прочность на изгиб, МПа	80...90	120...130	150...170
Модуль упругости при изгибе, ГПа	100	120	120...125
Прочность при ударе, кДж/м ²	15	20	30
Огнестойкость, категория	НВ/2.5	V0/2.5	V0/3.2
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
Удельное поверхностное сопротивление, Ом	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³

Из таблицы 1 видно, что образцы имеют схожие значения плотности, объемного и поверхностного сопротивлений, но различаются механическими характеристиками: прочностью на изгиб и прочностью при ударе. Отобранные премиксы стеклопластика (международное название Bulk Molding Compound) состоят из полимерной матрицы (ненасыщенные полиэфирные смолы), армирующей фибры стекловолокна и порошковых наполнителей. Исследования проведены по следующим этапам: инфракрасная спектроскопия (ИК) премиксов для определения их молекулярного состава (Nicolet iS50, спектральное разрешение $0,125 \text{ см}^{-1}$) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, JEOL 6610LV, 3 нм) для измерений диаметра стекловолокон трех указанных образцов. Проведение энергодисперсионного анализа (ЭДА) для определения атомного состава порошкового наполнителя с помощью детектора микрорентгеноспектрального анализа (X-Max Silicon Drift Detector фирмы Oxford Instruments, 0,1% по элементам, начиная с углерода), встроенного в СЭМ (премикс ВМС – это диэлетрик, который заряжается при бомбардировке электронами, поэтому при пробоподготовке его поверхность покрывалась магнетронной нанопленкой из Pt, что наряду с использованием крепления углеродным скот-

чем на алюминиевом держателе обеспечивало как отвод заряда, так и снижение нагрева за счет джоулевых токов), анализ (ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87)) изменений массового содержания органической матрицы по измерениям потерь веса при нагревании (муфельная печь, керамический тигль, $T = 800^\circ\text{C}$, по 30 минут), измерения длины фибры с помощью обработки изображений в программной среде Gwyddion.

Результаты и их обсуждение

Основным вопросом, решаемым в данном исследовании, является объяснение различия в прочности на изгиб, исходя из состава премиксов и размеров армирующих наполнителей, ответ на который дают приведенные ниже результаты.

Результаты исследования с помощью ИК-спектроскопии представлены на рисунке 1.

Три пика валентных колебаний функциональных групп, наблюдаемых во всех трех образцах при волновых числах 1742 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1160 см^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1030 см^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$ характерны для алифатических эфиров [17; 18].

Наличие в образцах спиртов (в частности, фенолов) соответствуют пики при 1241 см^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$, 3400 см^{-1} $\nu(-\text{OH})$ валентных колебаний и 1300 см^{-1} , 650 см^{-1} $(-\text{OH})$ деформационных колебаний [19].

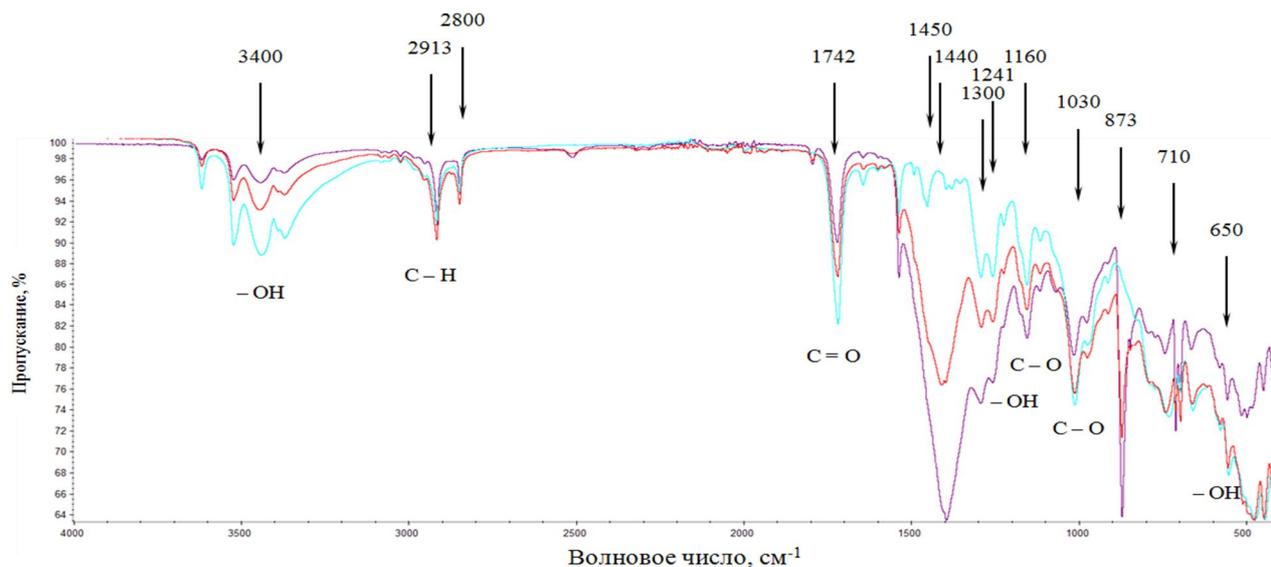


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов

Fig. 1. FTIR-spectra of the studied samples

Результаты измерений показывают, в спектрах образцов Formix BMC и Tetradur F4206 присутствуют пики поглощения, соответствующие волновым числам 1440 см^{-1} , 873 см^{-1} , 710 см^{-1} , что можно интерпретировать как наличие в этих образцах карбонатной функциональной группы CO_3 [20], причем пики

Formix BMC имеют большую интенсивность, что позволяет выдвинуть предположение, что в этом образце больше, чем в других, содержится порошкового наполнителя – мела.

Результаты энергодисперсионного анализа для определения атомного состава образцов для наглядности сравнения сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты ЭДС-анализа

Table 2. Results of EMF analysis

Элемент	Образец			Название эталона
	Formix BMC	Tetradur F4206	Tetradur F4308	
	вес. %			
C	38,33	43,69	40,51	C Vit
O	39,62	36,72	40,08	SiO ₂
Mg	0,35	0,29	0,22	MgO
Al	3,03	4,70	12,89	Al ₂ O ₃
Si	2,88	3,85	2,59	SiO ₂
S	0,31	0,35	0,46	FeS ₂
Ca	14,32	9,38	2,06	Wollastonite
Zn	1,16	1,01	1,20	Zn

По данным ИК-Фурье-спектрокопии образцы Tetradur F4206 и Formix ВМС являются практически идентичными. Однако ЭДС-анализ показал, что в образце Formix ВМС повышенное процентное содержание Са, что свидетельствует, что в нем больше порошка мела, чем в других образцах. Содержание Mg говорит о присутствии разнообразных добавок на основе магния (например, $Mg(OH)_2$, которая способствует адгезии связующего на волокне). Из таблицы 2 видно, что алюминий выявлен во всех образцах, что указывает на наличие антипирена ($Al(OH)_3$), но в образце Tetradur F4308 содержание Al повышенное, а Са – пониженное, что свидетельствует, что в качестве порошкового наполнителя используется не кальцит, а, предположительно, оксид алюминия Al_2O_3 , улучшающий физико-механические характеристики премикса. Элемент Zn указывает на наличие во всех образцах соединений цинка (например, ZnO , использующийся в качестве катализатора). Анализ снимков распределения элементов (рис. 2–4) на поверхностях пресс-материалов говорит о его равномерности, что положительно влияет на качество продукции.

Результаты изменений массового содержания органической матрицы по измерениям потерь веса

При подсчете массы, которая была потеряна в процессе сжигания, содержание неорганической части составило:

- 1) для образца Formix ВМС – 69,9%, после повторного сжигания – 69,7%;
- 2) для образца Tetradur F4206 – 61,4%, после повторного сжигания – 60,9%
- 3) для образца Tetradur F4308 – 62,1%, после повторного сжигания – 61,8%

По результатам сжигания можно сказать, что образец Formix ВМС имеет наибольшую степень наполнения и, соответственно, наименьшее процентное содержание полимерной матрицы.

Исследования геометрических параметров армирующего наполнителя (диаметра и длины) осуществлялись по результатам анализа изображений поверхности образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе с отмеченными диаметрами армирующих волокон (рис. 2–4). Были определены средние диаметры фибры для каждого образца: для образца Formix ВМС – 18 мкм, Tetradur F4206 – 15 мкм, Tetradur F4308 – 20 мкм соответственно.

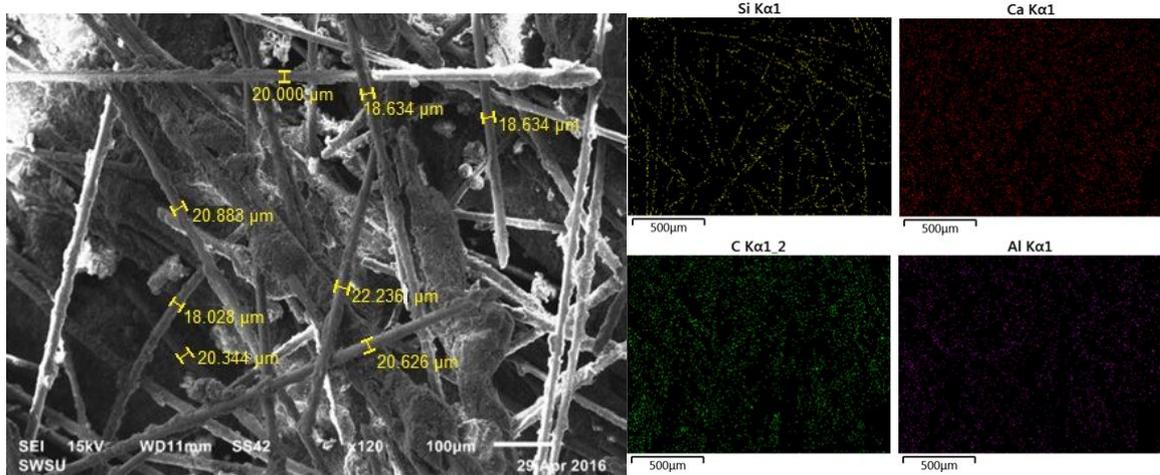


Рис. 2. Электронное изображение поверхности премикса Formix BMC

Fig. 2. Electronic image of the surface of the Formix BMC premix

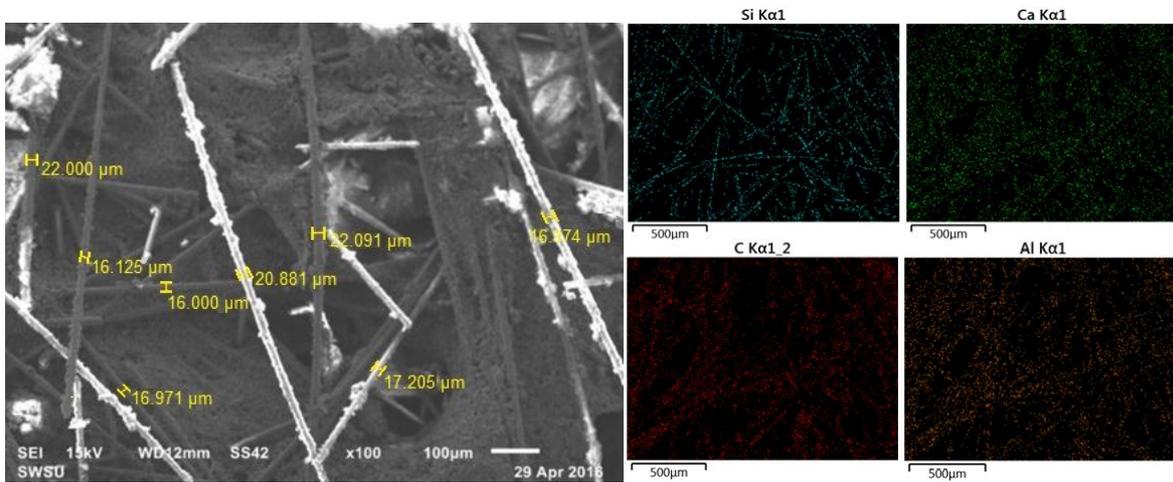


Рис. 3. Электронное изображение поверхности премикса Tetratur F4206

Fig. 3. Electronic image of the surface of the Tetratur F4206 premix

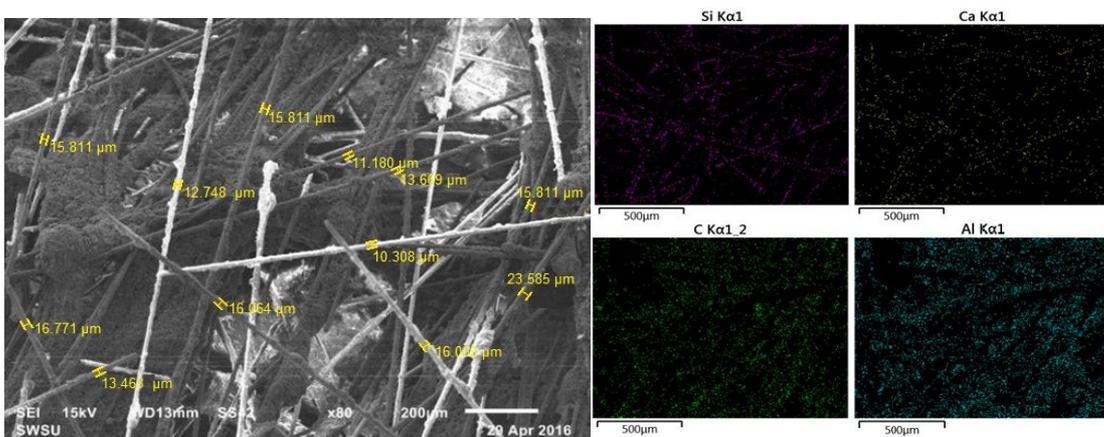


Рис. 4. Электронное изображение поверхности премикса Tetratur F4308

Fig. 4. Electronic image of the surface of the Tetratur F4308 premix

Образцы после изменений массового содержания органической матрицы по измерениям потерь веса и испарения органического связующего представляли собой смесь из дисперсных наполнителей и армирующей фибры. Методом визуального контроля были отделены стекловолоконные элементы фибры от оставшихся неорганических дисперсных компонентов. Для повышения контраста цифровых изображений измеряемые элементы были выложены на листе черной бумаги. Полученные таким образом цифровые изображения обрабатывались с помощью программного пакета Gwyddion. Среднестатистические размеры для каждого из образцов составили: Formix BMC – 1,5; Tetratur F4206 – 2,0; Tetratur F4308 – 5,4 мм.

Полученные данные по размерам фибры для наглядности сведены в таблицу 3, где также представлены расчетные значения аспектных отношений l/d (отношение длины к диаметру волокна). Здесь же приведены значений прочности на изгиб согласно паспортным данным каждого из образцов. Следует отметить явную зависимость прочности на изгиб от l/d . Можно заключить, что прочность стеклопластиков линейно росла с увеличением l/d , что согласовывалось с общими закономерностями, характерными для двумерных наноструктур 2D, что широко известно на примере углеродных нанотрубок с величиной l/d более 103.

Таблица 3. Сравнение размеров фибры и прочности стеклопластика

Table 3. Comparison of fiber sizes and strength of fiberglass

Образец	Средний диаметр волокна d , мкм	Средняя длина волокна l , мм	Отношение l/d	Прочность на изгиб по тех. документации, МПа
Formix BMC	18	1,5	83	80...90
Tetratur F4206	15	2,0	133	120...130
Tetratur F4308	20	5,4	270	150...170

Два образца Formix BMC и Tetratur F4206 схожи по составу, содержат одинаковое связующее, армирующий и дисперсный наполнители. Однако результаты ИК-спектроскопии и изменений массового содержания органической

матрицы по измерениям потерь веса показали, что образец Tetratur F4206 имел большее процентное содержание полимерной матрицы. Он также содержал меньший процент дисперсного наполнителя (кальцита CaCO_3), что подтверждено как результатами ИК-спектро-

скопии, так и данными ЭДА. В Tetradur F4206 по СЭМ-изображениям для армирующих волокон было отмечено существенное увеличение l/d . Это послужило основанием для объяснения повышенной прочности на изгиб для образца Tetradur F4206.

Выводы

Разработанная методика, комбинирующая различные наноаналитические

методы, которые дополняют друг друга, позволяет определять состав входного сырья для стеклопластика, содержащего органические и неорганические компоненты, может быть использована в практическом производстве стеклопластиков в качестве доступного и эффективного инструмента проверки их физико-механических свойств, включая разработки новых премиксов пластмасс с оптимизированными свойствами.

Список литературы

1. Rosato D. V. *Plastics engineered product design*. Oxford; New York: Elsevier Advanced Technology, 2003. 598 p.
2. Strong A. B. *Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications*. Second ed. Dearborn, Michigan, Society of Manufacturing Engineers, 2008. 620 p.
3. Баженов С. Л. *Механика и технология композиционных материалов*. М.: Интеллект, 2014. 328 с.
4. Gombos Z. J., McCutcheon P., Savage L. Thermo-mechanical behaviour of composite moulding compounds at elevated temperatures // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 173. P. 106921.
5. Physical properties of novel kenaf short fiber reinforced bulk molding compounds (BMC) for compression moulding / S. Sreenivasan, S. Sulaiman, M. K. A. M. Ariffin, B. T. H. T. Baharudin, K. Abdan // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5, no. 1. P. 1226–1232.
6. Faudree M. C., Nishi Y., Salvia M. Increasing impact strength of a short glass fiber compression molded BMC by shortening fibers without change in equipment // *Materials*. 2022. Vol. 15(3). P. 1145.
7. A nanostructured ablative bulk molding compound: Development and characterization / M. Natali, M. Monti, J. M. Kenny, L. Torre // *Composites: Part A*. 2011. Vol. 42. P. 1197–1204/
8. Lee T., Jeong K., Kim D. Development of a lightweight BMC material using fly ash // *Advanced Composite Materials*. 2016. Vol. 26(1). P. 1–10.
9. A direct process to reuse dry fiber production waste for recycled carbon fiber bulk molding compounds / O. Saburow, J. Huether, R. Maertens, A. Trauth, Y. Kechaou, F. Henning, K. A. Weidenmann // *Procedia CIRP*. 2017. Vol. 66. P. 265–270.

10. Faudree M. C., Nishi Y., Gruskiewicz M. A novel “fiber-spacing” model of tensile modulus enhancement by shortening fibers to sub-millimeter in an injection-molded glass fiber reinforced polymer bulk molding compound (GFRP-BMC) // *Materials Transactions*. 2014. Vol. 55, no. 8. P. 1292–1298.
11. Comparison of filler-dependent mechanical properties of jute fiber reinforced sheet and bulk molding compound / M. I. Lautenschlägera, L. Mayerb, J. Gebauera, K. A. Weidenmannab, F. Henninga, P. Elsnerab // *Composite Structures*. 2018. Vol. 203. P. 960–967.
12. Effects of defects in hybrid sheet moulding compound-Evaluation of defects and the impact on mechanical properties / M. Schäferling, B. Häfner, G. Lanza, A. Trauth, K. Weidenmann, M. Thompson // *Materials Science & Engineering Technology*. 2019. Vol. 50, no. 11. P. 1317–1325.
13. Trauth A., Weidenmann K. A. Continuous-discontinuous sheet moulding compounds—effect of hybridisation on mechanical material properties // *Composite Structures*. 2018. Vol. 202. P. 1087–1098.
14. Microstructural analysis and multi-response optimization of mechanical properties of bulk molding compound / P. Rajaei, F. A. Ghasemi, M. Fasihi, N. Amini // *Polymer Composites*. 2022. Vol. 43, no. 1. P. 593–607.
15. Effect of graphite sizes and carbon nanotubes content on flowability of bulk-molding compound and formability of the composite bipolar plate for fuel cell / M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, M.-Y. Yen, A. Su, I.-T. Wu, M.-H. Hsiao, S.-Jen. Lee, C.-C. Teng, C.-C. M. Ma // *Journal of Power Sources*. 2010. Vol. 195, no. 17. P. 5645–5650.
16. Experimental analysis and optimization of mechanical and physical properties of light-weight bulk molding compound by design of experiment / P. Rajaei, F. A. Ghasemi, M. Fasihi, M. Saberian // *Journal of Macromolecular Science Part B Physics*. 2021. Vol. 60, no. 4. P. 237–256.
17. Spectrometric identification of organic compounds / R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, D. L. Bryce. New York: Wiley, 2014. 550 p.
18. Günzler H., Gremlich H.-U. IR Spectroscopy: an introduction. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 374 p.
19. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013. 696 с.
20. Near-infrared spectroscopy. Principles, instruments, applications / H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H. M. Heise. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 348 p.

References

1. Rosato D. V. *Plastics engineered product design*. Oxford, New York, Elsevier Advanced Technology, 2003. 598 p.

2. Strong A. B. *Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications*. Second ed. Dearborn, Michigan, Society of Manufacturing Engineers, 2008. 620 p.
3. Bazhenov S. L. *Mekhanika i tekhnologiya kompozitsionnykh materialov* [Mechanics and technology of composite materials]. Moscow, Intellect Publ., 2014. 328 p.
4. Gombos Z. J., McCutcheon P., Savage L. Thermo-mechanical behaviour of composite moulding compounds at elevated temperatures. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 173, pp. 106921.
5. Sreenivasan S., Sulaiman S., Ariffin M. K. A. M., Baharudin B.T. H. T., Abdan K. Physical properties of novel kenaf short fiber reinforced bulk molding compounds (BMC) for compression moulding. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 1226–1232.
6. Faudree M. C., Nishi Y., Salvia M. Increasing impact strength of a short glass fiber compression molded BMC by shortening fibers without change in equipment. *Materials*, 2022, vol. 15(3), p. 1145.
7. Natali M., Monti M., Kenny J. M., Torre L. A nanostructured ablative bulk molding compound: Development and characterization. *Composites: Part A*, 2011, vol. 42, pp. 1197–1204
8. Lee T., Jeong K., Kim D. Development of a lightweight BMC material using fly. *Advanced Composite Materials*, 2016, vol. 26(1), pp. 1–10.
9. Saburow O., Huether J., Maertens R., Trauth A., Kechaou Y., Henning F., Weidenmann K. A. A direct process to reuse dry fiber production waste for recycled carbon fiber bulk molding compounds. *Procedia CIRP*, 2017, vol. 66, pp. 265–270.
10. Faudree M., Nishi C. Y., Gruskiewicz M. A novel “fiber-spacing” model of tensile modulus enhancement by shortening fibers to sub-millimeter in an injection-molded glass fiber reinforced polymer bulk molding compound (GFRP-BMC). *Materials Transactions*, 2014, vol. 55, no. 8, pp. 1292–1298.
11. Lautenschlägera M. I., Mayerb L., Gebauera J., Weidenmannab K. A., Henninga F., Elsnerab P. Comparison of filler-dependent mechanical properties of jute fiber reinforced sheet and bulk molding compound. *Composite Structures*, 2018, vol. 203, pp. 960–967.
12. Schäferling M., Häfner B., Lanza G., Trauth A., Weidenmann K., Thompson M. Effects of defects in hybrid sheet moulding compound—Evaluation of defects and the impact on mechanical properties. *Materials Science & Engineering Technology*, 2019, vol. 50, no. 11, pp. 1317–1325.
13. Trauth A., Weidenmann K. A. Continuous-discontinuous sheet moulding compounds—effect of hybridisation on mechanical material properties. *Composite Structures*, 2018, vol. 202, pp. 1087–1098.

14. Rajae P., Ghasemi F. A., Fasihi M., Amini N. Microstructural analysis and multi-response optimization of mechanical properties of bulk molding compound. *Polymer Composites*, vol. 43. no. 1, 2022, pp. 593–607.
15. Hsiao M.-C., Liao S.-H., Yen M.-Y., Su A., Wu I.-T., Hsiao M.-H., Lee S.-Jen., Teng C.-C., Ma C.-C. M. Effect of graphite sizes and carbon nanotubes content on flowability of bulk-molding compound and formability of the composite bipolar plate for fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 17, pp. 5645–5650.
16. Rajae P., Ghasemi F. A., Fasihi M., Saberian M. Experimental analysis and optimization of mechanical and physical properties of light-weight bulk molding compound by design of experiment. *Journal of Macromolecular Science Part B Physics*, 2021, vol. 60, no. 4, pp. 237–256.
17. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Bryce D. L. Spectrometric identification of organic compounds. New York, Wiley Publ., 2014. 550 p.
18. Günzler H., Gremlich H.-U. IR Spectroscopy: An Introduction. Weinheim, Wiley-VCH Publ., 2002. 374 p.
19. Kuptsov A. H., Zhizhin G. N. Fur'e-KR i Fur'e-IK spektry polimerov [Fourier-Raman and Fourier-IR spectra of polymers]. Moscow, Technosphere Publ., 2013. 696 p.
20. Siesler H. W., Ozaki Y., Kawata S., Heise H. M. Near-infrared spectroscopy. Principles, instruments, applications. Weinheim, Wiley-VCH Publ., 2002. 348 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кузько Анна Витальевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: avkuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9966-9625

Anna V. Kuzko, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: avkuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9966-9625

Кузько Андрей Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9698-6123

Andrey E. Kuzko, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9698-6123

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

Корниенко Никита Евгеньевич, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kalter_94@mail.ru

Nikita E. Kornienko, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kalter_94@mail.ru

Новиков Евгений Александрович, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: novikov.2403@mail.ru

Evgeny A. Novikov, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: novikov.2403@mail.ru

Зубарева Мария Олеговна, студент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: mari.zubareva13@mail.ru

Maria O. Zubareva, Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: mari.zubareva13@mail.ru

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-118-129>



Формирование дислокационной структуры зоны аккомодации в системе двух механических двойников в титане

М. В. Мишунин¹ ✉, Т. Б. Никуличева¹, В. С. Захвалинский¹, И. С. Никулин¹

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет
ул. Победы 85, г. Белгород 308015, Российская Федерация

✉ e-mail: maks_mish@mail.ru

Резюме

Цель. Экспериментальное исследование и математическое моделирование процессов формирования структуры в аккомодационной зоне системы клиновидных двойников в технически чистом титане.

Методы. Применялись методы микроиндентирования, химического травления, математического моделирования, электронной зондовой микроскопии.

Результаты. При формировании клинового двойника в поликристаллическом титане образуются условия для формирования дополнительного двойника в его зоне аккомодации. Формирование дополнительного двойника – это в некотором роде способ снятия высоких напряжений на вершинах. Проведенное математическое моделирование распределения напряжений в области прохождения процесса двойникования, учитывая наличие обнаруженного скопления образованных малоугловых границ, позволяет утверждать о закономерном взаимодействии дефектов структуры с дефектами, образованными в процессе развития двойниковой прослойки.

Предложенная модель показывает, что образование малоугловых границ в результате взаимодействия существующих дефектов материала и двойнивающих дислокаций приводит к изменению эпюры напряжений в зоне аккомодации, что, в свою очередь, порождает множественные малоугловые границы в виде стенок дислокаций.

Представленный физический механизм и математическая модель дают достаточно ясную картину формирования структуры и эпюры растягивающих напряжений в зоне формирования двух параллельных двойников. Обнаружено скопление малоугловых границ в зоне аккомодации клиновидного двойника закономерно сформированных в процессе ее роста.

Заключение. В работе представлены результаты экспериментальных исследований и математического моделирования процессов формирования структуры в аккомодационной зоне системы клиновидных двойников в технически чистом титане. Был учтен процесс взаимодействия структурных дефектов с двойнивающими дислокациями при образовании клиновидного двойника. Показано, что это взаимодействие изменяет положение максимума напряжений вблизи границ в системе двух клиновидных двойников.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; теория функционала плотности; сорбционные свойства; борирование; квантово-химические расчеты; экологические фильтры.

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

© Мишунин М. В., Никуличева Т. Б., Захвалинский В. С., Никулин И. С., 2022

Для цитирования: Формирование дислокационной структуры зоны аккомодации в системе двух механических двойников в титане / М. В. Мишунин, Т. Б. Никуличева, В. С. Захвалинский, И. С. Никулин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 118–129. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-118-129>

Поступила в редакцию 29.07.2022

Подписана в печать 29.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Formation of a Dislocation Structure of the Accommodation Zone in a System of Two Mechanical twins in Titanium

Maksim V. Mishunin¹✉, Tatiana B. Nikulicheva¹, Vasilii S. Zakhvalinskii¹,
Ivan S. Nikulin¹

¹ Belgorod National Research University
85 Pobedy Str., Belgorod 308015, Russian Federation

✉ e-mail: maks_mish@mail.ru

Abstract

Purpose. Experimental study and mathematical modeling of the processes of structure formation in the accommodation zone of a system of wedge-shaped twins in commercially pure titanium.

Methods. Methods of Microindentation, chemical etching, mathematical modeling and electron probe microscopy were used.

Results. While forming of wedge twin in poly-crystal of titanium are forming conditions of formation of additional twin in its transition zone. Forming of the extra twin is some way of relaxation of high stresses in the tips. The performed mathematical modeling of the stress distribution in the region of the twinning process, taking into account the presence of the detected accumulation of formed low-angle boundaries, makes it possible to state that the interaction of structural defects with defects formed during the development of the twinning layer is regular. The proposed model indicates that the formation of low-angle boundaries due to the interaction of existing material defects and twinning dislocations leads to a change in the stress diagram in the transition area, which, in turn, generates multiple low-angle borders in the form of the dislocation walls. Shown physical mechanism and mathematic model gives rather clear picture of forming of structure and spreading stresses in zone of forming of two parallel twins. An accumulation of low-angle boundaries was found in the accommodation zone of the wedge-shaped twin, which were regularly formed during its growth.

Conclusion. In the work, we have presented the results of experimental studies and mathematical modeling for the processes of the structure formation in a transition zone of wedge-type twins system in commercially pure titanium. The process of interaction of structure defects with twinning dislocations during the formation of a wedge-type twin was taken into consideration. It is shown that the interaction alters the stress maximum in vicinity of boundaries in the system two wedge-type twins.

Keywords: twinning; dislocation walls; grain boundaries; stress; mathematical modeling.

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

For citation: Mishunin M. V., Nikulicheva T. B., Zakhvalinskii V. S., Nikulin I. S. Formation of a Dislocation Structure of the Accommodation Zone in a System of Two Mechanical twins in Titanium. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 118–129. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-118-129>

Received 29.07.2022

Accepted 29.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

В связи с возросшим интересом к титановым и циркониевым сплавам, а также Тwір-сталлям, вновь возник интерес к исследованию процесса образования и роста механических двойников. Прочностные характеристики металлов напрямую зависят от размеров зерен. Активизация пластической деформации двойникованием при интенсивной пластической деформации способствует дроблению зерен, что, в свою очередь, приводит к увеличению прочностных характеристик металлов. Дальнейший рост двойников приводит к повышению внутренних напряжений [1]. В реальных поликристаллических металлах образование двойников и их рост характеризуются протеканием сложных процессов взаимодействия и движения дислокаций. Образование двойниковых прослоек способствует росту механических характеристик металла, однако вместе с этим приводит к увеличению концентрации напряжений на границах зерен и дефектов, что способствует охрупчиванию [2]. Для полноценного анализа проходящих при деформации процессов следует рассматривать механизмы скольжения и двойникования не только как конкурирующие, но и как явления взаимосопровождаемые и равноответственные за формирование структуры в зоне двойниковой прослойки. Так, в работе [3] экспериментально показано, что локализованные в области двойника напряжения релаксируют с помощью дислокационного скольжения в зонах аккомодации.

Можно предположить, что в данных зонах происходит закономерная перестройка структуры с образованием дислокационных скоплений и областей кристалла с минимальной и максимальной плотностью дефектов [4].

Однако в проведенном эксперименте на образцах технически чистого титана обнаружено, что за счет больших внутренних напряжений в зонах аккомодации двойниковых прослоек и перемещении дефектов при релаксации этих напряжений [2] происходит закономерное формирование малоугловых границ, что, в свою очередь, может оказывать влияние на механические и эксплуатационные свойства изделий, изготавливаемых из двойникующихся материалов.

Материалы и методы

В качестве экспериментального материала использовался титан (класс ВТ1-0), который подвергался деформации прокаткой на $\varepsilon = 75\%$ и отжигался при 700°C . Методика получения и исследования клиновидных двойников микроиндентированием в зернах, для которых кристаллографическая плоскость (0001) совпадала с поверхностью образца, была описана ранее в [3]. В эксперименте было индентировано более 1000 зерен. Исследования рельефа протравленных образцов показывают, что аккомодирующая область двойного слоя имеет неоднородное строение. Поскольку картина, полученная после травления, характеризует общий уровень упругих напряжений области, можно

предположить, что формируются области с минимальной и максимальной плотностью дефектов [5; 6].

Для более детального анализа поля остаточных внутренних напряжений математически моделируется непрерывное распределение двойниковых дислокаций на границах двойниковых областей, описываемое в макроскопической дислокационной модели [7].

Рассматриваемая система представляет собой группу клиновидных двойников, возникающих на поверхности образца из титана. В общем случае в плоскости XOY форма границ клиновидного двойника описывается функциями $f_1(x_0)$, $f_2(x_0)$, $f_3(x_0)$ и $f_4(x_0)$ (рис. 1). Плотности двойниующих дислокаций на границах клиновидного двойника различны и задаются как функции от линейных размеров двойников. Тогда напряжения, создаваемые рассматриваемой системой

клиновидных двойников, можно определить по формуле [7; 8]:

$$\sigma_{ij}(x, y) = \sigma_{ij}^{(1)}(x, y) + \sigma_{ij}^{(2)}(x, y) + \sigma_{ij}^{(3)}(x, y) + \sigma_{ij}^{(4)}(x, y), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{(1)} &= \int_{L_{AB}} \rho_1 \sigma_{ij}^{(1,0)} ds; & \sigma_{ij}^{(2)} &= \int_{L_{CB}} \rho_2 \sigma_{ij}^{(2,0)} ds; \\ \sigma_{ij}^{(3)} &= \int_{L_{DE}} \rho_3 \sigma_{ij}^{(3,0)} ds; & \sigma_{ij}^{(4)} &= \int_{L_{FE}} \rho_4 \sigma_{ij}^{(4,0)} ds, \end{aligned}$$

где $\sigma_{ij}^{(1)}$, $\sigma_{ij}^{(2)}$, $\sigma_{ij}^{(3)}$ и $\sigma_{ij}^{(4)}$ – напряжения, создаваемые каждой границей в системе клиновидных двойников (напряжения определяются вычислением криволинейных интегралов вдоль профиля границ системы двойников L_{AB} , L_{CB} , L_{DE} и L_{FE} соответственно); $\sigma_{ij}^{(1,0)}$, $\sigma_{ij}^{(2,0)}$, $\sigma_{ij}^{(3,0)}$ и $\sigma_{ij}^{(4,0)}$ – напряжения, соответственно создаваемые на границах системы двойников отдельными дислокациями [9].

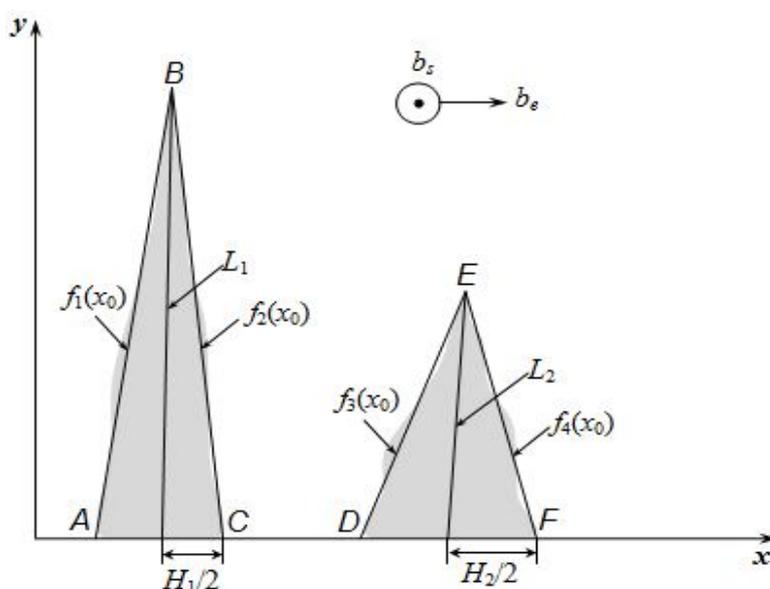


Рис. 1. Схематическое изображение двойников, используемое в моделировании

Fig. 1. Scheme The schematic illustration of twins in the simulation

Криволинейные интегралы (1) сводятся к определенным интегралам [7]:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^{(1)}(x, y) &= \\ &= \int_0^L \sqrt{1 + (f_1'(x_0))^2} \rho_1(x_0) \sigma_{ij}^{(1,0)}(x, y, x_0) dx_0; \\ \sigma_{ij}^{(2)}(x, y) &= \\ &= \int_0^L \sqrt{1 + (f_2'(x_0))^2} \rho_2(x_0) \sigma_{ij}^{(2,0)}(x, y, x_0) dx_0; \\ \sigma_{ij}^{(3)}(x, y) &= \\ &= \int_0^L \sqrt{1 + (f_3'(x_0))^2} \rho_3(x_0) \sigma_{ij}^{(3,0)}(x, y, x_0) dx_0; \\ \sigma_{ij}^{(4)}(x, y) &= \\ &= \int_0^L \sqrt{1 + (f_4'(x_0))^2} \rho_4(x_0) \sigma_{ij}^{(4,0)}(x, y, x_0) dx_0,\end{aligned}$$

где L – длина двойника. Вектор Бюргера частично двойникующих дислокаций имеет две составляющие – краевую $b_{кр}$ и винтовую $b_{в}$. Поле напряжений

вблизи системы клиновидных двойников (см. рис. 1) определяется в соответствии с [7]:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}(x, y) &= \\ &= \int_0^L \sqrt{1 + (f_1'(x_0))^2} \rho_1(x_0) \sigma_{ij}^{(1,0)}(x, y, x_0) dx_0 + \\ &+ \int_0^L \sqrt{1 + (f_2'(x_0))^2} \rho_2(x_0) \sigma_{ij}^{(2,0)}(x, y, x_0) dx_0 + \\ &+ \int_0^L \sqrt{1 + (f_3'(x_0))^2} \rho_3(x_0) \sigma_{ij}^{(3,0)}(x, y, x_0) dx_0 + \\ &+ \int_0^L \sqrt{1 + (f_4'(x_0))^2} \rho_4(x_0) \sigma_{ij}^{(4,0)}(x, y, x_0) dx_0,\end{aligned}$$

где $f_1(x_0)$, $f_2(x_0)$, $f_3(x_0)$ и $f_4(x_0)$ – функции, описывающие форму границ клиновидного двойника (рис. 2); $\rho_1(x_0)$, $\rho_2(x_0)$, $\rho_3(x_0)$ и $\rho_4(x_0)$ – плотности двойникующих дислокаций на границах двойника; $\sigma_{ij}^{(1,0)}$, $\sigma_{ij}^{(2,0)}$, $\sigma_{ij}^{(3,0)}$ и $\sigma_{ij}^{(4,0)}$ – напряжения, создаваемые на границах двойника отдельными дислокациями.

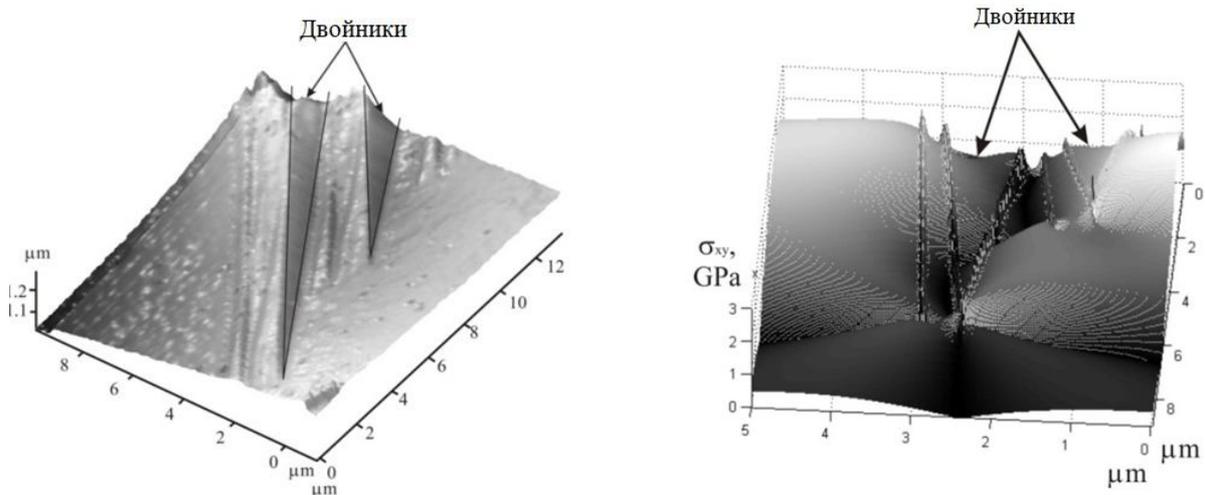


Рис. 2. Изображение поверхности титана после травления в области сформированного двойника, полученное с помощью сканирующей зондовой микроскопии (а), и моделирование распределения напряжений в области двойникования (б)

Fig. 2. The image of titanium surface after etching in the area of the formed twin obtained with a scanning probe microscopy (a) and modeling of stress distribution in the area of twinning (б)

Основываясь на экспериментальных данных, форма некогерентных границ механического клиновидного двойника в образце задавалась в линейном приближении. При моделировании предполагалось, что плотность двойникующих дислокаций на границах одинакова, что приводит к симметрии сдвиговых напряжений [10].

Результаты и их обсуждение

Касательные напряжения имеют отрицательные значения вблизи устья двойника и близки к нулю в средней части двойника. Вблизи границ напряжения изменяются экспоненциально [11]. Полные и частичные двойникующие дислокации с коллинеарными векторами Бюргерса, отталкиваясь, образуют стенку в аккомодационной зоне [12]. Математически верное описание поля напряжений, создаваемого двумя двойниками, должно основываться на наличии границ двойников и стенки, образованной взаимодействием двойникующих дислокаций с дефектами в аккомодационной зоне. Это подтверждается экспериментальными данными [13].

Полученные результаты (см. рис. 2, а) показывают, что, помимо максимума напряжений, образованного границей двойника и учитываемой при моделировании малоугловой границы, возникают дополнительные максимум и минимум напряжений, возникающие в результате суперпозиции полей от разных источников [14]. Данные, полученные с помо-

щью моделирования, качественно согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 2, б). Таким образом, представленная модель дает возможность объяснить физику процессов, ответственных за формирование дополнительной зоны, расположенной между двойниками. Из рисунка 2, б следует, что зона, соответствующая максимальным напряжениям, отклоняется от границы двойника и приближается к его вершине за счет суперпозиции полей, создаваемых двойной границей и стенкой дислокаций [15].

Двойникование в некотором смысле можно считать аналогом скольжения, поскольку оба процесса активируются в тот момент, когда сдвиговые напряжения достигают критического значения в плоскости скольжения [16]. Из экспериментальных результатов следует, что процесс двойникования может также зависеть от компонент тензора напряжений, отличных от напряжения сдвига. Можно предположить, что формирование напряжения в аккомодационной зоне клиновидного двойника помогает зарождению и росту новых двойников в той же плоскости [17].

Локальная концентрация напряжений должна быть достаточно высокой, чтобы близлежащие зародыши двойников достигли критического размера, но как только они достигают этого критического размера, дальнейший рост двойника может протекать при относительно низком локальном напряжении [18; 19]. Экспериментально доказано, что в пере-

ходной зоне полные и частичные двойнивающие дислокации с коллинеарными векторами Бюргерса, отталкиваясь, образуют стенку в зоне аккомодации. Это вызывает неоднородность напряжений, что обеспечивает дальнейшее формирование клиновидного двойника [13].

Стоит отметить, что разделение одного большого двойника на несколько двойников создает дополнительное взаимодействие между двойником и матрицей зерна, увеличивая общую поверхностную энергию, что немного меняет соотношение в пользу большого двойника [20].

На рисунке 2, а показаны экспериментальные результаты, описывающие области напряжений в системе двух двойников, образованных в одной и той же плоскости двойникования. В отличие от эпюры напряжений, создаваемых одним двойником, обсуждаемой в [20], в случае двух двойников следует рассматривать перераспределение напряжений в области первого в результате растягивающих напряжений, вызванных ростом второго двойника.

Стоит отметить, что максимальный уровень напряжений в случае одиночного двойника расположен в его вершине. Это можно объяснить высокой плотностью дислокаций, а также суперпозицией полей напряжений от двух границ двойника.

Согласно экспериментальным результатам, приведенным на рисунке 2, а,

в области вершин системы клиновидных двойников концентрация напряжений отсутствует. Это указывает на то, что существуют растягивающие процессы, непосредственно связанные с образованием системой двух клиновидных двойников.

Предложенная модель учитывает реорганизацию дислокаций в аккомодационных зонах, и получаемая эпюра напряжений согласуется с экспериментальными данными, как показано на рисунке 2, б. В этом случае математическая модель и экспериментальные результаты совместно указывают на то, что в аккомодационных зонах наблюдается та же стенка дислокаций, что и в случае одиночного двойника [13].

Выводы

При формировании клинового двойника в поликристаллическом титане образуются условия для формирования дополнительного двойника в его зоне аккомодации. Формирование дополнительного двойника – это в некотором роде способ снятия высоких напряжений на вершинах.

Предложенная модель показывает, что образование малоугловых границ в результате взаимодействия существующих дефектов материала и двойнивающих дислокаций приводит к изменению эпюры напряжений в зоне аккомодации, что, в свою очередь, порождает множественные малоугловые границы в виде стенок дислокаций.

Представленный физический механизм и математическая модель дают достаточно ясную картину формирования

структуры и эпюры растягивающих напряжений в зоне формирования двух параллельных двойников.

Список литературы

1. Никифоров А. С. Математическое моделирование неупругого деформирования ГЦК поликристаллов с учетом эволюции дислокационных скоплений // XLV Гагаринские чтения. М.: ИПМех РАН, 2019. С. 119–121.
2. Классен-Неклюдова М. В. Механическое двойникование кристаллов. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1960. 261 с.
3. Investigation of twinning dynamics in VT1-0 titanium using acoustic emission / N. V. Kamyshanchenko, I. S. Nikulin, M. S. Kungurtsev [et al.] // Inorganic materials: applied research. 2011. Vol. 2, no. 2. P. 192–196. <https://doi.org/10.1134/S2075113311020109>.
4. Федоров В. А., Тялин Ю. И., Тялина В. А. Дислокационные механизмы разрушения двойникующихся материалов : монография. М.: Машиностроение-1, 2004. 336 с.
5. Влияние распределения дислокаций в границах двойника на зарождение микротрещин в его вершине / В. А. Федоров, В. А. Куранова, Ю. И. Тялин, С. Н. Плужников // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, № 6. С. 1057–1059.
6. Курганов А. В. Развитие математического моделирования процесса двойникования в титане // Системный анализ и информационные технологии в науках о природе и обществе. 2017. № 1-2. С. 79–83.
7. Ostrikov O. M. Effect of the density of twinning dislocations on the configuration of stress fields near a wedge twin with different shapes of the boundaries // Applied Mechanics and Technical Physics. 2008. Vol. 49, no. 5. P. 872–876.
8. Теребушко О. И. Основы теории упругости и пластичности. М.: Наука, 1984. 320 с.
9. Тялина В. А., Мищенко С. В., Тялин Ю. И. Математическое моделирование развития и взаимодействия упругих двойников // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20, № 3. С. 579–585.
10. The role of twinning deformation on the hardening response of polycrystalline magnesium from discrete dislocation dynamics simulations / H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, J. A. El-Awady // Acta Mater. 2015. Vol. 92. P. 126–139.
11. Бразгина О. В., Трусков П. В. Двухуровневая модель для описания упруговязкопластического деформирования ГПУ-металлов: упрочнение для двойников // Вестник Пермского государственного технического университета. Прикладная математика и механика. 2011. № 9. С. 19–28.
12. Numerical analysis of twin-precipitate interactions in magnesium alloys / F. Siska, L. Stratil, J. Cizek, T. Guo, M. Barnett // Acta Materialia. 2020. Vol. 202. P. 80–87.

13. Formation of low-angle boundaries accompanying the deformation process by twinning in titanium / I. S. Nikulin, N. V. Kamyshanchenko, T. B. Nikulicheva, M. V. Mishunin, K. A. Vokhmyanina // *Materials Letters*. 2016. Vol. 182. P. 253–256.

14. Bayley C. J., Brekelmans W. A. M., Geers M. G. D. A comparison of dislocation induced back stress formulations in strain gradient crystal plasticity // *International Journal of Solids and Structures*. 2006. Vol. 43. P. 7268–7286.

15. Arsenlis A., Parks D. M. Modeling the evolution of crystallographic dislocation density in crystal plasticity // *J. Mech. Phys. Solids*. 2002. Vol. 50. P. 1979–2009.

16. Mechanism-based strain gradient crystal plasticity. II. Analysis / C. S. Han, H. Gao, Y. Huang, W. D. Nix // *J. Mech. Phys. Solids*. 2005. Vol. 53. P. 1204–1222.

17. Boundary layers in constrained plastic flow: comparison of nonlocal and discrete dislocation plasticity / J. Y. Shu, N. A. Fleck, E. Van der Giessen, A. Needleman // *J. Mech. Phys. Solids*. 2001. Vol. 49. P. 1361–1395.

18. Yaghoobi M., Allison J. E., Sundararaghavan V. Multiscale modeling of twinning and detwinning behavior of HCP polycrystals // *Int. J. Plast.* 2020. Vol. 127. P. 102653.

19. Мацюк К. В., Трусов П. В. Модель неупругого деформирования ГПУ-поликристаллов: несимметричные меры напряженно-деформированного состояния, законы упрочнения, ротация решетки // *Математическое моделирование в естественных науках*. 2013. Т. 1. С. 105–107.

20. Zhang R. Y., Daymond M. R., Holt R. A. A finite element model of deformation twinning in zirconium // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 473, no. 1-2. P. 139.

21. Yefimov S., Groma I., Van der Giessen E. A comparison of a statistical-mechanics based plasticity model with discrete dislocation plasticity calculations // *J. Mech. Phys. Solids*. 2004. Vol. 52. P. 279–300.

References

1. Nikiforov A. S. *Matematicheskoe modelirovanie neuprugogo deformirovaniya GTsK polikristallov s uchetom evolyutsii dislokatsionnykh skoplenii* [Mathematical modeling of inelastic deformation of fcc polycrystals taking into account the evolution of dislocation clusters]. *XLV Gagarinskie chteniya = XLV Gagarin Readings*, Moscow, IPMekh RAN Publ. 2019, pp. 119–121.

2. Klassen-Neklyudova M. V. *Mekhanicheskoe dvoinikovanie kristallov* [Mechanical twinning crystals]. Moscow, Akad. nauk SSSR Publ., 1960.

3. Kamyshanchenko N. V., Nikulin I. S., Kungurtsev M. S., eds. Investigation of twinning dynamics in VT1-0 titanium using acoustic emission. *Inorganic materials: applied research*, 2011, vol. 2, no. 2, pp. 192–196. <https://doi.org/10.1134/S2075113311020109>.

4. Fedorov V. A., Tyalin Yu. I., Tyalina V. A. Dislokatsionnye mekhanizmy raz-rusheniya dvoynikuyushchikhsya materialov [Dislocation mechanisms of destruction of twinning materials]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2004. 336 p.

5. Fedorov V. A., Kuranova V. A., Tyalin Yu. I., Pluzhnikov S. N. Vliyanie raspredeleniya dislokatsii v granitsakh dvoynika na zarozhdenie mikrotreshchin v ego vershine [Influence of distribution of dislocations within the boundaries of a twin on the initiation of microcracks in its tip]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2002, vol. 44, no 6, pp. 1057–1059.

6. Kurganov A. V. Razvitiye matematicheskogo modelirovaniya protsessa dvoynikovaniya v titane [Development of mathematical modeling of the process of twinning in titanium]. *Sistemnyi analiz i informatsionnye tekhnologii v nauках o prirode i obshchestve = System analysis and information technology in the sciences of nature and society*, 2017, no. 1-2, pp. 79–83.

7. Ostrikov O. M. Effect of the density of twinning dislocations on the configuration of stress fields near a wedge twin with different shapes of the boundaries. *Applied Mechanics and Technical Physics*, 2008, vol. 49, no. 5, pp. 872–876.

8. Terebushko O. I. Osnovy teorii uprugosti i plastichnosti [Fundamentals of the theory of elasticity and plasticity]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 320 p.

9. Tyalina V. A., Mishchenko S. V., Tyalin Yu. I. Matematicheskoe modelirovanie razvitiya i vzaimodeistviya uprugikh dvoynikov [Mathematical modeling of development and interaction of elastic twins]. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 3, pp. 579–585.

10. Fan H., Aubry S., Arsenlis A., El-Awady J. A. The role of twinning deformation on the hardening response of polycrystalline magnesium from discrete dislocation dynamics simulations. *Acta Mater.*, 2015, vol. 92, pp. 126–139.

11. Brazgina O. V., Trusov P. V. Dvukhurovnevaya model' dlya opisaniya uprugovyazkoplasticheskogo deformirovaniya GPU-metallor: uprochnenie dlya dvoynikov [A two-level model for describing the elastoviscoplastic deformation of hcp metals: hardening for twins]. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya matematika i mekhanika = Bulletin of the Perm State Technical University. Applied mathematics and mechanics*, 2011, no. 9, pp. 19–28.

12. Siska F., Stratil L., Cizek J., Guo T., Barnett M. Numerical analysis of twin-precipitate interactions in magnesium alloys. *Acta Materialia*, 2020, vol. 202, pp. 80–87.

13. Nikulin I. S., Kamyshanchenko N. V., Nikulicheva T. B., Mishunin M. V., Vokhmyanina K. A. Formation of low-angle boundaries accompanying the deformation process by twinning in titanium. *Materials Letters*, 2016, vol. 182, pp. 253.

14. Bayley C. J., Brekelmans W. A. M., Geers M. G. D. A comparison of dislocation induced back stress formulations in strain gradient crystal plasticity. *International Journal of Solids and Structures*, 2006, vol. 43, pp. 7268–7286.

15. Arsenlis A., Parks D. M. Modeling the evolution of crystallographic dislocation density in crystal plasticity. *J. Mech. Phys. Solids*, 2002, vol. 50, pp. 1979–2009.
16. Han C. S., Gao H., Huang Y., Nix W. D. Mechanism-based strain gradient crystal plasticity. II. Analysis. *J. Mech. Phys. Solids*, 2005, vol. 53, pp. 1204–1222.
17. Shu J. Y., Fleck N. A., Van der Giessen E., Needleman A. Boundary layers in constrained plastic flow: comparison of nonlocal and discrete dislocation plasticity. *J. Mech. Phys. Solids*, 2001, vol. 49, pp. 1361–1395.
18. Yaghoobi M., Allison J. E., Sundararaghavan V., Multiscale modeling of twinning and detwinning behavior of HCP polycrystals. *Int. J. Plast.*, 2020, vol. 127, pp. 102653.
19. Matsyuk K. V., Trusov P. V. Model' neuprugogo deformirovaniya GPU-polikristallov: nesimmetrichnye mery napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya, zakony uprochneniya, rotatsiya reshetki [A model of inelastic deformation of hcp polycrystals: asymmetric measures of the stress-strain state, hardening laws, lattice rotation]. *Matematicheskoe modelirovanie v estestvennykh naukakh = Mathematical modeling in natural sciences*, 2013, vol. 1, pp. 105–107.
20. Zhang R. Y., Daymond M. R., Holt R. A. A finite element model of deformation twinning in zirconium. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, vol. 473, no. 1–2, pp. 139.
21. Yefimov S., Groma I., Van der Giessen E. A comparison of a statistical-mechanics based plasticity model with discrete dislocation plasticity calculations. *J. Mech. Phys. Solids*, 2004, vol. 52, pp. 279–300.

Информация об авторах / Information about the Authors

Мишунин Максим Вадимович, научный сотрудник, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: maks_mish@mail.ru, ORCID: 0000-0003-1843-0052

Maksim V. Mishunin, Researcher, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: maks_mish@mail.ru, ORCID: 0000-0003-1843-0052

Никulichева Татьяна Борисовна, кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией перспективных материалов и технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: nikulicheva@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-6661-3959

Tatiana B. Nikulicheva, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Advanced Materials and Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: nikulicheva@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-6661-3959

Захвалинский Василий Сергеевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-7055-8243

Vasilii S. Zakhvalinskii, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-7055-8243

Никулин Иван Сергеевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования растений, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: nikulin@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0003-4929-8162

Ivan S. Nikulin, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Physical and Chemical Methods of Plant Research, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: nikulin@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0003-4929-8162

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-130-146>



Динамика магнитных жидкостей и бидисперсных магнитных систем при колебательных сдвигах

Е. В. Шельдешова¹ ✉, П. А. Ряполов¹, А. Г. Рекс², А. В. Трепачев¹

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: blackberry__@mail.ru

Резюме

Цель. Изучить динамику магнитной жидкости и бидисперсных магнитных систем при колебательных сдвигах.

Методы. Эксперимент был проведен на установках, созданных на общеизвестных методах и оборудовании для магнитных измерений и изготовленных самостоятельно. Разработан оригинальный метод измерения вязкоупругих параметров магнитоожидкостных систем. В данной работе исследовалась магнитная жидкость, где в качестве основы использовался магнетит Fe_3O_4 , в качестве стабилизатора – олеиновая кислота, жидкость-носитель – керосин. Для получения бидисперсной системы в образец МЖ-1 были добавлены частицы магнетита (размер частиц 300 нм) 1%, 5% и 10% по массе твердой фазы и получены жидкости МЖ-2 – МЖ-4 соответственно. Жидкости готовили путем механического и ультразвукового смешивания частиц магнетита с магнитной жидкостью. Еще одной важной характеристикой данных систем является зависимость вязкости от температуры. Для ее получения была существенно модернизирована установка. Вокруг измерительной ячейки был изготовлен герметичный жидкостный контур, подключенный системой силиконовых гибких трубок к термостату.

Результаты. Рассмотрены образцы с различными физическими параметрами, исследован магнитовязкий эффект. Микроструктура образца и присутствие крупных магнитных частиц влияют на динамику магнитных жидкостей, подверженных колебательным сдвигам и магнитовязким воздействиям.

Заключение. Исследована динамика магнитной жидкости и бидисперсных магнитных систем при колебательных сдвигах в сильном магнитном поле. Получена зависимость коэффициента затухания магнитной жидкости от температуры. Результаты могут найти применение в разработке экспресс-испытаний образцов магнитных жидкостей и в создании датчиков ускорения и вибрации. Результаты данного исследования также могут быть использованы для изучения агрегации наночастиц.

Ключевые слова: магнитные жидкости; бидисперсные магнитные системы; интеллектуальные материалы; магнитное поле; колебательный сдвиг; магнитовязкий эффект.

Финансирование: Публикация подготовлена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213) и в рамках реализации государственного задания (№ 0851-2020-0035).

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам Регионального центра нанотехнологий ЮЗГУ: доктору физико-математических наук, профессору Кузьменко Александру Павловичу и Новикову Евгению за помощь в получении АСМ-изображений, а также ценные комментарии при обсуждении результатов.

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

Для цитирования: 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>

Поступила в редакцию 01.08.2022

Подписана в печать 28.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Dynamics of Magnetic Fluids and Bidisperse Magnetic Systems under Oscillatory Shifts

Elena V. Shel'deshova¹ ✉, Petr A. Ryapolov¹, Alexander G. Reks²,
Alexey V. Trepachev¹

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: blackberry__@mail.ru

Abstract

Purpose. To study the dynamics of magnetic fluid and bidisperse magnetic systems under oscillatory shifts.

Methods. The experiment was carried out on installations created on the basis of well-known methods and equipment for magnetic measurements and were made independently. An original method for measuring the viscoelastic parameters of magnetic fluid systems has been developed. In this work, a magnetic fluid was studied, where magnetite Fe_3O_4 was used as a base, oleic acid was used as a stabilizer, and kerosene was used as a carrier liquid. To obtain a bidisperse system, magnetite particles (particle size 300 nm) 1%, 5%, and 10% by weight of the solid phase were added to the MF-1 sample, and MF-2 - MF-4 liquids were obtained, respectively. Liquids were prepared by mechanical and ultrasonic mixing of magnetite particles with a ferrofluid. Another important characteristic of these systems is the dependence of viscosity on temperature. To obtain it, the installation was significantly modernized. A sealed liquid circuit was made around the measuring cell, connected by a system of silicone flexible tubes to a thermostat.

Results. Samples with different physical parameters are considered, and the magnetoviscous effect is studied. The microstructure of the sample and the presence of large magnetic particles affect the dynamics of magnetic fluids subjected to oscillatory shear and magnetoviscous effects.

Conclusion. The dynamics of a magnetic fluid and bidisperse magnetic systems under oscillatory shifts in a strong magnetic field has been studied. The temperature dependence of the damping coefficient of the magnetic fluid is obtained. The results can be used in the development of express tests of ferrofluid samples and in the creation of acceleration and vibration sensors. The results of this study can also be used to study the agglomeration of nanoparticles.

Keywords: magnetic fluids; bidisperse magnetic systems; smart materials; magnetic field; oscillatory shift; magnetoviscous effect.

Funding: The publication was carried out the part of the implementation of the program of strategic academic leadership "Priority-2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

Acknowledgment: The authors express their gratitude to the staff of the Regional Center for Nanotechnology of South Ural State University: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor Kuzmenko Alexander Pavlovich and Evgeny Novikov for their help in obtaining AFM images, as well as valuable comments when discussing the results.

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

For citation: Shel'deshova E. V., Ryapolov P. A., Reks A. G., Trepachev A. V. 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; 12(3): 130–146. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-130-146>

Received 01.08.2022

Accepted 28.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Магнитные жидкости (МЖ) [1–3] стали популярны из-за особенного сочетания свойств и способности изменять свои физические параметры, такие как вязкость, скорость звука, светопрозрачность, под воздействием внешнего магнитного поля [4–9].

В конкретных условиях в МЖ происходит взаимодействие между магнитными наночастицами, образование и распад агрегатов и изменение их физических свойств [10–13]. Изучение этих процессов в МЖ затруднено, поскольку традиционные методы электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии проводятся в статических условиях, в то время как процесс агрегации зависит и от динамики магнитной жидкости, и от конфигурации магнитного поля [14–18].

Экспериментальное и теоретическое изучение вязкости магнитной жидкости в магнитном поле будет полезно для решения вышеуказанных проблем. В сдвиговых потоках твердые частицы подвергаются сильному воздействию силы, которая заставляет их вращаться. Магнитные поля направляют магнитный

момент частиц, осложняя свободное вращение частиц, когда есть связь между моментом частицы и частицей [19]. Это вызывает локальный градиент скорости жидкости-основы рядом с частицами, что усиливает эффективную вязкость МЖ.

Необходимость практики побуждает внимание к изучению магнитных, реологических и упругих свойств намагничиваемых жидких сред для разработки нового оборудования и устройств. Одним из таких важных и неизученных проблем является «магнитовязкий» эффект МЖ, совершающей колебания в магнитном поле [19–21].

В сильном магнитном поле, поперечном к оси открытой с обеих сторон трубки, столбик МЖ принимает форму, близкую к цилиндрической. При осевых колебаниях столбика жидкости гидродинамические потоки сосредоточены в узкой пристеночной области, в то время как течение остальной жидкости подобно движению твердого тела носит поршневой характер.

Приобретение данных о «пристеночной вязкости» магнитной жидкости, полученных по новым методикам, варьирующим носитель, концентрацию и

размер магнитных наночастиц, было бы важно не только для решения технических задач, но и в связи с изучением механизмов перестройки структуры магнитных коллоидов.

Считается, что "магнитовязкий" эффект в тонком пристеночном слое, осциллирующем в магнитном поле, очень чувствителен к межчастичной агрегации, что еще больше расширяет диагностический потенциал этого процесса [22–24].

Одним из популярных направлений увеличения магнитовязкого эффекта является добавление в магнитную жидкость крупных магнитных частиц [21; 25–32]. Такие системы получили название бидисперсных, они обладают коллоидной стабильностью, но при этом их вязкость и теплопроводность изменяются под влиянием внешнего магнитного поля [20; 33–34]. Такие системы используются в демпферах [35], в акустических системах [36], уплотнениях [37]. Большинство работ, в которых исследуется магнитовязкий эффект в подобных системах, посвящено ротационной или капиллярной вискозиметрии [20; 21]. Однако в большинстве вариантов применения магнитожидкостных устройств, часть из которых приведена выше, активный элемент совершает колебания. Нами разработан оригинальный метод измерения вязкоупругих параметров магнитожидкостных систем [38–40] и целью данной работы является его усовершенствование и апробация на бидисперсных магнитожидкостных системах.

Материалы и методы

В данной работе мы использовали установку, показанную на рисунке 1.

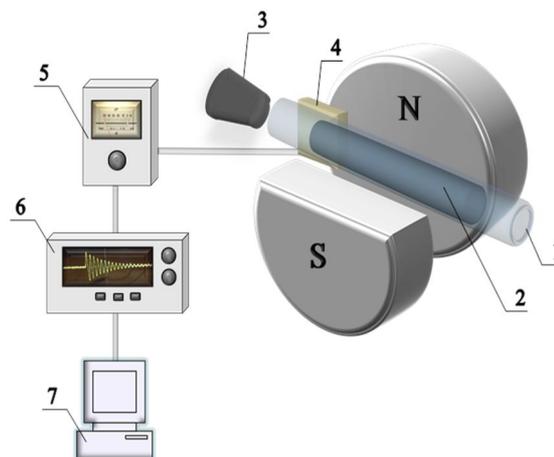


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Scheme of the experimental setup

В процессе нашего эксперимента применялся электромагнит ФЛ-1. Между полюсами размещена трубка из оргстекла 1. Трубка наполняется магнитной жидкостью 2 при напряженности поля 100 кА/м, чтобы магнитная жидкость удерживалась магнитным полем и левитировала в нем. Возбуждение колебаний осуществляется поршнем 3. Катушка индуктивности 4 стоит между трубкой и полюсами ФЛ-1. Сигнал с катушки индуктивности сначала усиливается при помощи усилителя 5 Selective Nanovoltmeter type 237, а затем поступает на осциллограф 6 GwInstek GOS-72074. Полученные осциллограммы переносятся на компьютер 7 и обрабатываются с помощью программного обеспечения NI LabView. В программе рассчитываются частота и коэффициент затухания.

В работе исследовалась магнитная жидкость, где в качестве основы использовался магнетит Fe_3O_4 , в качестве стабилизатора – олеиновая кислота, жидкость-носитель – керосин. Образец МЖ-1 получен из Ивановского государственного энергетического университета.

Для исследования зависимости вязкости от концентрации был поставлен следующий эксперимент: образец МЖ-1 объемом 10 мл разбавляли постепенно небольшим количеством керосина и измеряли ее вязкость на вискозиметре Brookfield DV2T. Полученная зависимость представлена на рисунке 2.

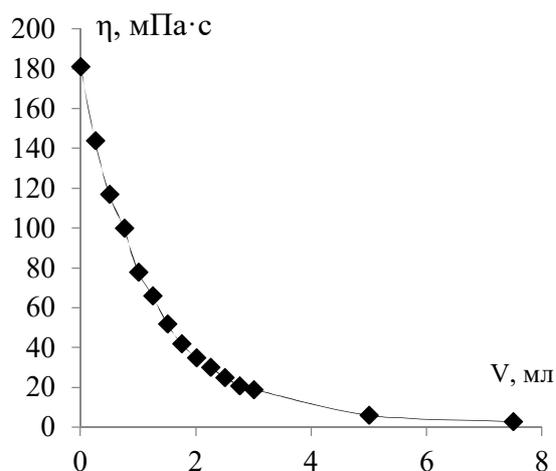


Рис. 2. Зависимость вязкости МЖ-1 от разбавления керосином

Fig. 2. The dependence of the viscosity of MF-1 on dilution with kerosene

Из представленного на рисунке 2 графика видно, что даже небольшое разбавление исходного образца вызывает значительное уменьшение его вязкости.

Сама зависимость носит экспоненциальный характер. Данный ход графика можно объяснить наличием избыточного количества поверхностно-активных веществ (ПАВ), которое сильно влияет на вязкость магнитной жидкости. Избыток ПАВ характерен для коммерческих магнитных жидкостей, к которым относится образец МЖ-1. К подобным выводам также приходят авторы в статьях [21; 25; 29], в которых исследуются как коммерческие магнитные жидкости, так и бидисперсные системы с добавлением частиц магнетита различного размера. В данных работах авторы добавляют крупные частицы без введения дополнительного ПАВ, данная методика была использована в нашей работе.

Для получения бидисперсной системы в образец МЖ-1 были добавлены частицы магнетита (размер частиц 300 нм) 1%, 5% и 10% по массе твердой фазы и получены жидкости МЖ-2 – МЖ-4 соответственно. Жидкости готовили путем механического и ультразвукового смешивания частиц магнетита с магнитной жидкостью.

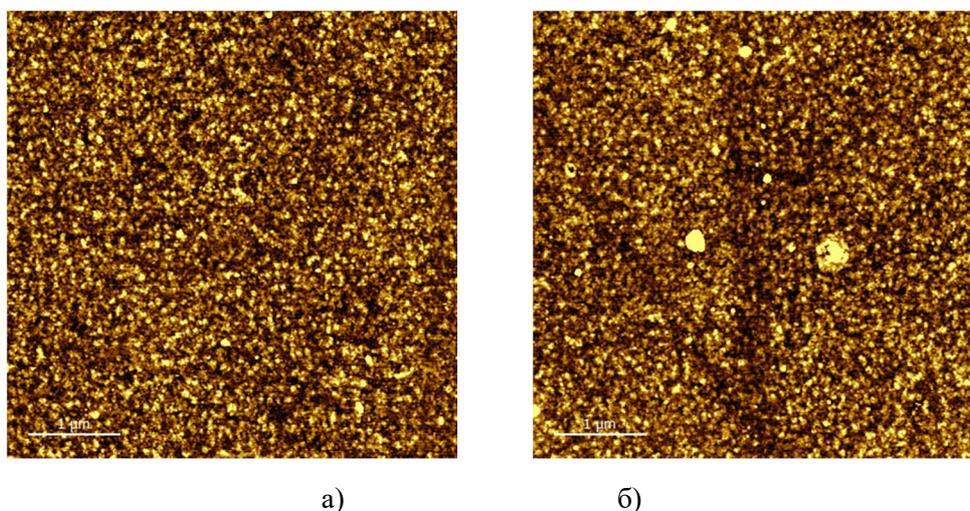
Последующий анализ показал отсутствие расслоения и образования осадка в образцах МЖ2 – МЖ4. Бидисперсные системы получились стабильные. В таблице 1 указаны физические параметры образцов. Вязкость сдвига η измерена на вискозиметре Brookfield DV2T.

Таблица 1. Физические параметры образцов МЖ**Table 1.** Physical parameters of MF samples

Образец	Плотность МЖ ρ , кг/м ³ / MF density ρ , kg/m ³	Концентрация объемная ϕ , % / Volume concentra- tion ϕ , %	Намагниченность насыщения M_s , кА/м / Saturation magneti- zation M_s , kA/m	Вязкость МЖ, мПа·с / MF viscosity, mPa·s
МЖ-1 / MF-1	1080	7,04	23,6	6,3
МЖ-2 / MF-2	1087	7,22	24,4	5,7
МЖ-3 / MF-3	1089	7,25	27,4	5,95
МЖ-4 / MF-5	1091	7,29	31,2	5,5

На рисунке 3 отображены АСМ-изображения для МЖ-1 и МЖ-4. Видно, что на рисунке 3, а частицы стандартного размера порядка 20 нм. На рисунке 3, б представлено изображение, на котором видны крупные вкрапления частиц размером 200 и 300 нм. Из представленных изображений видно, что вокруг крупных частиц имеются вкрапле-

ния мелких наночастиц, которые вместе с избыточным ПАВ образуют слой, который препятствует агломерации МЖ. Подобные структуры были впервые показаны в работах М. Лопес-Лопеса [25–27], а Р. Розенцвайг в своей последней работе [28] дал им определение "particle clouds", или "облака частиц".

**Рис. 3.** АСМ-изображения: а – МЖ-1; б – МЖ-4**Fig. 3.** AFM images: а – MF-1; б – MF-4

Результаты и их обсуждение

В работе [39] предложено выражение для определения вязкости магнитной жидкости в пристеночном слое при колебательных сдвигах в магнитном поле:

$$\eta_H = \frac{1}{\nu^3} \left[\frac{\mu_0 d \cdot M_x \cdot (\partial H_x / \partial z)_{z=b/2}}{4b\pi\sqrt{\pi\rho}} - \frac{\sqrt{\pi\rho} \cdot d \cdot \nu^2}{2} \right]^2, \quad (1)$$

где в скобках уменьшаемое – магнитная составляющая системы, вычитаемое – упругая составляющая системы. Запишем уравнение (1) следующим образом:

$$\eta_H = 1/\nu^3 [B - C]^2, \quad (2)$$

$$\text{где } B = \frac{\mu_0 d \cdot M_x}{4b\pi\sqrt{\pi\rho}} \cdot (\partial H_x / \partial z)_{z=b/2},$$

$$\text{а } C = \frac{\sqrt{\pi\rho} \cdot d \cdot \nu^2}{2}.$$

Зависимость параметров B и C от напряженности магнитного поля находили, используя данные по градиенту внешнего магнитного поля, частоты колебаний и геометрических размеров магнитной жидкости. Поскольку различия в этих параметрах сильно ограничивают ошибку в вычислении вязкости, мы будем применять линейное приближение [39] для определения зависимости вязкости от магнитного поля.

Зависимость вязкости образцов МЖ-1 – МЖ-4 по предложенному методу представлена на рисунке 4. Погрешность измерения вязкости по предложенному методу составляет 10%.

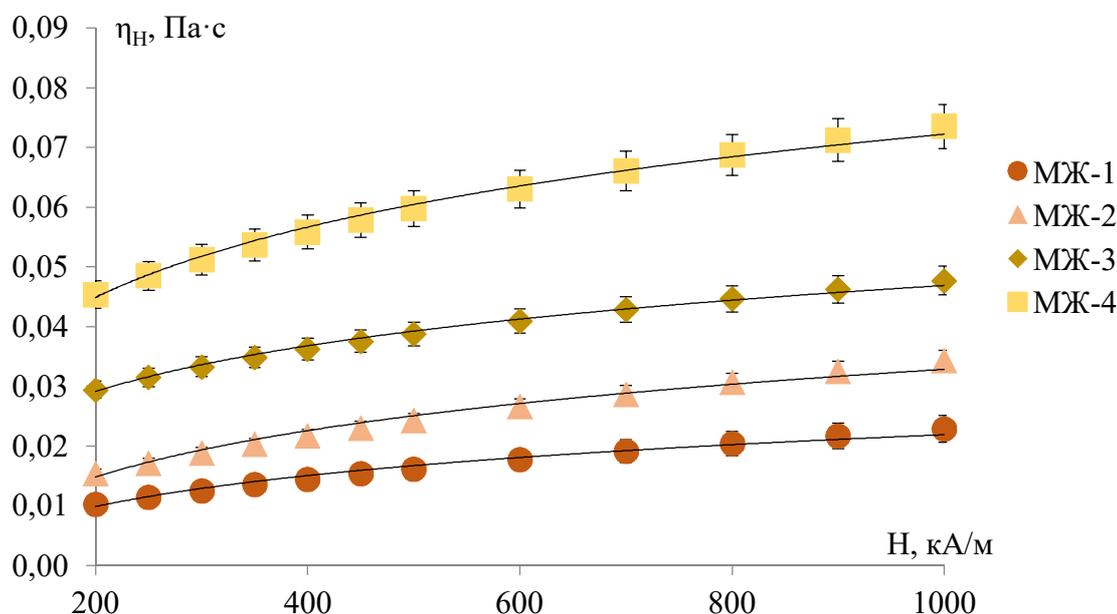


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряженности магнитного поля для образцов МЖ-1 – МЖ-4

Fig. 4. Dependence of viscosity on magnetic field strength for samples MF-1 – MF-4

Полученные зависимости вязкости для МЖ-1 – МЖ-4 показывают увеличение значения вязкости в зависимости от количества частиц железа, содержащихся в магнитной жидкости. Чем больше содержание массовой доли крупных частиц магнетита, тем выше вязкость в пристеночном слое.

По мере увеличения концентрации магнитных наночастиц в магнитной жидкости связи между частицами становятся сильнее, и пристеночная вязкость увеличивается.

Еще одной важной характеристикой данных систем является зависимость вязкости от температуры. Для ее получения была существенно модернизирована установка, схема которой представлена на рисунке 5. Вокруг измерительной ячейки был изготовлен герметичный жидкостный контур, подключенный системой силиконовых гибких трубок к термостату КРИО-ВТ-12-1 – 8 (рис. 5).

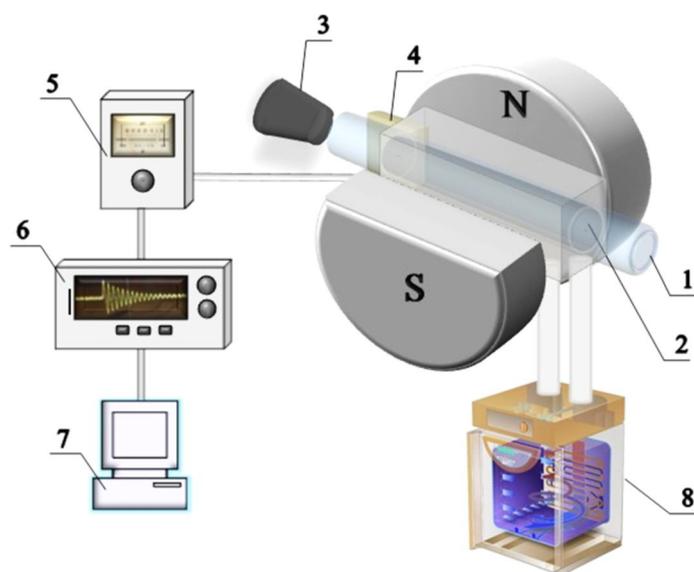


Рис. 5. Схема экспериментальной установки с термостатом

Fig. 5. Scheme of the experimental setup with a thermostat

В процессе эксперимента в измерительной ячейке устанавливалась необходимая температура, которая выдерживалась 10–20 минут для стабилизации системы, и затем измерялись частота и коэффициент затухания путем изменения напряженности магнитного поля.

На рисунке 6 представлена зависимость коэффициента затухания от напряженности магнитного поля для

МЖ-1. На рисунке 7 представлена зависимость коэффициента затухания от температуры для МЖ-1. Как видно, коэффициент затухания зависит как от напряженности магнитного поля, так и от температуры. В дальнейшем мы собираемся использовать эти данные и выйти на теоретическую оценку вязкости магнитной жидкости.

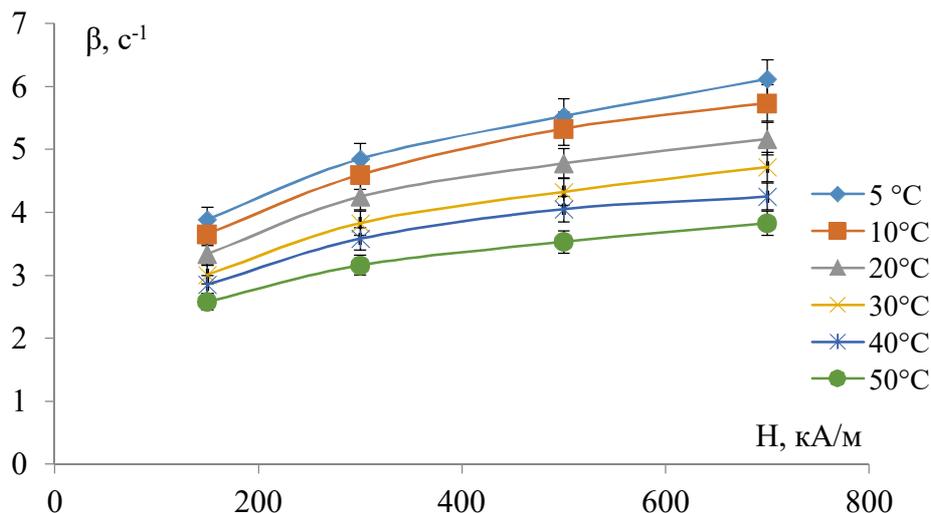


Рис. 6. Зависимость коэффициента затухания от напряженности магнитного поля для МЖ-1

Fig. 6. Dependence of the attenuation coefficient on the severity of the magnetic field for MF-1

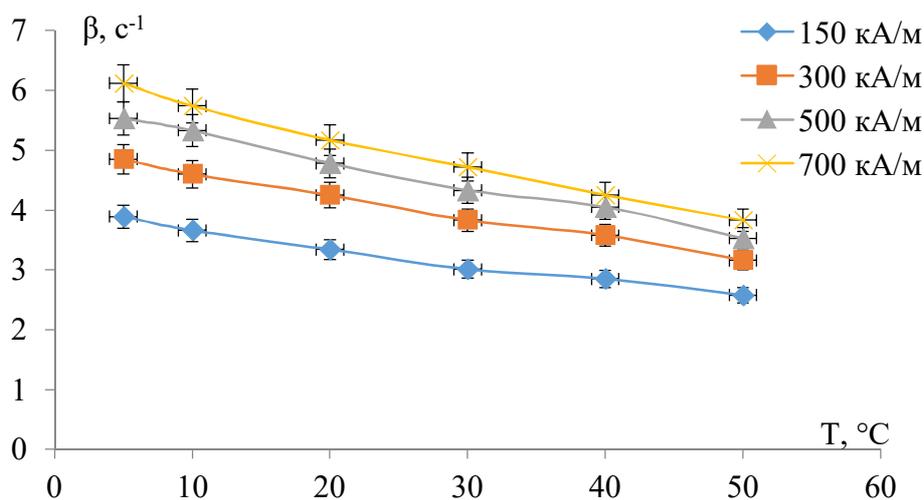


Рис. 7. Зависимость коэффициента затухания от температуры для МЖ-1

Fig. 7. Temperature dependence of damping coefficient for MF-1

Заключение

Рассмотрены образцы с различными физическими параметрами, исследован магнитовязкий эффект. Микроструктура образца и присутствие крупных магнитных частиц влияют на динамику магнитных жидкостей, подверженных колебательным сдвигам и магнитовязким воздействиям.

Результаты могут найти применение в разработке экспресс-испытаний образцов магнитных жидкостей и в создании датчиков ускорения и вибрации. Результаты данного исследования также могут быть использованы для изучения агломерации наночастиц.

Список литературы

1. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
2. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, ets.: Cambridge University Press, 1985. 344 p.
3. Ferrofluids and bio-ferrofluids: looking back and stepping forward / V. Socoliuc, M. V. Avdeev, V. Kuncser, R. Turcu, E. Tombácz, L. Vekas // *Nanoscale*. 2022. Vol. 14, no. 13. P. 4786–4886.
4. On the theory of magnetoviscous effect in magnetorheological suspensions / A. Zubarev, L. Iskakova, M. Lopez-Lopez, P. Kuzhir, G. Bossis // *Journal of rheology*. 2014. Vol. 58, no. 6. P. 1673–1692.
5. Исследование размагничивающего поля, индуцированного звуковой волной / В. М. Полунин, А. О. Танцюра, А. М. Стороженко, П. А. Ряполов // *Акустический журнал*. 2013. Т. 59, № 6. С. 709.
6. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Dynamics of magnetophoresis in dilute magnetic fluids // *Magneto hydrodynamics*. 2010. Vol. 46, no. 2. P. 125–136.
7. Ерин К. В., Диканский Ю. И. Применение эффекта электрического двойного лучепреломления для исследования процессов релаксации заряда в коллоидных растворах магнетита // *Письма в Журнал технической физики*. 2009. Т. 35, № 10. С. 58–65.
8. Хохрякова К. А., Колесниченко Е. В. Волны на свободной поверхности магнитной жидкости на жидкой подложке, возбуждаемые вертикальным переменным магнитным полем // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2022. Т. 12, № 2. С. 96–110.
9. Косков М. А. Конвекция феррожидкости в замкнутом контуре: анализ температурного поля // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2022. Т. 12, № 2. С. 166–182.
10. Yerin S. V. Particles size distribution in diluted magnetic fluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 431. P. 27–29.
11. Ерин К. В. Магнитооптические исследования агрегатов наночастиц в коллоидных растворах магнетита // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 106, № 6. С. 945–949.
12. Pshenichnikov A. F., Ivanov A. S. Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2012. Vol. 86, no. 5. P. 051401.
13. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Vortex flows induced by drop-like aggregate drift in magnetic fluids // *Physics of Fluids*. 2014. Vol. 26, no. 1. P. 012002.

14. Nanoparticle sizing: a comparative study using atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and ferromagnetic resonance / L. M. Lacava, B. M. Lacava, R. B. Azevedo, Z. G. M. Lacava, N. Buske, A. L. Tronconi, P. C. Morais // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. Vol. 225, no. 1-2. P. 79–83.
15. Atomic force microscopy and magnetization investigation of a water-based magnetic fluid / P. C. Morais, B. M. Lacava, A. F. Bakuzis, L. M. Lacava, L. P. Silva, R. B. Azevedo, Z. G. M. Lacava, N. Buske, W. C. Nunes, M. A. Novak // *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2001. Vol. 226. P. 1899–1900.
16. Raşa M., Kuipers B. W. M., Philipse A. P. Atomic force microscopy and magnetic force microscopy study of model colloids // *Journal of colloid and interface science*. 2002. Vol. 250, no. 2. P. 303–315.
17. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy / K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, A. P. Philipse // *Nature materials*. 2003. Vol. 2, no. 2. P. 88–91.
18. Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy / K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, A. P. Philipse // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. Vol. 15, no. 15. P. S1451.
19. Odenbach S. Magnetic fluids-suspensions of magnetic dipoles and their magnetic control // *Journal of physics: condensed matter*. 2003. Vol. 15, no. 15. P. S1497.
20. Rotational viscosity in ferrofluids / O. Ambacher, S. Odenbach, K. Stierstadt // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1992. Vol. 86, no. 1. P. 29–32.
21. Magnetoviscous effect in ferrofluids diluted with sheep blood / J. Nowak, D. Borin, S. Haefner, A. Richter, S. Odenbach // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 442. P. 383–390.
22. Динамика магнитных жидкостей, подвергающихся колебательному сдвигу / Е. В. Шельдешова, А. А. Чураев, И. А. Шабанова, П. А. Ряполов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021. Т. 11, № 4. С. 137–148.
23. On the dissipation processes in the oscillating system with a magneto-liquid element / G. V. Karpova, A. N. Kutuev, P. A. Ryapolov, V. M. Polunin, E. K. Zubarev, V. V. Kovarda // *Magneto hydrodynamics*. 2009. Vol. 45, no. 1. P. 85–93.
24. Свободные колебания магнитной жидкости в сильном магнитном поле / В. М. Полуниин, П. А. Ряполов, В. Б. Платонов, А. Е. Кузько // *Акустический журнал*. 2016. Т. 62, № 3. С. 302.
25. Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron–magnetite suspensions / M. T. López-López, J. De Vicente, G. Bossis, F. González-Caballero, J. D. G. Durán // *Journal of materials research*. 2005. Vol. 20, № 4. P. 874–881.

26. Dynamic characterization of extremely bidisperse magnetorheological fluids / G. R. Iglesias, M. T. López-López, J. D. G. Duran, F. González-Caballero, A. V. Delgado // *Journal of colloid and interface science*. 2012. Vol. 377, no. 1. P. 153–159.
27. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles / C. Galindo-Gonzalez, J. De Vicente, M. M. Ramos-Tejada, M. T. Lopez-Lopez, F. Gonzalez-Caballero, J. D. G. Duran // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, no. 10. P. 4410–4419.
28. Rosensweig R. E. Magnetorheological particle clouds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 479. P. 301–306.
29. From high colloidal stability ferrofluids to magnetorheological fluids: tuning the flow behavior by magnetite nanoclusters / D. Susan-Resiga, V. Socoliuc, A. Bunge, R. Turcu, L. Vékás // *Smart Materials and Structures*. 2019. Vol. 28, no. 11. P. 115014.
30. Rheological investigations on the theoretical predicted “Poisoning” effect in bidisperse ferrofluids / E. Siebert, V. Dupuis, S. Neveu, S. Odenbach // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. Vol. 374. P. 44–49.
31. Magnetorheology for suspensions of solid particles dispersed in ferrofluids / M. T. López-López, P. Kuzhir, S. Lacis, G. Bossis, F. González-Caballero, J. D. Durán // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18, no. 38. P. S2803.
32. McTague J. P. Magnetoviscosity of magnetic colloids // *The Journal of Chemical Physics*. 1969. Vol. 51, no. 1. P. 133–136.
33. Krichler M., Odenbach S. Thermal conductivity measurements on ferrofluids with special reference to measuring arrangement // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. Vol. 326. P. 85–90.
34. Thermal conductivity measurements on ferrofluids / J. Popplewell, A. Al-Qenaie, S. W. Charles, R. Moskowitz, K. Raj // *Colloid and Polymer Science*. 1982. Vol. 260, no. 3. P. 333–338.
35. Raj K., Moskowitz B., Casciari R. Advances in ferrofluid technology // *Journal of magnetism and magnetic materials*. 1995. Vol. 149, no. 1-2. P. 174–180.
36. Bottenberg W., Melillo L., Raj K. The dependence of loudspeaker design parameters on the properties of magnetic fluids // *Journal of the Audio Engineering Society*. 1980. Vol. 28, no. 1/2. P. 17–25.
37. Scherer C., Figueiredo Neto A. M. Ferrofluids: properties and applications // *Brazilian journal of physics*. 2005. Vol. 35. P. 718–727.
38. Динамическая упругость столбика магнитной жидкости в сильном магнитном поле / В. М. Полуниин, П. А. Ряполов, Е. В. Шельдешова, А. Е. Кузько, И. М. Арефьев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2017. Т. 60, № 3. С. 3–10.

39. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Shel'deshova E. V. An alternative way to study magnetic fluid magnetization and viscosity // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. Vol. 496. P. 165924.

40. Вязкость магнитной жидкости при колебаниях в сильном магнитном поле / В. М. Полунин, П. А. Ряполов, А. И. Жакин, Е. В. Шельдешова // *Акустический журнал*. 2019. Т. 65, № 4. С. 477–483.

References

1. Taketomi S., Chikazumi S. *Magnitnye zhidkosti* [Magnetic fluids]. Moscow, Mir Publ., 1993. 272 p.

2. Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, ets.: Cambridge University Press, 1985. 348 p.

3. 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, no. 13, pp. 4786–4886.

4. Zubarev A., Iskakova L., Lopez-Lopez M., Kuzhir P., Bossis G. On the theory of magnetoviscous effect in magnetorheological suspensions. *Journal of rheology*, 2014, vol. 58, no. 6, pp. 1673–1692.

5. Polunin V. M., Tantsyura A. O., Storozhenko A. M., Ryapolov P. A. Issledovanie razmagnichivayushchego polya, indutsirovannogo zvukovoi volnoi [Study of demagnetizing field induced by a sound]. *Akusticheskii zhurnal = Acoustical Physics*, 2013, vol. 59, no. 6, pp. 662–666.

6. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Dynamics of magnetophoresis in dilute magnetic fluids. *Magneto hydrodynamics*, 2010, vol. 46, no. 2, pp. 125–136.

7. Erin K. V., Dikansky Yu. I. Primenenie effekta elektricheskogo dvojnogo lucheprelomleniya dlya issledovaniya protsessov relaksatsii zaryada v kolloidnykh rastvorakh magnetita [Application of the effect of electric birefringence to study the processes of charge relaxation in colloidal solutions of magnetite]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Letters to the Journal of Technical Physics*, 2009, vol. 35, no. 10, pp. P. 58–65.

8. Khokhryakova K. A., Kolesnichenko E. V. Volny na svobodnoi poverkhnosti magnetnoi zhidkosti na zhidkoi podlozhke, vzbuzhdaemye vertikal'nym peremennym magnitnym polem [Waves on the free surface of a magnetic fluid on a liquid substrate, excited by a vertical variable 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. 2, pp. 96–110.

9. Koskov M. A. Konvektsiya ferrozhidkosti v zamknutom konture: analiz temperaturnogo polya [Convection of a ferrofluid in a closed circuit: analysis of the temperature field]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2022, vol. 12, no. 2, pp. 166–182.

10. Yerin C. V. Particles size distribution in diluted magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 431, pp. 27–29.

11. Erin K. V. Magnitoopticheskie issledovaniya agregatov nanochastits v kolloidnykh rastvorakh magnetita [Magneto-optical studies of nanoparticle aggregates in colloidal solutions of magnetite]. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 2009, vol. 106, no. 6, pp. 945–949.

12. Pshenichnikov A. F., Ivanov A. S. Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2012, vol. 86, no. 5, pp. 051401.

13. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Vortex flows induced by droplike aggregate drift in magnetic fluids. *Physics of Fluids*, 2014, vol. 26, no. 1, pp. 012002.

14. Lacava L. M., Lacava B. M., Azevedo R. B., Lacava Z. G. M., Buske N., Tronconi A. L., Morais P. C. Nanoparticle sizing: a comparative study using atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and ferromagnetic resonance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, vol. 225, no. 1-2, pp. 79–83.

15. Morais P. C., Lacava B. M., Bakuzis A. F., Lacava L. M., Silva L. P., Azevedo R. B., Lacava Z. G. M., Buske N., Nunes W. C., Novak M. A. Atomic force microscopy and magnetization investigation of a water-based magnetic fluid. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2001, vol. 226, pp. 1899–1900.

16. Raşa M., Kuipers B. W. M., Philipse A. P. Atomic force microscopy and magnetic force microscopy study of model colloids. *Journal of colloid and interface science*, 2002, vol. 250, no. 2, pp. 303–315.

17. Butter K., Bomans P. H. H., Frederik P. M., Vroege G. J., Philipse A. P. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nature materials*, 2003, vol. 2, no. 2, pp. 88–91.

18. Butter K., Bomans P. H. H., Frederik P. M., Vroege G. J., Philipse A. P. Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, vol. 15, no. 15, pp. S1451.

19. Odenbach S. Magnetic fluids-suspensions of magnetic dipoles and their magnetic control. *Journal of physics: condensed matter*, 2003, vol. 15, no. 15, pp. S1497.

20. Ambacher O., Odenbach S., Stierstadt K. Rotational viscosity in ferrofluids. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1992, vol. 86, no. 1, pp. 29–32.

21. Nowak J., Borin D., Haefner S., Richter A., Odenbach S. Magnetoviscous effect in ferrofluids diluted with sheep blood. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 442, pp. 383–390.
22. Sheldeshova E. V., Churaev A. A., Shabanova I. A., Ryapolov P. A. Dinamika magnitnykh zhidkosteĭ, podvergayushchikhsya kolebatel'nomu sdvigu [Dynamics of magnetic fluids subjected to oscillatory shear]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 137–148.
23. Karpova G. V., Kutuev A. N., Ryapolov P. A., Polunin V. M., Zubarev E. K., Kovarda V. V. On the dissipation processes in the oscillating system with a magneto-liquid element. *Magnetohydrodynamics*, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 85–93.
24. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Platonov V. B., Kuz'ko A. E. Svobodnye kolebaniya magnitnoi zhidkosti v sil'nom magnitnom pole [Free oscillations of magnetic fluid in strong magnetic field]. *Akusticheskii zhurnal = Acoustical Physics*, 2016, vol. 62, no. 3, pp. 313–318.
25. López-López M. T., De Vicente J., Bossis G., González-Caballero F., Durán J. D. G. Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron–magnetite suspensions. *Journal of materials research*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. 874–881.
26. Iglesias G. R., López-López M. T., Duran J. D. G., González-Caballero F., Delgado A. V. Dynamic characterization of extremely bidisperse magnetorheological fluids. *Journal of colloid and interface science*, 2012, vol. 377, no. 1, pp. 153–159.
27. Galindo-Gonzalez C., De Vicente J., Ramos-Tejada M. M., Lopez-Lopez M. T., Gonzalez-Caballero F., Duran J. D. G. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 10, pp. 4410–4419.
28. Rosensweig R. E. Magnetorheological particle clouds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 479, pp. 301–306.
29. Susan-Resiga D., Socoliuc V., Bunge A., Turcu R., Vékás L. From high colloidal stability ferrofluids to magnetorheological fluids: tuning the flow behavior by magnetite nanoclusters. *Smart Materials and Structures*, 2019, vol. 28, no. 11, pp. 115014.
30. Siebert E., Dupuis V., Neveu S., Odenbach S. Rheological investigations on the theoretical predicted “Poisoning” effect in bidisperse ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 374, pp. 44–49.
31. López-López M. T., Kuzhir P., Lacis S., Bossis G., González-Caballero F., Durán J. D. Magnetorheology for suspensions of solid particles dispersed in ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, vol. 18, no. 38, pp. S2803.

32. McTague J. P. Magnetoviscosity of magnetic colloids. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, vol. 51, no. 1, pp. 133–136.
33. Krichler M., Odenbach S. Thermal conductivity measurements on ferrofluids with special reference to measuring arrangement. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, vol. 326, pp. 85–90.
34. Popplewell J., Al-Qenaie A., Charles S. W., Moskowitz R., Raj K. Thermal conductivity measurements on ferrofluids. *Colloid and Polymer Science*, 1982, vol. 260, no. 3, pp. 333–338.
35. Raj K., Moskowitz B., Casciari R. Advances in ferrofluid technology. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1995, vol. 149, no. 1-2, pp. 174–180.
36. Bottenberg W., Melillo L., Raj K. The dependence of loudspeaker design parameters on the properties of magnetic fluids. *Journal of the Audio Engineering Society*, 1980, vol. 28, no. 1/2, pp. 17–25.
37. Scherer C., Figueiredo A. M. Neto Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 2005, vol. 35, pp. 718–727.
38. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Shel'deshova E. V., Kuz'ko A. E., Aref'ev I. M. Dinamicheskaya uprugost' stolbika magnitnoi zhidkosti v sil'nom magnitnom pole [Dynamic Elasticity of a magnetic fluid column in a strong magnetic field]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika = Russian Physics Journal*, 2017, vol. 60, no. 3, pp. 381–388.
39. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Shel'deshova E. V. An alternative way to study magnetic fluid magnetization and viscosity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 496, pp. 165924.
40. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Zhakin A. I., Sheldeshova E. V. Vyazkost' magnitnoi zhidkosti pri kolebaniyakh v sil'nom magnitnom pole [Viscosity of a Magnetic Fluid in a Strong Magnetic Field]. *Akusticheskii zhurnal = Acoustical Physics*, 2019, vol. 65, no. 4, pp. 379–384.

Информация об авторах / Information about the Authors

Шельдешова Елена Владимировна, старший преподаватель кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: blackberry__@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1673-8144

Elena V. Shel'deshova, Senior Lecturer of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: blackberry__@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1673-8144

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

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

Трепачев Алексей Витальевич, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: a.v.trepachev@gmail.com

Petr A. Ryapolov, 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

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

Alexey V. Trepachev, Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: a.v.trepachev@gmail.com

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-147-168>



Лазерно- и магнетронно-модифицированные инжектирующие поверхности электродов для ЭГД-преобразователей

А. Е. Кузько¹ ✉, А. И. Жакин¹, А. П. Кузьменко¹, А. В. Кузько¹,
А. А. Прибылов¹, В. В. Юшин¹

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

✉ e-mail: kuzko@mail.ru

Резюме

Цель – изучить электрогидродинамические процессы зарядообразования в полиметилсилоксановом жидком теплоносителе между парой проволочных электродов с микро- и наноразмерно структурированными поверхностями после лазерного скрайбирования и магнетронного напыления.

Задачи. Установить режимы лазерного облучения и магнетронного напыления и создания развитых микро- и наноструктур на поверхности медных проволочных электродов и исследовать влияние морфологии поверхности электродов на вольт-амперные характеристики и электрогидродинамические процессы с парой проволочных электродов в диэлектрическом в полиметилсилоксановом жидком теплоносителе.

Методология. Методом лазерного скрайбирования проволочных медных электродов и последующего магнетронного нанесения на них магнетронных покрытий из Al, Cr, Ni, Pt, резистивной мишени и TiN создавалась развитая поверхность с микро- и наноразмерной структурой. Полученные поверхности электродов изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии до и после применения в специальной ячейке для исследования электрогидродинамических процессов. Особенности зарядообразования в низковольтном режиме анализировались по вольт-амперным характеристикам, измеренным с помощью пикоамперметра.

Результаты. Для катодов из медных проволочных электродов, скрайбированных лазерным излучением и покрытых магнетронным напылением, вольт-амперные характеристики обнаруживают нелинейный рост, описываемый косвенно в высоковольтной части автоэмиссионным механизмом электропроводности. Нелинейный рост начинается с начального участка.

Вывод. Электрические поля, локализованные на вершинах структур, дополнительно возникающих при магнетронном напылении на микро- и наноструктурах, аблированной лазерным излучением поверхности электродов, приводит к преобладающей униполярной инжекции электронов с катода подобно автоэмиссионному, что может использоваться в разработке электроконвективных систем высокой производительности.

Ключевые слова: инжекция зарядов; лазерное скрайбирование; наноструктурирование; электроды; электрическое поле; вольт-амперные характеристики.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (з/з 2020 № 0851-2020-0035) в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

© Кузько А. Е., Жакин А. И., Кузьменко А. П., Кузько А. В., Прибылов А. А., Юшин В. В., 2022

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

Для цитирования: Лазерно- и магнетронно-модифицированные инжектирующие поверхности электродов для ЭГД-преобразователей / А. Е. Кузько, А. И. Жакин, А. П. Кузьменко, А. В. Кузько, А. А. Прибылов, В. В. Юшин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 147–168. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-147-168>

Поступила в редакцию 23.06.2021

Подписана в печать 26.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Laser- and Magnetron-Modified Injecting Surfaces of Electrodes for EHD Transducers

Andrey E. Kuzko¹ ✉, Anatoly I. Zhakin¹, Alexander P. Kuzmenko¹,
Anna V. Kuzko¹, Alexander A. Pribylov¹, Vasily V. Yushin¹

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

✉ e-mail: kuzko@mail.ru

Abstract

The purpose. The experimental detection of the effect of laser scribing and magnetron sputtering on the sign of charge formation of wire electrohydrodynamic electrode pairs immersed in a PMS-50 (polymethylsiloxane liquid coolant).

Objectives. Determination of laser irradiation modes leading to the most developed microstructures on the surface of copper wire electrodes. Investigation of the presence and distribution density of self-organized structures into groups of nanostructures under irradiation. Obtaining anisotropy of current-voltage characteristics for different variants of cathode-anode pairs.

Methodology. The surface of wire copper electrodes was modified by laser scribing on the FMark-20RL marking complex with a power density in a laser beam pulse of about $4,8 \cdot 10^9 \text{ W / cm}^2$ (with a pulse frequency of 100 kHz, a wavelength of 1060 nm). The surface structures of electrodes after treatment with a laser beam with a diameter of $\sim 80 \mu\text{m}$ with a propagation step of $50\text{-}80 \mu\text{m}$ and obtained additionally by magnetron sputtering on a MVU TM Magna T setup were studied by scanning electron microscopy on a JEOL 6610V SEM. The peculiarities of charge formation from the obtained modified electrodes were investigated by the method of current-voltage characteristics (I-V) using a Keithley 6487 picoammeter and a high voltage source Mantigora NT-6000R.

Results. For cathodes made of copper wire electrodes scribbled by laser radiation and coated with magnetron sputtering, the current-voltage characteristics reveal a nonlinear growth, which is described indirectly in the high-voltage part by the field emission mechanism of electrical conductivity. Nonlinear growth starts from the initial site.

Conclusion. Electric fields localized at the tops of structures additionally arising during magnetron sputtering on micro- and nanostructures, the surface of electrodes ablated by laser radiation, leads to a predominant unipolar injection of electrons from the cathode, similar to field emission, which can be used in the development of high-performance electroconvective systems.

Keywords: surface topography; charge injection; laser scribing; nanostructures; electric field amplification factor; electroconvection; Fowler-Nordheim dependence.

Funding: The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (g/z 2020 No. 0851-2020-0035), as part of the strategic academic leadership program "Priority-2030" (Agreement No. 075-15-2021-1213).

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

For citation: Kuzko A. E., Zhakin A. I., Kuzmenko A. P., Kuzko A. V., Pribylov A. A., Yushin V. V. Laser- and Magnetron-Modified Injecting Surfaces of Electrodes for EHD Transducers. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 147–168. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-147-168>.

Received 23.06.2021

Accepted 26.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Нанопористые и наноструктурные материалы, нанокомпозиты и нанорезультаты, создаваемые с использованием наноразмерных трубчатых, стержневых и пленочных 2D и 3D-объектов, включая отдельные частицы типа квантовых точек и ям – 0D объекты, все более активно исследуются и становятся основой многочисленных практически значимых разработок [1–4]. При переходе к микронным или наномасштабным размерам особенностью подобных объектов являются размерные эффекты в виде совокупности процессов изменений физических свойств (механических, ферромагнитных, сегнетоэлектрических и др.) [5; 6]. Такие изменения обусловлены приближением характерных размеров частицы (блоков микроструктур) к физическим величинам типа: длины волны де Бройля частицы, длины свободного пробега электронов или фотонов, критического радиуса дислокационной петли, толщины стенки доменов, роста удельного веса приповерхностных атомов (в том числе с уровнями Тамма), способствующего кристаллической ре-

конструкции и структурированию под действием электрических и магнитных полей и т. д. Ожидаемо возникающие неравновесные состояния в таких открытых системах сопровождаются процессами самоорганизации, самосборки [7–12], моделирование которых чрезвычайно затруднено, и в таких условиях возрастает роль результатов экспериментальных исследований и их эмпирический анализ.

Применительно к процессам зарядообразования, микро- и наноструктурирования на межфазных границах сред построение по опытным данным вида инжекционных функций, как правило, обеспечивает их адекватное описание [13–14]. В практическом отношении осуществление прямого преобразования энергии электрического поля в механическую энергию движения диэлектрической жидкости перспективно для реализации электрогидродинамических (ЭГД) процессов при создании устройств тепло- и массообмена, терморегуляции, прокачки углеводородов, а также в системах автоматики и по целому ряду других приложений.

Для формирования высокоразвитых поверхностей электродных пар в ЭГД системах используются электрический взрыв проводников [15–16], включая наносекундной длительности [17], получение наносистем в процессе магнетронного распыления [18], проводится интерпретация результатов, полученных методом разряда между электродами в воздухе [19], рассматриваются механизмы транспорта электронов в таких системах [20], влияние поверхностной структуры на процессы зарядообразования [21], процессы и механизмы структурирования поверхности электродов под воздействием лазерного излучения (ЛИ) наносекундной [22] и фемтосекундной длительности [23].

В работе ставится *цель* экспериментально установить влияние и зависимости на ЭГД процессы инжекционных свойств проволочных электродов с микро- и наноразмерно развитой поверхностью, формируемой последовательным лазерным скрайбированием и нанесением магнетронных нанопленок.

Материалы и методы

Проблемой, сдерживающей широкое применение и развитие технических решений, основанных на ЭГД процессах, является электрохимическое загрязнение поверхностей электродов и их деградация, вызванные окислительно-восстановительными реакциями [24]. По данным микро- и наноразмерного детального анализа изменений морфологии поверхности электродов в течение

ЭГД процесса [25] возможно формирование их состава и структуры, при которых может достигаться как существенное снижение эрозии электродов, так и усиление процессов инжекционного зарядообразования, в частности за счет туннелирования электронов сквозь специально созданную межфазную границу.

В работе использованы параллельно расположенные медные проволочные электроды (диаметром 0,9 мм). На лазерном комплексе FMark-20RL поверхность одного из электродов подвергалась лазерному скрайбированию с плотностью мощности в импульсе лазерного излучения (ЛИ) $\sim 4,8 \cdot 10^9$ Вт/см² на частоте 100 кГц. Длина волны ЛИ 1060 нм. Обработка осуществлялась только с одной стороны электрода, перпендикулярно его длине с шагом 50 или 80 мкм. Импульсное ЛИ фокусировалось на поверхности электрода в пятно диаметром порядка 40 мкм и имело мощность 20 Вт с длиной волны 1060 нм. Интенсивность ЛИ в импульсе длительностью порядка 4,2 нс при частоте 100 кГц достигала порядка $4,8 \cdot 10^6$ кВт/см².

Были изучены вольт-амперные характеристики (ВАХ) как электродов после лазерной обработки, так и с нанесенной на обработанную ЛИ поверхность магнетронной нанопленки (МНП) на постоянном токе (МВУ ТМ «Магна Т»). Использовались мишени из Al, Cr, Ni, Pt и нитрида титана с образованием в атмосфере с азотом TiN. Выбор мишеней для магнетронного напыления был сделан с

учетом как проводимости формируемой нанопленки, так и стойкости к электрической коррозии. МНП имели одинаковую толщину порядка 100 нм, что достигалось заданием времени распыления соответствующих мишеней с учетом характерных скоростей осаждения [26].

Проведены микро- и наноразмерные измерения особенностей морфологии поверхностей электрода как после лазерной обработки, так и после нанесения МНП с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6610LV. Типичные СЭМ-изображения показаны на рисунках 1, а, б и 2, а, б.

Период структурирования и глубина скрайбирования при шаге 80 и 50 мкм составили порядка 13 и 8 мкм со-

ответственно (рис. 1, а и 2, а). Важной характеристикой, влияющей на процессы межэлектродного зарядообразования, служит радиус закругления вершин скрайбов. После обработки ЛИ микроструктура поверхности этих вершин (с увеличением до 50000 раз) содержала застывшие продукты переплавленного металла, поверхности которых были усеяны аблированными образованиями в виде глобул с размерами до 1–3 мкм (рис. 1, а и рис. 2, а со вставками). Поверхность каждой глобулы была покрыта наночастицами, размеры которых варьировались от 30 до 80 нм, как это проиллюстрировано СЭМ-изображением ее фрагмента на вставке к рисунку 1, б.

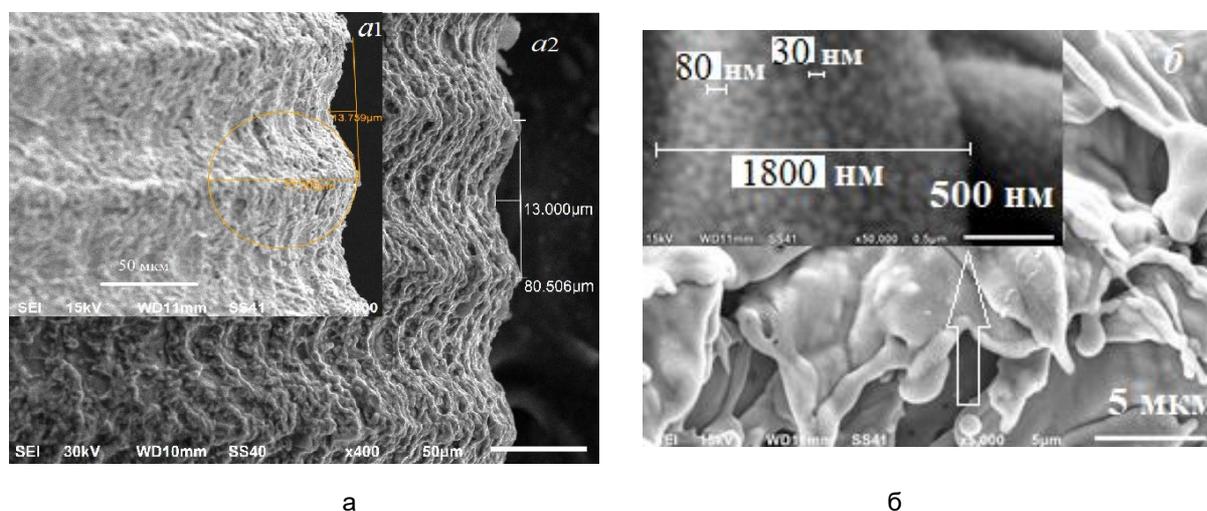


Рис. 1. СЭМ-изображение морфологии поверхности проволочного медного электрода сразу после лазерного скрайбирования (а1) и после электрогидродинамического процесса в соответствии с ВАХ в ПМС-50 (а2); микроразмерные структуры переплава при скрайбировании с аблированными наночастицами на поверхности (б). На вставке одна из таких наночастиц меди

Fig. 1. SEM image of the surface morphology of the wire copper electrode immediately after laser scribing (a1) and after the electrohydrodynamic process in accordance with the CVC in PMS-50 (a2); microdimensional structures of remelting during scribing with ablated nanoparticles on the surface (b). The inset shows one of these copper nanoparticles

На рисунке 1 приведены СЭМ-изображения (*a1* и *a2*) поверхностей одного и того же проволочного медного электрода как сразу после лазерного скрайбирования (*a1*), так и после исследования вольт-амперных характеристик ЭГД процесса в ПМС-50 (*a2*), когда отмечено уменьшение глубины следа скрайбирования электрода на более чем 750 нм.

Для металлических нанопленок было характерно формирование наночастиц, с явно кристаллической структурой, что продемонстрировано на типичном СЭМ-изображении глобулы с аблированными медными частицами, покрытых МНП из алюминия, представленной на рисунке 2, *a*. Фактически, частицы меди выступали в роли зародышей для

роста нанокристаллов осаждаемых металлов, с характерной кубической кристаллической структурой, с размерами от 160 до 350 нм. МНП из TiN представлена наночастицами, отличающимися овальностью очертаний, с несколько меньшими размерами – от 100 до 260 нм (рис. 2, *б*). На рисунке 2, *в* продемонстрировано сглаживание поверхности структур переплава медного электрода, покрытых МНП из Pt, которые возникли после электрогидродинамических испытаний в ПМС-50. В сравнении размеров частиц на поверхности электрода (рис. 1, *a*, *б* и 2, *a*, *б*) отмечалось возрастание размеров наночастиц примерно на толщину наносимой нанопленки, что соответствует островковому (Вольмера – Вебера) механизму роста магнетронных покрытий.

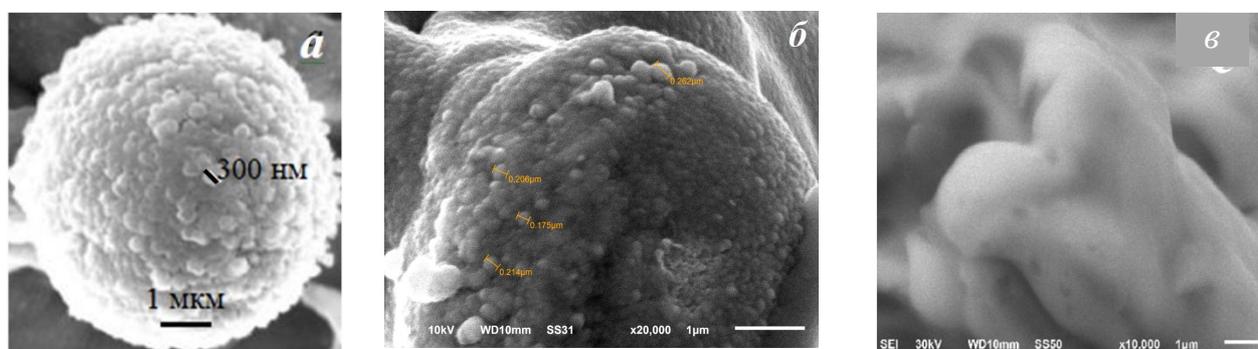


Рис. 2. СЭМ-изображения, иллюстрирующие изменения морфологии и формы поверхности продуктов лазерной обработки поверхности медного электрода с магнетронным покрытием: *a* – в виде глобулы из Al с микро- и нанокристаллами; *б* – наночастицами из TiN; *в* – сглаживание форм структур переплава медного электрода с Pt после электрогидродинамических испытаний в ПМС-50

Fig. 2. SEM images illustrating changes in the morphology and shape of the surface of the products of laser treatment of the surface of a copper electrode with a magnetron coating: *a* – in the form of an Al globule with micro and nanocrystals; *б* – TiN nanoparticles; *в* – smoothing of the shapes of the structures of remelting of the copper electrode with Pt after electrohydrodynamic tests in PMS-50

Исследования низковольтных ЭГД процессов, протекающих между этими электродами, и регистрация ВАХ были выполнены на установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 3. Пара проволочных медных электродов (1 и 2), поверхность одного из которых была предварительно структурирована описанными выше способами, помещалась в специально разработанной системе, обеспечивающей строгое взаимно-параллельное расположение электродов в прозрачной измерительной ячейке с фиксированным расстоянием 4 мм. Оптически прозрачная ячейка (оргстекло, проводимость $\sim 10^{-15}$ См/м⁻¹) заполнялась полиметилсилоксановой жидкостью типа ПМС-50 (степенью полимеризации 50). Эта

жидкость благодаря высоким химической, термоокислительной (150...300°C) и тепловой (240...350°C) устойчивости широко используется в качестве теплоносителя. Электрическая проводимость ячейки с ПМС-50 составила $\sim 3 \cdot 10^{-15}$ См/м. К электродам прикладывалось постоянное напряжение от источника НТ-6000Р, величина которого плавно регулировалась от 0 до 500 В. В низковольтном режиме исключалось возбуждение электроконвективных течений. Происходящие ЭГД процессы (их отсутствие) регистрировались видеокамерой (3) по движению микропузырьков, вдуваемых через трубочку диаметром ~ 40 мкм, что проиллюстрировано на вставке к рисунку 3.

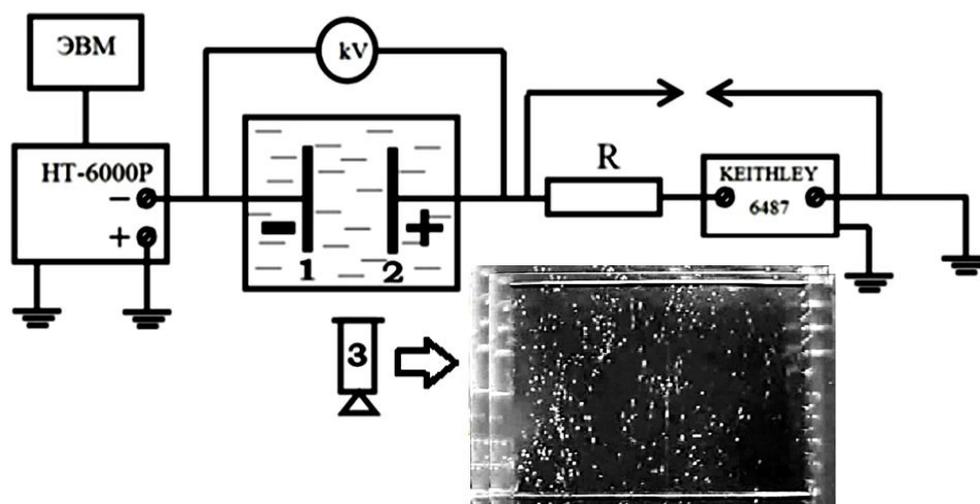
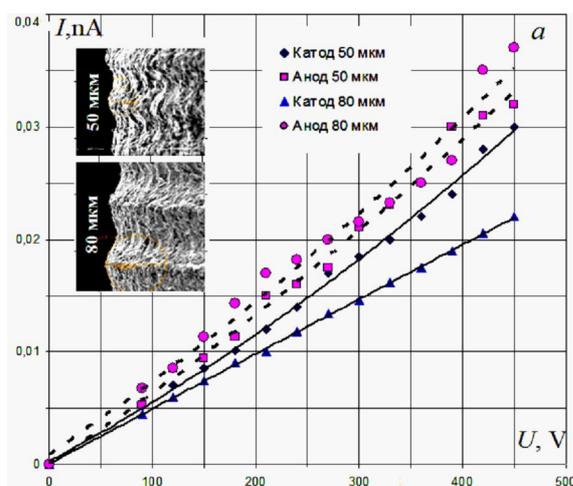


Рис. 3. Принципиальная схема используемого оборудования в установке для исследования низковольтных ВАХ: 1 и 2 – проволочные катод и анод; 3 – видеокамера. На вставке представлено видеоизображение ЭГД течений на скорости 188 мм/с

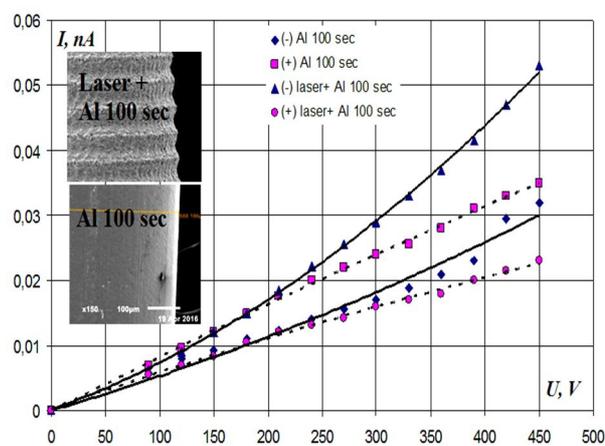
Fig. 3. Schematic diagram of the equipment used in the installation for the study of low-voltage current-voltage characteristics: 1 and 2 – wire cathode and anode; 3 – video camera. The inset shows a video image of EHD flows at a speed of 188 mm/s

Измерения ВАХ осуществлялось высокопрецизионным пикоамперметром Keithley 6487 (погрешность 10 фА), когда основными были случайные погрешности, обусловленные нестационарностью рождения и нейтрализации зарядов в ЭГД процессах, а также токовыми шумами. Для каждого значения напряжения в течение 3 мин статистически определялись средние значения тока. Измерения начинались по истечении времени максвелловской релаксации заряда в ПМС-50, которое составляло от 2 до 3 мин. Были изучены ВАХ ЭГД для образцов электродов после лазерного скрайбирования с шагом 50 и

80 мкм. Построенные таким образом ВАХ приведены на рисунке 4 для электрода, скрайбированного с шагом 80 мкм, когда он выступал как в роли катода, так и анода (рис. 4, а). По аналогичной схеме была изучена ВАХ для этого же электрода, но с покрытием алюминиевой магнетронной нанопленкой (рис. 4, б). Во всех случаях поверхность второго проволочного медного электрода после оптической полировки не подвергалась никакой дополнительной обработке. Все измеренные ВАХ были линейными, но характеризовались существенно отличными проводимостями.



а



б

Рис. 4. Вольт-амперные характеристики: а – скрайбированных медных электродов с шагом 50 и 80 мкм и необработанным противоэлектродом; б – электрода, скрайбированного с шагом 80 мкм и с напыленным Al в сравнении только с напыленным Al. Время напыления 100 с. Противоэлектрод необработанный

Fig. 4. CVC of: а – scribed copper electrodes with a pitch of 50 and 80 μm and an untreated counter electrode; б – of an electrode with a scribed with a pitch of 80 μm and with sputtered Al in comparison with sputtered Al only. Spraying time 100 sec. Unfinished counter electrode

В случае использования скрайбированных электродов в качестве анода в паре с электродом сравнения (необработанным) шаг скрайбирования мало влияет на проводимость (наклон ВАХ) системы (рис. 4, а). Для скрайбированных электродов в качестве катода для электрода с шагом 50 мкм наблюдается более крутая ВАХ по сравнению с шагом 80 мкм. Это объясняется более развитой поверхностью электрода с шагом скрайбирования 50 мкм (см. вставки сканов РЭМ на рис.4, а). В этом случае происходило перекрытие лазерных дорожек в процессе модификации и, соответственно, большей термодформацией поверхности. Однако «катодные» ВАХ всегда ниже «анодных» в случае только скрайбированных поверхностей.

Обработка скрайбированием приводит к большому отличию в зависимостях ВАХ (см. рис. 4, б). Скрайбированный катод ($h = 80$ мкм) (в паре с эталонным), а затем напылённый Al (100 с) даёт ВАХ явно нелинейный характер, причём ВАХ «катода», в отличие от предыдущего случая, лежит выше ВАХ «анода». По сравнению с ВАХ «катода» просто напылённого Al токовые значения в случае скрайбирования возросли на 77%. Для напылённого Al (без скрайбирования в тех же условиях) ВАХ «катода» лежит ниже ВАХ «анода», как и в случае только скрайбированных электродов предыдущего рисунка.

В следующей серии ВАХ (рис. 5, а, б) в аналогичных условиях использова-

лись пары медных электродов с напылением металлов разной работы выхода электронов Al, Cr, Ni ($t_{\text{нап}} = 100$ с) на скрайбированную с шагом 80 мкм поверхность и сравнение с электродами с напылением Pt на необработанную медную поверхность и с медным электродом со скрайбированной с шагом 80 мкм поверхностью. Противоположен сравнения во всех случаях необработанный. Низковольтные ВАХ для всех электродов, используемых в качестве катода с лазерным скрайбированием шагом 80 мкм и напылением Al, Cr, Ni ($t_{\text{нап}} = 100$ с), носят нелинейный характер. По сравнению с просто скрайбированным медным электродом токовые значения ВАХ этих электродов возрастают на 120%. Зависимость характеристик от работы выхода электронов с поверхностей МНП мало заметна. Хотя для Al ($\phi_{\text{вых}} = 4,06...4,26$ эВ) ВАХ лежит выше, чем для Cr (4,5 эВ) и Ni (5,04...5,35 эВ).

Для катодов с напылением Pt (на установке нанесения металлов JEOL JFC-1600) в течение 60 с при токе 40 мА и для скрайбированного медного электрода с шагом 80 мкм носят линейный характер. Несмотря на то, что работа выхода Pt (5,3 эВ) выше, чем работа Cu (4,53... 5,1), ВАХ для скрайбированного ненапылённого электрода находится ниже. Это показывает, что наноструктурирование необработанного (гладкого) электрода платиной даёт лучшее зарядообразование, чем сильно развитая мик-

роструктурами скрайбированная поверхность медных электродов без напыления. Можно заключить, что локальные

напряжённости наноструктур платиновых МНП выше по значениям, чем на структурах скрайбированной меди.

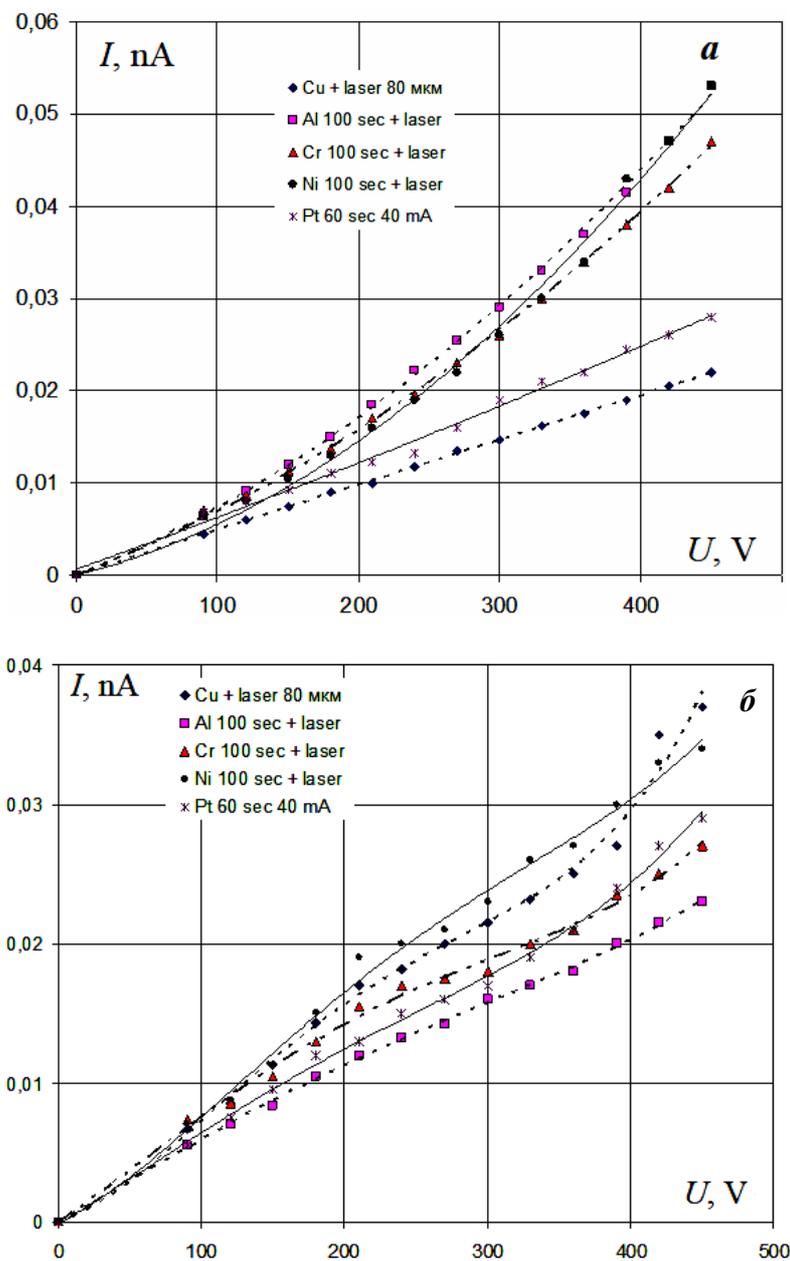


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики: а – ВАХ медных электродов в качестве катодов с напылением Al, Cr, Ni ($t_{\text{нап}} = 100$ с) на скрайбированную с шагом 80 мкм поверхность и электродов с напылением Pt ($t_{\text{нап}} = 60$ с при токе 40 мА) на необработанную медную поверхность и медным электродом со скрайбированной с шагом 80 мкм поверхностью (противоэлектрод необработанный); б – тех же медных электродов, используемых в качестве анодов

Fig. 5. CVC of: a – copper electrodes as cathodes coated with Al, Cr, Ni ($t_{\text{sp}} = 100$ sec) on a surface scribed with a step of 80 μm and electrodes with Pt sputter ($t_{\text{sp}} = 60$ s at a current of 40 mA) on an untreated copper surface and copper electrode-house with a surface scribed with a step of 80 microns (The counter electrode is raw); b – the same copper electrodes used as anodes

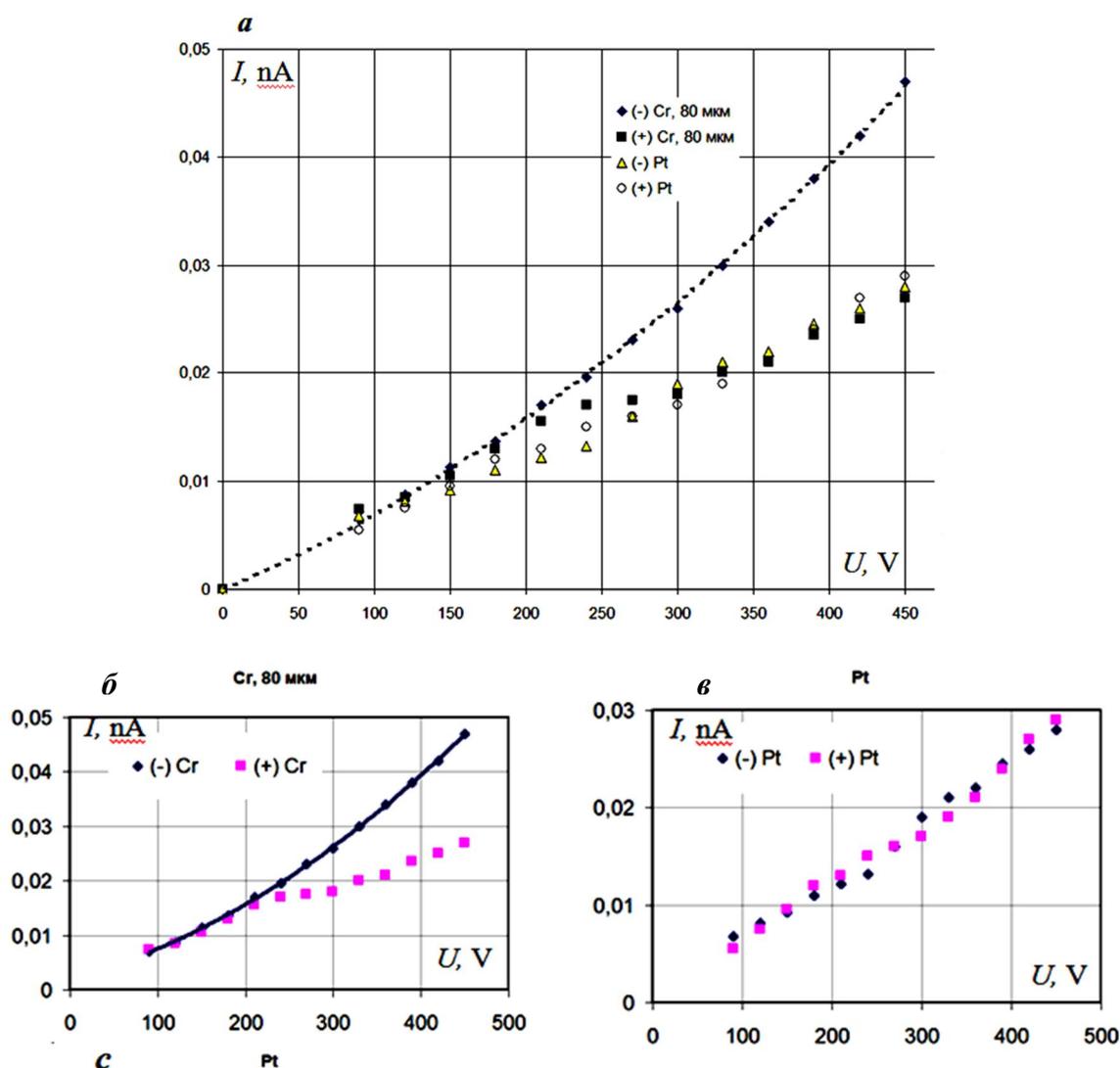


Рис. 6. Сравнительные ВАХ: а – для медного проволочного электрода, скрайбированного с шагом 80 мкм и покрытого Cr и необработанного медного электрода покрытого Pt; б – выделенные отдельно ВАХ для электрода скрайбированного с шагом 80 мкм и покрытого Cr; в – выделенные отдельно ВАХ для необработанного медного электрода, покрытого Pt

Fig. 6. Comparative CVCs: а - for a copper wire electrode scribed with a step of 80 μm and coated with Cr and an untreated copper electrode coated with Pt; б – separate I-V characteristics for an electrode scribed with a step of 80 μm and coated with Cr; в – separate I-V characteristics for an untreated copper electrode coated with Pt

Более схожий характер имеют ВАХ для тех же электродов с аналогичными измерениями в случае использования их в качестве анодов. Для электродов в качестве анодов с напылением Al, Cr, Ni

($t_{\text{нап}} = 100$ с) на скрайбированную с шагом 80 мкм поверхность и электродов с напылением Pt ($t_{\text{нап}} = 60$ с при токе 40 мА) на необработанную медную поверхность и медным электродом со

скрайбированной с шагом 80 мкм поверхностью по сравнению с катодными характеристиками можно отметить небольшое уменьшение скорости (элемент насыщения) роста ВАХ в средней части. Вероятно, это связано с замедленной разрядкой положительных ионов, инжектированных с модифицированных анодов (из-за слабой инжекции отрицательных зарядов с необработанных катодов при невысоких напряжённостях) и, соответственно, с возникшей неравновесностью диссоционно-рекомбинационных реакций в объёме диэлектрика. При дальнейшем увеличении напряжения усиление вброса отрицательных зарядов с необработанных электродов приводит к разрядке положительных и дальнейшему увеличению роста ВАХ. Обозначения точек на графиках рисунков 5, *a* и *b* для удобства сохранены. В частности, не наблюдается различия в ходе ВАХ отдельно для скрайбированных анодов по сравнению с их катодными характеристиками. Самый большой рост «катодных» ВАХ по сравнению с «анодными» наблюдается для электрода, скрайбированного и напылённого Al.

Рисунок 6, *a*, *b* (как и рисунки 4, *b* и 5, *a*) показывает, что монотонно нелинейный характер токовым зависимостям с резким возрастанием ВАХ в случае использования модифицированных поверхностей проволочных электродов в качестве катодов придаёт последовательное лазерное скрайбирование и маг-

нетронное напыление. У всех электродов, используемых в качестве анода и модифицированных любым способом (лазером, магнетроном или их сочетанием), в наличии уменьшение скорости роста ВАХ в средней части (рис. 4, *a*; 5, *b*; 6, *a*, *b*). Данный эффект зависит не столько от вида структур на поверхности анодов, сколько от электрохимических процессов в рабочей жидкости ПМС-50.

Результаты и их обсуждение

Электрофизические исследования ЭГД-системы с парой параллельных медных проволочных электродов в жидком диэлектрике ПМС-50 показали, что в случае структурирования поверхности одного из электродов, с одной стороны, только лазерным скрайбированием или магнетронным напылением (Al, Cr, Ni, Pt), с другой – лазерным скрайбированием и магнетронным напылением тех же металлов приводит как к изменению электропроводности системы, так и к ходу ВАХ при использовании структурированных электродов в качестве анода и катода. При использовании модифицированного электрода (лазер или магнетрон) в качестве анода электропроводность системы выше на 10–15%, чем при их использовании в качестве катода. В первом случае в средней части ВАХ имеется участок падения скорости возрастания тока (для любых модифицированных электродов), а во втором ВАХ в пределах погрешности токовых шумов линейна на всём участке изменения

напряжения (0...500 В) (см. рис. 4, а, б; 5, а, б; 6). Последнее соответствует классическому ходу низковольтного участка ВАХ жидкого диэлектрика. В случае структурирования лазером (с шагом 50 и 80 мкм) катода линейность ВАХ не нарушается (см. рис. 4, а). Кардинально меняется электропроводность и проявляется нелинейность ВАХ с самых низких подаваемых напряжений при подаче отрицательного потенциала на подвергнутые и лазерному скрайбированию, и магнетронному напылению (Al, Cr, Ni) электроды (см. рис. 4, б; 5, 6, а), что свидетельствует о смене механизма электропроводности и усилению катодной (электронной) инжекции за счёт дополнительного структурирования магнетронным напылением микро- и наноструктур после лазерной абляции.

По результатам исследований можно заключить, что плотность инжекционного тока заметно выше на электродах, где образованные после лазерного скрайбирования микро- и наноструктуры получают магнетронное модифицирование поверхности. Для электродов, взятых в качестве катодов с напылением Ni, Al, Cr, наблюдается нелинейный рост ВАХ в начальном участке роста напряжений. Можно предположить, что усиление инжекции за счёт локального электрического поля на вершинах возникших при магнетронном напылении добавочных наноразмерных структур приводит к зарядообразованию по механизму, аналогичному автоэмиссионному.

Только электроны захватываются молекулами жидкости и примесями. О существовании экспоненциальной зависимости (подобной автоэлектронной) эмиссии электронов с вершин игольчатых металлических электродов на границе металл – жидкий диэлектрик свидетельствуют экспериментальные зависимости ВАХ, выполненные в [27]. Полученные нами ВАХ укладывались в зависимость, описываемую законом Фаулера – Нордгейма, который в приближении простого треугольного потенциального барьера на эмиттере [28], создаваемого выступающими наноструктурами на модифицированных поверхностях электродов [28]:

$$j = \frac{\alpha E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{E}\right), \quad (1)$$

где j – плотность тока с вершины структуры, $\alpha = e^3/(8\pi h)$; $b = 4\sqrt{2m}/(e\hbar)$; e – элементарный заряд; ϕ – работа выхода материала инжектора; m – эффективная масса электрона; $h, \hbar = h/(2\pi)$ – постоянная Планка.

Дискуссионным является вопрос о целесообразности использования вышеуказанного закона для описания инжекционных процессов на структурированных поверхностях металлических электродов в диэлектрических жидкостях. В таких условиях автоэмиссионную зависимость для описания экспериментальных данных относительно полного тока J можно представить

$$\lg\left(\frac{J}{U^2}\right) = 10,188 - 0,297 \frac{\varphi^{3/2}}{\beta} f(y) \frac{1}{U} + \lg\left(\frac{S\beta^2}{\varphi t^2(y)}\right), \quad (2)$$

где $t(y)$ и $f(y)$ – затабулированные маломеняющиеся функции параметра y , которые учитывают влияние на автоэмиссионный ток понижения потенциального барьера; S – площадь инжектирующей поверхности структур; β – форм-фактор.

В координатах Фаулера – Нордгейма расчетная зависимость (2) представлена на рисунке 7. С напряжения между электродами ~ 330 В и выше участок этой зависимости можно считать линейным. Это может быть обусловлено инициацией туннелирования электронов непосредственно в жидкость и последующим захватом молекулами жидкости

(при наличии электронно-акцепторными примесями) с возникновением отрицательных ионов за счет локальных электрических полей на вершинах микро- и наноструктур. Наряду с этим молекулы диэлектрической жидкости, поляризованные в локальных полях в приповерхностной области наноструктур, дополнительно снижают потенциальный барьер для туннелирования электронов, делая его даже ниже, чем при вакуумной автоэмиссии. При напряжениях меньших ~ 330 В, кроме объёмных диссоциационно-рекомбинационных механизмов, нелинейность автоэмиссионной электропроводности может быть объяснена усилением влияния эффекта Вина на тех же структурах поверхности электродов.

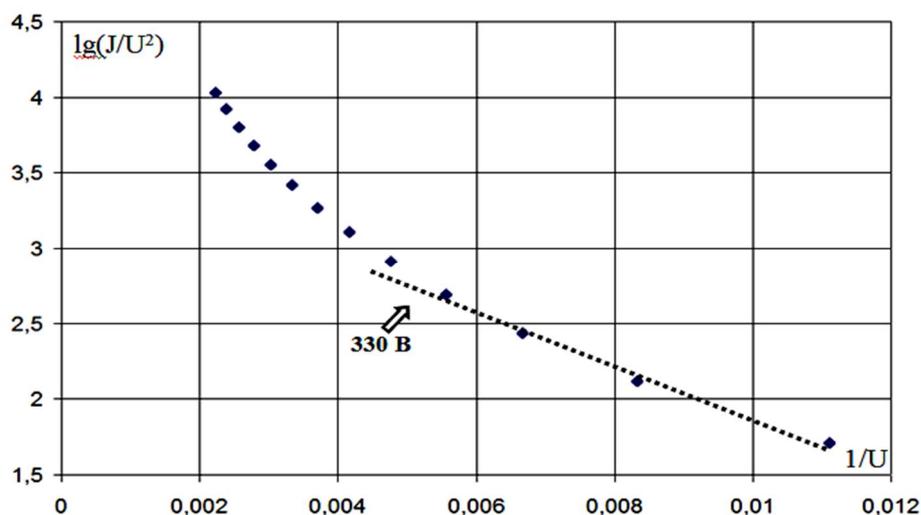
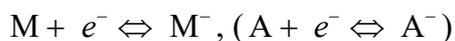


Рис. 7. Экспериментальная зависимость в координатах Фаулера – Нордгейма для медного проволочного электрода, скрайбированного с шагом 80 мкм и покрытого Al, используемого в качестве катода

Fig. 7. Experimental dependence in Fowler-Nordheim coordinates for a copper wire electrode scribed with a step of 80 μm and coated with Al used as a cathode

Зарядообразование на приповерхностных структурах, распределённых по поверхности катода, можно описать следующей восстановительной реакцией:



или для полярной среды



где M и A – молекулы соответственно неполярной жидкости и примеси, обладающей большим сродством к электрону; R – радикал (например, в спиртах это группа $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \dots$, а в нитробензоле – бензольное кольцо); X – функциональная группа электроакцептора (в спиртах – гидроксильная группа OH , а в нитробензоле – группа NO_2); $(R - X)$ – молекула полярной жидкости. Функциональная группа X , с одной стороны, определяет высокую химическую активность на поверхности межфазной границы «металл – жидкий диэлектрик», с другой стороны, определяет смещение отрицательного заряда от радикала к группе X , сопровождаемое поляризацией молекулы $(R - X)$.

Выводы

Лазерное скрайбирование поверхности электродов приводит к формированию многомасштабного структурирования с размерами как на микроуровне до 10 мкм, так и наноровне – ~80...120 нм.

Последовательная модификация поверхности проволочных электродов посредством лазерного скрайбирования и магнетронного напыления металлов (Al , Ni , Cr) усиливает инжекцию отрицательных зарядов с катода за счет коэффициента усиления в локально создаваемых на вершинах наноструктур электрических полях, что приводит к нелинейному росту даже начального участка ВАХ.

Отмечен существенный рост инжекционных свойств отрицательных зарядов на электродах с комплексной обработкой (последовательное лазерное скрайбирование и магнетронное напыление), что свидетельствует о доминирующем влиянии островкового (Вольмера – Вебера) механизма роста магнетронных покрытий.

Получено соответствие ВАХ в координатах Фаулера – Нордгейма с ее расчетной зависимостью (2), начиная с напряжения ~330 В, что объяснено инициацией туннелирования электронов непосредственно в жидкость и последующим захватом молекулами жидкости (при наличии электронно-акцепторными примесями) с возникновением отрицательных ионов как за счет приповерхностных локальных электрических полей на вершинах микро- и наноструктур, так и поляризованных в этих полях молекул диэлектрической жидкости.

Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
2. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс [и др.]; под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
4. Суздальев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Либроком, 2009. 592 с.
5. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев // Успехи физических наук. 2009. Т. 179, № 1. С. 35–64.
6. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
7. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 123–156.
8. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 8. С. 731–763.
9. DNA Assisted Assembly of Multisegmented Nanowires / J. Lee, A. A. Wang, Y. Rheem, B. Yoo, A. Mulchandani, W. Chen, N. V. Myung // Electroanalysis. 2007. Vol. 19, is. 22. P. 2287–2293.
10. Влияние электрических полей на процессы самоорганизации в ультрадисперсном растворе многостенных углеродных нанотрубок / А. П. Кузьменко, Т. П. Наинг, А. Е. Кузько, М. М. Тан // Журнал технической физики. 2020. Т. 90, № 2. С. 268–277.
11. Магнито- и электродинамическое структурирование в магнитореологических жидкостях на основе магнетита / А. П. Кузьменко, Тан, А. И. Жакин, А. Е. Кузько, Н. Ю. Гранкин, О. Ю. Черных // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 59–78.
12. Самоорганизация квазирезонансных систем плазма-конденсат / В. И. Перекрестов, В. И. Перекрестов, А. И. Олемский, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, № 5. С. 1003–1009.
13. Жакин А. И. Электродинамика заряженных поверхностей // Успехи физических наук. 2013. Т. 183, № 2. С. 153–177.
14. Изучение переходных процессов и влияние поверхностной структуры электродов на теплоотдачу в проволочном ЭГД теплообменнике / А. И. Жакин, А. Е. Кузько, П. А. Белов, А. Н. Лазарев // Электронная обработка материалов. 2011. № 47 (3). С. 54–60.

15. Механизмы генерации наноразмерных металлических частиц при электрическом взрыве проводников / Н. Б. Волков, А. Е. Майер, В. С. Седой, Е. Л. Фенько, А. П. Яловец // Журнал теоретической физики. 2010. Т. 80, вып. 4. С. 77–80.

16. Sedoi V. S., Ivanov Y. F. Particles and crystallites under electrical explosion of wires // Nanotechnology. 2008. Vol. 19, no. 14. <http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/14/145710>.

17. Наносекундный электрический взрыв тонких проволочек / А. Е. Тер-Оганесьян, С. И. Ткаченко, В. М. Романова, А. Р. Мингалеев, Т. А. Шелковенко, С. А. Пикуз // Физика плазмы. 2005. Т. 31, вып. 10. С. 919–926.

18. Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия / В. И. Перекрестов, А. В. Коропов, С. Н. Кравченко, В. И. Перекрестов // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, вып. 6. С. 1131–1136.

19. Интерпретация экспериментальных данных по электрическому взрыву тонких проволочек в воздухе / С. А. Пикуз, С. И. Ткаченко, Д. А. Баришпольцев, Г. В. Иваненков, А. Р. Мингалеев, В. М. Романова, А. Е. Тер-Оганесьян, Т. А. Шелковенко // Письма в Журнал технической физики. 2007. Т. 33, вып. 15. С. 47–55.

20. Транспорт электронов в монодисперсных структурах металлов / В. И. Козуб, В. М. Кожевин, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич // Письма в Журнал технической физики. 2008. Т. 81, вып. 5. С. 287–291.

21. Кузьменко А. П., Кузько А. Е., Тимаков Д. И. Влияние на зарядообразование электрических полей на поверхностях наноструктурированных электродов // Журнал теоретической физики. 2013. Т. 83, вып. 2. С. 91–96.

22. Диссипативные наноструктуры и универсальность Фейгенбаума в неравновесной нелинейной динамической системе металл – мощное поляризованное ультракороткоимпульсное излучение / В. С. Макин, Р. С. Макин, А. Я. Воробьев, Чунлей Гуо // Письма в Журнал теоретической физики. 2008. Т. 34, вып. 9. С. 55–64.

23. Фемтосекундная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана / Е. В. Голосов, В. И. Емельянов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, Ю. Н. Новоселов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Т. 90, вып. 2. С. 116–120.

24. Кузько А. Е. Особенности изменения микрорельефа поверхностей электродов при электроконвекции в ПМС-50 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2014. № 1. С. 24–30.

25. Кузько А. Е., Кузьменко А. П., Лазарев А. Н. Использование АСМ в расчёте инъекции зарядов при электроконвекции // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 2. С. 32–37.

26. Наноразмерная характеристика металлических магнетронных нанопленочных мультислоев из Cr, Cu, Al, Ni на ситалле / А. П. Кузьменко, Нау Динт, А. Е. Кузько, Мьо

Мин Тан, Тант Син Вин, А. И. Колпаков // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 194–202.

27. Стишков Ю. К., Чирков В. А. Формирование электрогидродинамических течений в сильнонеоднородных электрических полях при двух механизмах зарядообразования // Журнал теоретической физики. 2012. Т. 82, вып. 1. С. 3–13.

28. Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма. М.: Наука, 2006. 490 с.

References

1. Pool Ch., Owens F. Nanotekhnologii [Nanotechnology]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2005. 336 p.

2. Gusev A. I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 416 p.

3. Whitesides J., Eigler D., Anders R., eds. Nanotekhnologiya v blizhaishem desyatiletii. Prognoz napravleniya issledovaniy [Nanotechnology in the next decade. Research direction forecast]; ed. by M. K. Roko, R. S. Williams, P. Alivisatos. Moscow, Mir Publ., 2002. 292 p.

4. Suzdalev I. P. Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials]. Moscow, Libro-com Publ., 2009. 592 p.

5. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svoystva tverdykh i sverkhtverdykh nanokompozitnykh pokrytii [Structure and properties of solid and superhard nanocomposite coatings]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Achievements of physical science*, 2009, vol. 179, no. 1, pp. 35–64.

6. Golovin Yu. I. Vvedenie v nanotekhniku [Introduction to nanotechnics]. Moscow, Machine Building Publ., 2007. 496 p.

7. Roldugin V. I. Samoorganizatsiya nanochastits na mezhfaznykh poverkhnostyakh [Self-organization of nanoparticles on interfacial surfaces]. *Uspekhi khimii = Advances in chemistry*, 2004, vol. 73, no. 2, pp. 123–156.

8. Tretyakov Yu. D. Protsessy samoorganizatsii v khimii materialov [Self-organization processes in the chemistry of materials]. *Uspekhi khimii = Advances in chemistry*, 2003, vol. 72, no. 8, pp. 731–763.

9. Lee J., Wang A. A., Rheem Y., Yoo B., Mulchandani A., Chen W., Myung N. V. DNA Assisted Assembly of Multisegmented Nanowires. *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, is. 22, pp. 2287–2293.

10. Kuzmenko A. P., Naing T. P., Kuzko A. E., Tan M. M. Vliyanie elektricheskikh polei na protsessy samoorganizatsii v ul'tradispersnom rastvore mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok [Influence of electric fields on self-organization processes in ultrafine solution of

multi-walled carbon nanotubes]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of Technical Physics*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 268–277.

11. Kuzmenko A. P., Tan M. M., Zhakin A. I., Kuzko A. E., Grankin N. Yu., Chernykh Yu O. Magnito- i elektrodinamicheskoe strukturirovanie v magnitoreologicheskikh zhidkostyakh na osnove magnetita [Magneto- and electrodynamic structuring in magnetite-based magnetorheological liquids]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Technics and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 4, pp. 59–78.

12. Perekrestov V. I., Olemsky A. I., Kornushchenko A. S., Kosminskaya Yu. A. Samoorganizatsiya kvazirezonsnykh sistem plazma-kondensat [Self-organization of quasi-resonant plasma-condensate systems]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2009, vol. 51, no. 5, pp. 1003–1009.

13. Zhakin A. I. Elektrogidrodinamika zaryazhennykh poverkhnostei [Electrohydrodynamics of charged surfaces]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in Physical Sciences*, 2013, vol. 183, no. 2, pp. 153–177.

14. Zhakin A. I., Kuzko A. E., Belov P. A., Lazarev A. N. Izuchenie perekhodnykh protsessov i vliyanie poverkhnostnoi struktury elektrodov na teplootdachu v provolochnom EGD teploobmennike [Study of transient processes and the influence of the surface structure of electrodes on heat transfer in a wire EHD heat exchanger]. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic Processing of Materials*, 2011, no. 47 (3), pp. 54–60.

15. Volkov N. B., Mayer A. E., Sedoy V. S., Fenko E. L., Yalovets A. P. Mekhanizmy generatsii nanorazmernykh metallicheskh chastits pri elektricheskom vzryve provodnikov [Mechanisms for the generation of nanosized metal particles in the electric explosion of conductors]. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki = Journal of Theoretical Physics*, 2010, vol. 80, is. 4, pp. 77–80.

16. Sedoi V. S., Ivanov Y. F. Particles and crystallites under electrical explosion of wires. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 14. <http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/14/145710>.

17. Ter-Oganesyan A. E., Tkachenko S. I., Romanova V. M., Mingaleev A. R., Shelkovenko T. A., Pikuz S. A. Nanosekundnyi elektricheskii vzryv tonkikh provolochek [Nanosecond electric explosion of thin wires]. *Fizika plazmy = Plasma Physics*, 2005, vol. 31, is. 10, pp. 919–926.

18. Perekrestov V. I., Koropov A. V., Kravchenko S. N. Obrazovanie ostrovkovykh struktur pri osazhdenii slaboperesyshchennykh parov alyuminiya [Formation of island structures during the deposition of slightly supersaturated aluminum vapor]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2002, vol. 44, is. 6, pp. 1131–1136.

19. Pikuz S. A., Tkachenko S. I., Barishpoltsev D. A., Ivanenkov G. V., Mingaleev A. R., Romanova V. M., Ter-Oganesyan A. E., Shelkovenko T. A. Interpretatsiya eksperimen-

mental'nykh dannykh po elektricheskomu vzryvu tonkikh provolochek v vozdukh [Interpretation of experimental data on electrical explosion of thin wires in the air]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2007, vol. 33, no. 15, pp. 47–55.

20. Kozub V. I., Kozhevin V. M., Yavsin D. A., Gurevich S. A. Transport elektronov v monodispersnykh strukturakh metallov [Transport of electrons in monodisperse structures of metals]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2008, vol. 81, is. 5, pp. 287–291.

21. Kuzmenko A. P., Timakov D. I. Vliyanie na zaryadoobrazovanie elektricheskikh polei na poverkhnostyakh nanostrukturirovannykh elektrodov [Influence on the charge formation of electric fields on the surfaces of nanostructured electrodes]. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki = Journal of Theoretical Physics*, 2013, vol. 83, is. 2, pp. 91–96.

22. Makin V. S., Vorobyov A. Ya., Chunlei Guo. Dissipativnyye nanostruktury i universal'nost' Feigenbauma v neravnovesnoi nelineinoi dinamicheskoi sisteme metal – moshchnoe polyarizovannoe ul'trakorotkoimpul'snoe izluchenie [Dissipative nanostructures and Feigenbaum universality in a nonequilibrium nonlinear dynamic system of metal-powerful polarized ultrashort-pulse radiation]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2008, vol. 34, is. 9, pp. 55–64.

23. Golosov E. V., Emel'yanov V. I., Ionin A. A., Kolobov Yu. R., Kudryashov S. I., Ligachev A. E., Novoselov Yu. N., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Femtosekundnaya zapis' subvolnovykh odnomernykh kvaziperiodicheskikh nanostruktur na poverkhnosti titana [Femtosecond recording of subwavelength one-dimensional quasi-periodic nanostructures on the surface of titanium]. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoi fiziki = JETP Letters*, 2009, vol. 90, is. 2, pp. 116–120.

24. Kuzko A. E. Osobennosti izmeneniya mikrorel'efa poverkhnostei elektrodov pri elektrokonveksii v PMS-50 [Features of changes in the microrelief of electrode surfaces during electroconvection in PMS-50]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2014, no. 1, pp. 24–30.

25. Kuzko A. E., Lazarev A. N. Ispol'zovanie ASM v raschete inzheksii zaryadov pri elektrokonveksii [The use of AFM in the calculation of charge injection during electroconvection]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2013, no. 2, pp. 32–37.

26. Kuzmenko A. P., Nau Dint, Kuzko A. E., Myo Min Tan, Tant Sin Win, Kolpakov A. I. Nanorazmernaya kharakterizatsiya metallicheskikh magnetronnykh nanoplenochnykh mul'tisloev iz Cr, Cu, Al, Ni na sitalle [Nanoscale characterization of metallic magnetron nanofilm multilayers of Cr, Cu, Al, Ni on glass-ceramic]. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi*

tekhniki = News of Universities. Materials of Electronic Equipmen, 2016, vol. 19, no. 3, pp. 194–202.

27. Stishkov Yu. K., Chirkov V. A. Formirovanie elektrogidrodinamicheskikh techenii v sil'noneodnorodnykh elektricheskikh polyakh pri dvukh mekhanizmax zaryadoobrazovaniya [Formation of electrohydrodynamic flows in highly inhomogeneous electric fields with two mechanisms of charge formation]. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki = Journal of Theoretical Physics*, 2012, vol. 82, is. 1, pp. 3–13.

28. Oura K., Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V., Katayama M. Vvedenie v fiziku poverkhnosti [Introduction to surface physics]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 490 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кузько Андрей Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9698-6123, Researcher ID: 7801324495

Andrey E. Kuzko, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kuzko@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9698-6123, Researcher ID: 7801324495

Жакин Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

Anatoly I. Zhakin, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

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

Кузько Анна Витальевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: avkuzko@mail.ru

Прибылов Александр Александрович, студент направления подготовки нанотехнологии и микросистемная техника, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pribylovaleksandr99@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7565-1874, Researcher ID: AAE-6228-2022

Юшин Василий Валерьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры охраны труда и окружающей среды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ushinvv@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1391-4229

Anna V. Kuzko, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: avkuzko@mail.ru

Alexander A. Pribylov, Student of the Direction of Training in Nanotechnology and Microsystem Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pribylovaleksandr99@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7565-1874, Researcher ID: AAE-6228-2022

Vasily V. Yushin, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Occupational Safety and Environment, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ushinvv@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1391-4229

Оценка качества мяса курицы измерением рН и электропроводности его водного экстракта

С. Д. Пожидаева¹ ✉, К. Ф. Янкив¹, Т. А. Задубровская¹, Ю. А. Миргород¹

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

✉ e-mail: pozhideava_kursk@mail.ru

Резюме

Цель – исследовать возможность оценки качества охлажденного мяса курицы простыми методами для выявления нарушений условий хранения и замены процесса охлаждения (при температуре от 0 до 4°С), в процессе которого цвет, вкус, запах, сочность сохраняются, но сокращается срок хранения на замораживании (температурный режим от –12°С до –18°С), сопровождающееся потерей вкуса мяса, изменением запаха, ухудшением структуры.

Методы: аналитические электрохимические методы измерения рН и удельной электропроводности водного экстракта мяса в комплексе с органолептическим контролем и оценкой внешнего вида.

Результаты. Исследовано влияние длительности нахождения охлажденного мяса в неблагоприятных для хранения условиях (26±1°С) на рН и электропроводность его водного экстракта. Установлено, что незначительное нарушение условий хранения и пребывания мяса курицы в таких условиях не сказывается на величине рН, его значение остаётся в диапазоне, характерном для качественного мяса. Выход за указанный интервал значений рН наблюдается только через сутки пребывания мяса при повышенных температурах.

В работе оценена возможность использования аналитических электрохимических методов для выявления замены охлаждения мяса замораживанием, проводимым с целью увеличения срока хранения охлажденного мяса.

Заключение. Проведенные исследования показали, что для определения нарушений условий хранения охлажденного мяса курицы в течение трех часов при комнатной температуре использование измерения рН экстракта и его электропроводности неэффективно ввиду протекания процессов начального гниения и ослизнения в том же диапазоне рН и электропроводности. В целом использовать выбранные электрохимические методы анализа для контроля нарушения условий хранения малоэффективно без органолептического контроля.

Ключевые слова: мясо курицы; водородный показатель; электропроводность; качество мяса; текстура; режим хранения.

Финансирование: Работа выполнена в рамках работы над инженерной задачей ООО «ТК Мираторг» (Брянская область) профстажировки. РФ.

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

Для цитирования: Оценка качества мяса курицы измерением pH и электропроводности его водного экстракта / С. Д. Пожидаева, К. Ф. Янкив, Т. А. Задубровская, Ю. А. Миргород // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 169–183. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-169-183>

Поступила в редакцию 26.06.2022

Подписана в печать 22.08.2022

Опубликована 28.09.2022

About the Possibility of Using Electrochemical Analytical Methods for Control of Violations of the Conditions and Shelf Life of Chicken Meat

Svetlana D. Pozhidaeva¹ ✉, Karina F. Yankiv¹, Tatiana A. Zadubrovskaya¹
Yuriy A. Mirgorod¹

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

✉ e-mail: pozhidaeva_kursk@mail.ru

Abstract

Purpose to investigate the possibility of assessing the quality of chilled chicken meat by simple methods to identify violations of storage conditions. Assessment of the possibility of replacing the cooling process (temperature from - 0 to 4°C), during which the color, taste, smell, juiciness are preserved, but the shelf life is reduced, by freezing (temperature regime from -12 to - 18°C), accompanied by loss of meat taste, odor change, deterioration of the structure.

Methods: analytical electrochemical methods for measuring the pH and electrical conductivity of an aqueous extract of meat in combination with organoleptic control and evaluation of appearance.

Results. The effect of the duration of the chilled meat in unfavorable storage conditions (26 ± 1 °C) on the pH and electrical conductivity of its aqueous extract is investigated. It was found that a slight violation of storage conditions and the presence of chicken meat in such conditions does not affect the pH value, its value remains in the range characteristic of high-quality meat. The output of the specified range of pH values is observed only after a day of meat at elevated temperatures.

In the paper the possibility of using analytical electrochemical methods to identify the replacement of meat cooling by freezing, carried out in order to increase the shelf life of chilled meat is evaluated.

Conclusion. The conducted studies have shown that in order to determine violations of the storage conditions of chilled chicken meat for three hours at room temperature, the use of pH measurement of the extract and its electrical conductivity is not effective, due to the processes of initial rotting and sliming in the same range of pH and electrical conductivity. In general, it is ineffective to use the selected electrochemical methods of analysis to control violations of storage conditions without organoleptic control.

Keywords: chicken meat; hydrogen index; meat quality; texture; storage; storage mode.

Funding: The work was carried out as part of the work on the engineering task of LLC "TK Miratorg" (Bryansk region) professional training.RF.

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

For citation: Pozhidaeva S. D., Yankiv K. F., Zadubrovskaya T. A. About the Possibility of Using Electrochemical Analytical Methods for Control of Violations of the Conditions and Shelf Life of Chicken Meat. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 169–183. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-169-183>

Received 26.06.2022

Accepted 22.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Мясо курицы, по утверждению диетологов, является оптимальным источником белка и аминокислот в рационе питания людей, чему способствует ряд факторов [1; 2]. Во-первых, входящие в состав жира триглицериды представлены стеариновой, пальмитиновой, олеиновой, линолевой, миристиновой, лауриновой кислотами, усваиваются на 93%. Во-вторых, мясо характеризуется низким содержанием летучих жиров (не превышает 0,1–0,23%) [2]. В-третьих, оно на 50–70% состоит из воды, а по содержанию минеральных веществ и витаминов и по ценности приравнивается к морепродуктам.

Доступные лабораторные методы анализа качества мяса основываются на измерении свойств животной ткани и использовании различных методов определения массовой доли влаги (гравиметрия или центрифугирование) [3].

Из литературы [3] известно, что pH экстракта качественного мяса курицы лежит в диапазоне 5,5–6,5. Это значение

устанавливается через 24 ч хранения при 4°C за счёт прекращения к этому моменту анаэробных процессов распада гликогена и накопления молочной кислоты. Именно в этом диапазоне происходит образование азотсодержащих соединений, влияющих на вкус мяса [4]. Отклонения от указанного диапазона используются в аналитическом контроле. Зависимость pH от соблюдения техник убоя лежит в основе определения пороков сырья [5], а также позволяет выявлять соблюдение рациона питания и условий содержания птицы (болезни, травмы, стрессы)¹ [4; 7].

Вследствие протекающих биохимических и окислительных процессов с участием белков, жиров, аминокислот [6] в мясе изменение внешних характеристик непосредственно сопровождается изменением pH его водного экстракта. Рост бактерий влияет на соотношение кислотно-щелочного баланса, поэтому pH напрямую влияет на его состояние, вкусовые качества, цветовые характеристики, сочность, нежность, влагоудерживающие способности.

¹ Определение pH мяса и мясопродуктов. URL: http://techpharm.ru/animals3_vet3-

95?ysclid=14x22qsc3b941109674) (дата обращения: 22.05.2022).

Анализ литературы показал наличие зависимости от pH вкусовых качеств мяса [6], текстуры и цвета, наличия или отсутствия запаха, способности удерживать влагу [2; 5; 6].

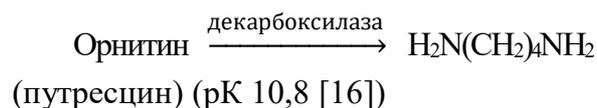
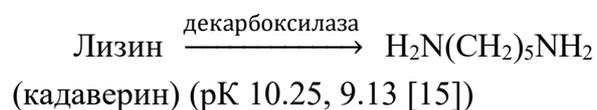
Измерения pH мяса на практике проводят путем погружения электродов в гомогенизированную массу [7], использованием прокалывающего электрода, адаптированного для проведения измерений в твердых продуктах питания [8], колориметрически в аппарате Михаэлиса в компораторе Вальполя, ионометрически [9], потенциометрически [10].

Проводимые по теме исследования затрагивают, главным образом, контроль физико-химических характеристик через 24 часа после убоя куриц. Вместе с тем соблюдение санитарных правил, последующее хранение и обработка продукта вносит немалую лепту в процессы при хранении мяса. Гидролитический распад жира, инициируемый свободным кислородом, светом и повышенной температурой, а также его интенсивность являются основными в определении срока хранения мяса [6; 11; 14–16], именно поэтому охлаждение мяса является одним из способов сохранения качества продукта. Но не стоит забывать, что, несмотря на понижение температуры и гибель большинства микроорганизмов на поверхности и в толще мяса [12; 17], оно не становится стерильным: стафилококки сохраняют жизнеспособность и продолжают размножаться в течение 30 дней при -20°C , кишечная палочка начинает появляться

только спустя 6 месяцев в аналогичных условиях.

Порчу мяса, в частности загар и гниение, можно определить аналитическими методами. Ферментативные процессы при загаре [9; 10; 16] под действием тканевых ферментов: автолиз, распад гликогена, миоглобина, серосодержащих аминокислот, сопровождающиеся накоплением углекислоты и сероводорода (кислых продуктов), – уменьшают pH и сопровождаются появлением кислого запаха.

Обсеменение спорами бактерий и другими микроорганизмами возможно как при жизни птицы, так и при нарушении правила санитарных норм, в том числе нарушении температурных режимов хранения мяса. Под действием гнилостных бактерий разложение белков и жиров с образованием этилендиамина, метилмеркаптана, таурина, диметиламина, триметиламина, пептонов и аминокислот [13] (ГОСТ 21237-75. Мясо. Методы бактериологического анализа), сопровождается ростом pH и появлением неприятного запаха за счёт образующихся при распаде диаминов, кадаверина и путресцина:



Вместе с тем проводимые по теме исследования затрагивают главным образом, изменения физико-химических характеристик мяса через 24 часа после

убоя птицы. Оценка возможности применения аналитических методов контроля для выявления нарушений условий хранения (температуры, длительности хранения, многократной заморозки) для недопущения продажи размороженного мяса под видом охлажденного, путём выявления связи между нарушениями условий хранения и качеством мяса измерением электрохимических свойств экстракта мяса курицы проводится в данной работе.

Материалы и методы

В процессе работы исследовалась зависимость продолжительности и условий хранения мяса курицы с электрохимическими показателями (рН и удельной электропроводностью) с целью выявления потенциальной возможности использования этих параметров в качестве индикаторов нарушения условий хранения мяса. Оценку последних проводили в комплексе с контролем изменения вкусовых характеристик и внешнего вида образца.

Методика работы включала оценку внешнего вида образца мяса курицы со всех сторон на наличие или отсутствие дефектов в виде трупных пятен, синяков, разрывов кожи и туши, загара, гипостаза для исключения возможности влияния техники убоя и болезни птицы на изучаемые характеристики; определение цвета, степени и интенсивности пигментации, текстуры мяса курицы, в частности эластичности, твердости, сочности, жилистости, упругости.

Проведение анализа физико-химических свойств начинали с отбора проб и приготовления водного экстракта согласно методикам ГОСТ 7269-2015. «Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести» и ГОСТ Р 51478-99 (ИСО 2917-74) «Мясо и мясные продукты. Контрольный метод определения концентрации водородных ионов (рН)».

Для определения рН мяса промытые дистиллированной водой электроды прибора погружали в 15 мл полученной вытяжки. Измерение полученного фильтрата проводили не менее трех раз за одинаковые промежутки времени и при одной и той же температуре для каждого образца на рН-метре/иономере Мульти-тест ИПЛ-101, обычная точность которого составляет $\pm 0,02$ единиц рН, а погрешность в измерении ЭДС ± 1 мВ. Измерения удельной электропроводности фильтрата проводились с помощью Мультитеста КСЛ-101 с погрешностью $\pm 2,0$ мСм/м.

Результаты и их обсуждение

Оценку влияния условий хранения проводили на образцах охлажденного мяса куриной грудки различных производителей (1 – Орловской, 2 – Белгородской, 3 – Липецкой областей) с органолептическими характеристиками, представленными в таблице 1. Выбор мяса курицы в качестве объекта исследования обусловлен высоким содержанием белка в мышечной ткани и его биохимическим составом [18].

У исходного мясного сырья были проанализированы качественные и количественные показатели: органолепти-

ческие (состояние поверхности, цвет, запах, консистенция) (табл. 1) и физико-химические, используемые в аналитическом контроле (табл. 2).

Таблица 1. Исходные данные образцов мяса курицы

Table 1. Initial data of chicken meat samples

Обра- зец	Дата			Внешний вид			Наличие дефектов		
	произ- водства	срока хранения	анализа	цвет	текстура	запах	пятна	раз- рывы	за- гар
1	07.03.22	14.03.22	13.03.22	бледно- розовый	рыхлая, влажная	слабо- кислый	-	-	-
2	17.04.22	24.04.22	20.04.22	бежевый	приятная, упругая,	запах мяса	-	-	-
3	09.05.22	17.05.22	12.05.22	бежево- серый цвет	немного липкая	запах мяса	-	-	-

Таблица 2. Характеристики образцов мяса перед испытаниями

Table 2. Characteristics of meat samples before testing

Образец	Ценность 100 г мяса*		Потенциометрические характеристики		
	пищевая (белок/жир)	энергетическая, ккал/ кДж	pH	концентрация ионов	ЭДС, мВ
1	17 / 9	150 / 628	5,551	0,337	-64,9
			5,561	0,273	-69,9
			5,507	0,258	-70,7
2	19 / 9	157 / 660	6,053	0,884	-40,9
			6,011	0,974	-38,5
			6,056	0,975	-37,5
3	19 / 10	170 / 710	5,996	0,986	-38,0
			5,999	1,100	-35,6
			5,983	1,250	-32,5

* Данные представлены производителями (на этикетках).

Различие в начальном значении pH может быть связано с образованием молочной кислоты при распаде мышечного

гликогена, запасы которого различны и определяются разными условиями убоя и хранения. Тем не менее все образцы

удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51478-99.

Для всех образцов условия хранения охлажденного мяса ($-2...+2^{\circ}\text{C}$) были намеренно нарушены путем переноса в помещение с температурой ($26\pm 1^{\circ}\text{C}$) и естественным освещением. Недостаточное охлаждение туш и последующее хранение их в помещении со

сравнительно высокой температурой ($18...25^{\circ}\text{C}$) сопровождается развитием на поверхности слизиобразующих микроорганизмов и ослизнением [5, 12], во время которого рН выходит за нижнюю границу рекомендуемого диапазона рН = $5,5...6,5$. Результаты приведены на рисунке 1.

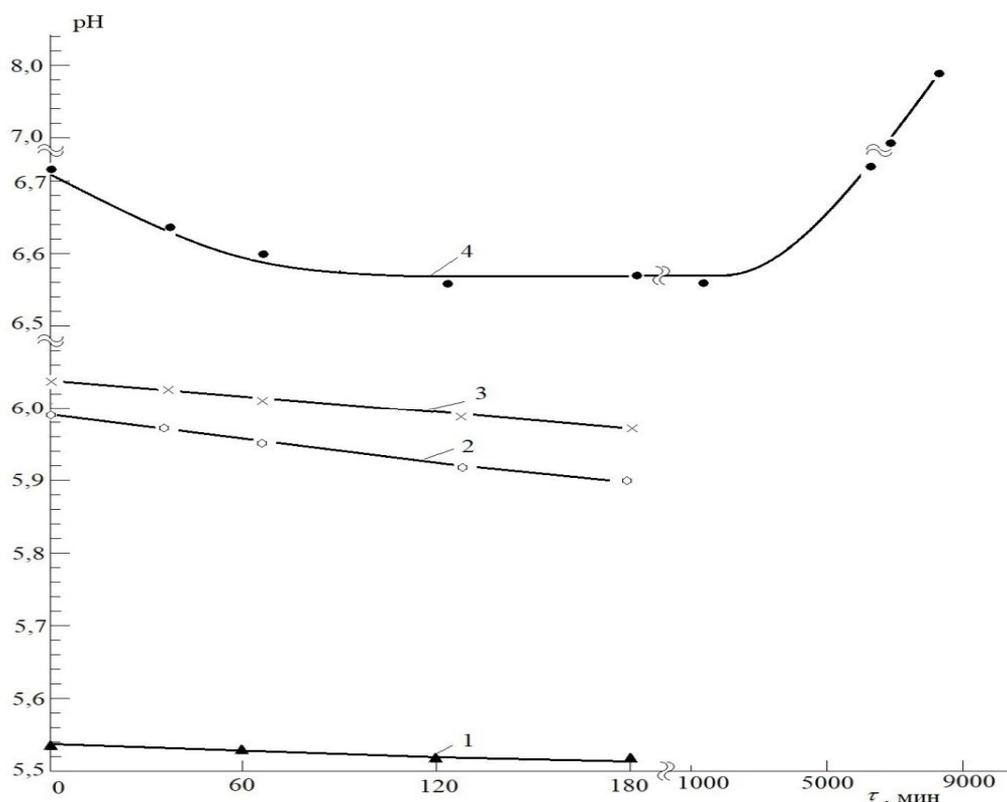


Рис. 1. Влияние длительности нахождения охлажденного мяса в неблагоприятных для хранения условиях ($26\pm 1^{\circ}\text{C}$) на рН его экстракта: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3; 4 – образец 1 после дополнительной заморозки в течение 48 часов

Fig. 1. The effect of the duration of the cooled meat in unfavorable storage conditions ($26\pm 1^{\circ}\text{C}$) on the pH of its extract: 1 – sample 1; 2 – sample 2; 3 – sample 3; 4 – sample 1 after additional freezing for 48 hours

Как видно из рисунка 1, в течение 3 часов пребывания при температурах, отличающихся от условий хранения, происходит незначительное уменьшение рН (кривые 1–3). И хотя измеренные значения входят в диапа-

зон качественного мяса по ГОСТ (рН = $5,5...6,5$), в данном случае уменьшение рН происходит за счёт накопления кислых продуктов в количестве $0,7...0,98$ моль/(кг водного экстракта), которое возможно при образовании и

развитии микрофлоры на поверхности и в глубине мяса. Молочнокислые бактерии, дрожжи, микрококки при благоприятной для них температуре активно проявляют свою деятельность, делая среду

более кислой. Пребывание мяса в течение 3 часов в нарушенных условиях хранения ослизнением не сопровождалось, но о порче мяса свидетельствует появление запаха и визуальные изменения образцов мяса (табл. 3).

Таблица 3. Изменения внешнего вида образцов мяса при отклонении условий хранения мяса с $(-2...+2^{\circ}\text{C})$ до $26\pm 1^{\circ}\text{C}$

Table 3. Changes in the appearance of meat samples when meat storage conditions deviate from $(-2...+2^{\circ}\text{C})$ to $26\pm 1^{\circ}\text{C}$

Об-разец	Длительность пребывания при температуре ($26\pm 1^{\circ}\text{C}$)		
	60	120	180
1	Мясо стало менее липким, более рыхлым, потемнело, приобрело более сильный неприятный запах	розовое, с неприятным запахом, суховатое	сухое с твердой корочкой, темно-розового цвета с затхлым запахом
2	Мясо потемнело, стало более сухим, пахнет меньше, текстура более упругая	мясо стало темнее, сухим, без запаха, еще более упругое по текстуре	мясо стало темнее, сухим, появился кислый запах
3	Слегка потемнело, стало более сухим, запах стал сильнее, немного кислый, текстура стала тверже	мясо стало еще немного темнее, более твердым и сухим, запах стал более кислым	

Различие между измеренными значениями рН и качеством мяса курицы, выявленные при несоблюдении условий хранения, свидетельствуют о том, что на данном этапе экспертизы качества мяса курицы полагаться только на аналитические методы без органолептического контроля не рекомендуется.

Проведение повторной заморозки с целью предотвращения порчи образца 1 в течение 24 часов к желаемому результату не привело: на практике зафиксирован рост рН с 5,57 до 6,71, что является

предположительно начальной стадией гниения, сопровождающейся появлением и ростом на поверхности мяса гнилостных микробов, обуславливающих распад мышечной, соединительной и жировой тканей. Стадия характеризуется рН 6,4...6,6 и выше [19].

Зависимость рН от времени пребывания этого образца на воздухе при комнатной температуре ($26\pm 1^{\circ}\text{C}$) (рис. 1, кривая 4) уже не подчиняется прямолинейной зависимости, как в случае кривых 1–3, что можно рассматривать как

проявление более сложного механизма порчи мяса. Об этом свидетельствует и правая ветвь кривой, характеризующаяся резким увеличением рН образца. Предположительно по истечении 1620 минут хранения образца мяса при комнатной температуре в системе начинают преобладать продукты щелочного характера за счёт гниения мяса.

Проводимые при этом параллельно измерения удельной электропроводности вытяжки (рис. 2) показали резкое её увеличение, что хорошо согласуется

с данными, полученными при разработке экспресс-метода оценки функционально-технологических свойств мясного сырья (свинины) на основе изучения удельной электропроводности [20]. Мышечная ткань с целостной мембраной и жидкостью внутри клетки имеет низкое значение удельной электропроводности, а разрушение мембран за счёт биохимических процессов и прекращение энергетических превращений при отсутствии гликолиза ведет к росту электропроводности.

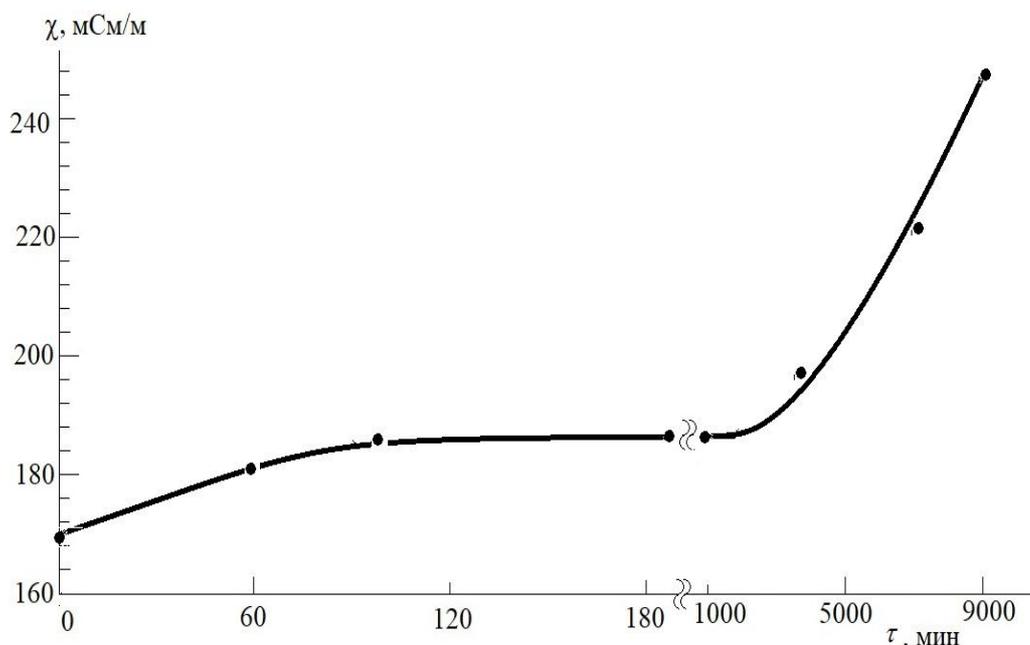


Рис. 2. Изменение электропроводности водного экстракта образца 1 охлажденного мяса курицы после дополнительной в течение 24 часов заморозки при $T = (-18 \pm 1)^\circ\text{C}$ в зависимости от времени выдерживания в неблагоприятных для хранения условиях $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$

Fig. 2. Change in the electrical conductivity of the aqueous extract of the sample 1 of chilled chicken meat after an additional 24 hours locks depending at $T = (-18 \pm 1)^\circ\text{C}$ on the holding time in unfavorable storage conditions $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$

На следующем этапе охлажденное мясо образца 1 подвергли длительной заморозке, имитируя попытку сохранения подпорченного мяса путем замора-

живания, измеряя рН после выдерживания в морозильной камере при температуре -18°C в течение 1, 2, 3, 8 суток (рис. 3).

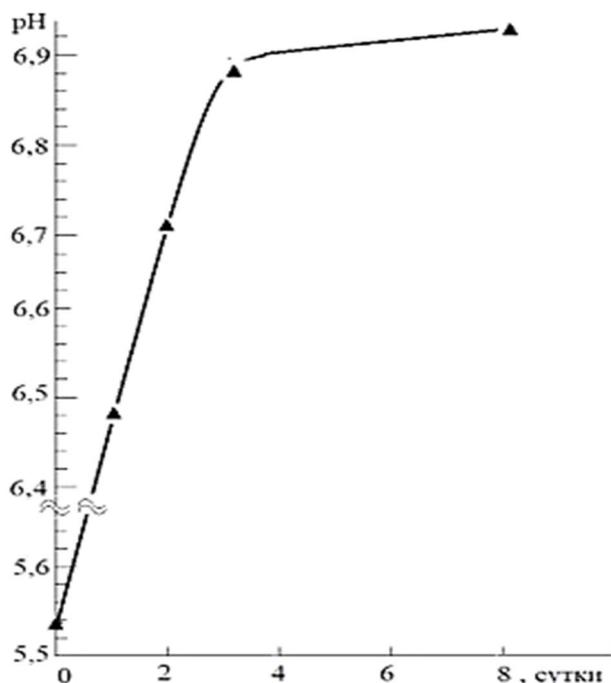


Рис. 3. Влияние длительности нахождения охлажденного мяса курицы в условиях дополнительной заморозки при $T = (-18 \pm 1)^\circ\text{C}$ на pH его экстракта

Fig. 3. The effect of the duration of the cooled chicken meat under additional freezing conditions at $T = -18 \pm 1^\circ\text{C}$ on the pH of its extract

Заморозка охлажденного мяса со сроком годности, приближающимся к его окончанию, на качество мяса сказывается неблагоприятно. Повреждение структуры тканей кристаллами льда [7; 14; 17] способствует созданию благоприятной среды для размножения бактерий, приводящих к гниению мяса, защелачивая среду, поэтому сохранить качество мяса курицы путем замораживания подпорченного мяса не удастся.

Выводы

1. Определить нарушения условий хранения охлажденного мяса курицы при пребывании при недопустимых условиях хранения в течение 3 часов при температуре $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$ путем измерения

pH водного экстракта не удастся. Происходящие при этом процессы начального гниения и ослизнения протекают в диапазоне pH, характерном для качественного мяса. Отклонения от рекомендуемого диапазона pH начинаются после пребывания свыше 24 часов в указанных условиях.

2. Заморозка охлажденного мяса при температуре $(-18 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 суток с целью повышения сроков его хранения неэффективна для сохранения качества мяса. Установлен рост pH экстракта за счёт процессов гниения. Нарушение условий может быть выявлено измерением pH водного экстракта образца мяса и за счёт роста pH вне приемлемого диапазона.

3. Рост удельной электропроводности водного экстракта наблюдается при серьёзном нарушении условий хранения (после суточного пребывания образца вне условий хранения) и не может быть самостоятельно использовано для

оценки условий хранения. Поэтому использовать выбранные электрохимические методы анализа для контроля нарушения условий хранения малоэффективно без органолептического контроля.

Список литературы

1. Нестерова С. И., Балыкова Л. Н. Анализ производства и потребления мяса в Российской Федерации // Вестник Самарского муниципального института управления. 2019. № 1. С. 75–82.

2. Сравнительный анализ жирнокислотного состава полуфабрикатов из мяса бройлеров и коагулированного меланжа / И. Л. Стефанова, И. М. Сорокина, О. А. Шестакова [и др.] // Птица и птицепродукты. 2020. № 2. С. 57–59. <https://doi.org/10.30975/2073-4999-2020-22-2-57-59>.

3. Мельченко Г. Г., Юнникова Н. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Количественный химический анализ / Кемеров. техн. ин-т пищевой промышленности. Кемерово, 2005. 104 с.

4. Дорохин Н. А. Качественные характеристики мяса цыплят-бройлеров и факторы, влияющие на них: обзор // Сельскохозяйственный журнал. 2020. № 5(13). С. 59–64.

5. Влияние электроактивированной воды на свойства мяса с аномальным автолизом / Е. И. Першина, О. С. Прибытова, С. Л. Тихонов, Л. С. Кудряшов // Мясная индустрия. 2014. № 2. С. 36–39.

6. Лисицын А. Б., Туниева Е. К., Горбунова Н.А. Окисление липидов: механизм, динамика, ингибирование // Всё о мясе. 2015. № 1. С. 10–15.

7. Донец П., Покинтелица Н. И. Исследование влияния степени механической обработки на структурно-механические и физико-химические свойства мясного сырья // Техника и технология пищевых производств. 2017. Т. 47, № 4. С. 40–45.

8. Сравнение различных методов измерения pH в мясе / O. Mäki-Petäys, H. Korkeala, T. Alanko, O. Sorvettula // Acta Vet Scand. 1991. 32(1). P. 123–129.

9. Жансолтанова А. А., Койгельдинова А. С. Ветеринарно-санитарная экспертиза мяса птицы птицефабрики «Восток Бройлер // Молодой ученый. 2018. № 4 (190). С. 78–80.

10. Житенко П. В., Боровков М. Ф. Ветеринарно-санитарная экспертиза продуктов животноводства: справочник. М.: Агропромиздат, 2001. 335 с.

11. Хардина Е. В., Краснова О. А. Оптимизация сроков хранения охлаждённой свинины за счёт использования природных антиоксидантов // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. 2019. № 2(58). С. 37–44.

12. Лисицын А. Б., Семенова А. А., Цинпаев М. А. Основные факторы повышения стойкости мясных продуктов к микробиологической порче // Все о мясе. 2007. № 3. С. 16–23.
13. Кисленко В. Н., Дячук Т. И. Пищевая микробиология: микробиологическая безопасность сырья и продуктов животного и растительного происхождения. М.: ИНФРА-М, 2020. 257 с.
14. Березовский Ю. М., Королев И. А., Саранцев Т. А. Анализ и совершенствование подходов определения доли вымороженной воды в мясе // Хранение и переработка сельхозсырья. 2018. № 4. С. 20–28.
15. Уажанова Р. У., Тютеебаева К. Е. Анализ микробиологических показателей белого и красного мяса цыплят после обработки дозами УФ-излучения // Вестник Алматинского технологического университета. 2022. № 2. С. 102–108. <https://doi.org/10.48184/2304-568X-2022-1-102-108>.
16. Использование газохроматографического метода для контроля качества мяса курицы / М. Х. Хамракулова, Д. К. Абсарова, И. Э. у. Хошимов [и др.] // Universum: технические науки. 2019. № 12 (69), ч. 2. С. 47–50.
17. Текстуальные характеристики охлажденного и замороженного мяса курицы и индейки / М. М. Момчилова, Г. И. Живанович, Д. Г. Йорданов [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. № 4(70). С. 194–200. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2016-4-194-200>.
18. Биохимический состав грудной мышцы цыплят-бройлеров при применении фульвиоокислоты / Ю. В. Аржанкова, Т. И. Скопцова, А. Ю. Васина, Р. М. Ибрагимова // Известия Великолукской государственной сельскохозяйственной академии. 2019. № 1. С. 2–6.
19. Чебакова Г. В. Данилова И. А. Товароведение, технология и экспертиза пищевых продуктов животного происхождения. М.: КолосС, 2011. 312 с.
20. Сусь Е. Б. Разработка экспресс-метода оценки функционально-технологических свойств мясного сырья на основе изучения удельной электропроводности: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 27 с.

References

1. Nesterova S. I., Balykova L. N. Analiz proizvodstva i potrebleniya myasa v Rossiiskoi Federatsii [Analysis of meat production and consumption in the Russian Federation]. *Vestnik Samarskogo munitsipal'nogo instituta upravleniya = Bulletin of the Samara Municipal Institute of Management*, 2019, no. 1, pp. 75–82.
2. Melchenko G. G., Yunnikova N. V. Analiticheskaya khimiya i fiziko-khimicheskie metody analiza. Kolichestvennyi khimicheskii analiz [Analytical chemistry and physico-

chemical methods of analysis. Quantitative chemical analysis: studies. Stipend]. Kemerovo, Kemerov. tekhn. in-t pishchevoi promyshlennosti, 2005. 104 p.

3. Dorokhin N. A. Kachestvennye kharakteristiki myasa tsyplyat-broilerov i faktory, vliyayushchie na nikh: obzor [Qualitative characteristics of broiler chicken meat and factors influencing them: review]. *Sel'skokhozyaistvennyi zhurnal = Agricultural Journal*, 2020, no. 5(13), pp. 59–64.

4. Pershina E. I., Pribytkova O. S., Tikhonov S. L., Kudryashov L. S. Vliyanie elektroaktivirovannoi vody na svoistva myasa s anomal'nym avtolizom [The effect of electroactivated water on the properties of meat with abnormal autolysis]. *Myasnaya industriya = Meat industry*, 2014, no. 2, pp. 36–39.

5. Lisitsyn A. B., Tunieva E. K., Gorbunova N. A. Okislenie lipidov: mekhanizm, dinamika, ingibirovanie [Lipid oxidation: mechanism, dynamics, inhibition]. *Vse o myase = All about meat*, 2015, no. 1, pp. 10–15.

6. Donets P., Pokintelitsa N. I. Issledovanie vliyaniya stepeni mekhanicheskoi obrabotki na strukturno-mekhanicheskie i fiziko-khimicheskie svoistva myasnogo syr'ya [Investigation of the influence of the degree of mechanical processing on the structural, mechanical and physico-chemical properties of meat raw materials]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv = Technique and technology of food production*, 2017, vol. 47, no. 4, pp. 40–45.

7. Mäki-Petäys O., Korkeala H., Alanko T., Sorvettula O. Comparison of different pH measurement methods in meat. *Acta Vet Scand*, 1991, vol. 32(1), pp. 123–129.

8. Stefanova I. L., Sorokina I. M., Shestakova O. A., eds. Sravnitel'nyi analiz zhirnokislотного состава полufabrikatov iz myasa broilerov i koagulirovannogo melanzha [Comparative analysis of the fatty acid composition of semi-finished products from broiler meat and coagulated mélange]. *Ptitsa i ptitseprodukty = Poultry and poultry products*, 2020, no. 2, pp. 57–59. <https://doi.org/10.30975/2073-4999-2020-22-2-57-59>.

9. Zhansoltanova A. A., Koigeldinova A. S. Veterinarno-sanitarnaya ekspertiza myasa ptitsy ptitsefabriki "Vostok Broiler" [Veterinary and sanitary examination of poultry meat of the poultry farm "Vostok Broiler"]. *Molodoi uchenyi = Young scientist*, 2018, vol. 4 (190), pp. 78–80.

10. Zhitenko P. V., Borovkov M. F. Veterinarno-sanitarnaya ekspertiza produktov zhivotnovodstva [Veterinary and sanitary examination of animal products]. Moscow, Agropromizdat Publ., 2001. 335 p.

11. Hardina E. V., Krasnova O. A. Optimizatsiya srokov khraneniya okhlazhdennoi svi-niny za schet ispol'zovaniya prirodnykh antioksidantov [Optimization of the shelf life of chilled pork due to the use of natural antioxidants]. *Vestnik Izhevskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Izhevsk State Agricultural Academy*, 2019, no. 2(58), pp. 37–44.

12. Lisitsyn A. B., Semenova A. A., Tsinpaev M. A. Osnovnye faktory povysheniya stoikosti myasnykh produktov k mikrobiologicheskoi porche [The main factors of increasing the resistance of meat products to microbiological spoilage]. *Vse o myase = All about meat*, 2007, no. 3, pp. 16–23.

13. Kislenko V. N., Dyachuk T. I. Pishchevaya mikrobiologiya: mikrobiologicheskaya bezopasnost' syr'ya i produktov zhivotnogo i rastitel'nogo proiskhozhdeniya [Food microbiology: microbiological safety of raw materials and products of animal and vegetable origin]. Moscow, INFRA-M Publ., 2020. 257 p.

14. Berezovsky Yu. M., Korolev I. A., Sarantsev T. A. Analiz i sovershenstvovanie podkhodov opredeleniya doli vymorozhennoi vody v myase [Analysis and improvement of approaches for determining the proportion of frozen water in meat]. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya = Storage and processing of agricultural raw materials*, 2018, no. 4, pp. 20–28.

15. Uazhanova R. U., Tyutebaeva K. E. Analiz mikrobiologicheskikh pokazatelei belogo i krasnogo myasa tsyplyat posle obrabotki dozami UF-izlucheniya [Analysis of microbiological parameters of white and red chicken meat after treatment with UV radiation doses]. *Vestnik Almatinskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Almaty Technological University*, 2022, no. 2, pp. 102–108. <https://doi.org/10.48184/2304-568X-2022-1-102-108>.

16. Khamrakulova M. H., Absarova D. K., Khoshimov I. E. U., eds. Ispol'zovanie gazokhromatograficheskogo metoda dlya kontrolya kachestva myasa kuritsy [The use of the gas chromatographic method for quality control of chicken meat]. *Universum: tekhnicheskie nauki = Universum: technical sciences*, 2019, no. 12 (69), pt. 2, pp. 47–50.

17. Momchilova M. M., Zhivanovich G. I., Yordanov D. G., eds. Teksturnye kharakteristiki okhlazhdenного i zamorozhenного myasa kuritsy i indeiki [Textural characteristics of chilled and frozen chicken and turkey meat]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii = Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 2016, no. 4(70), pp. 194–200. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2016-4-194-200>.

18. Arzhankova Yu. V., Skoptsova T. I., Vasina A. Yu., Ibragimova R. M. Biokhimiicheskiy sostav grudnoi myshtsy tsyplyat-broilerov pri primenenii ful'viokisloty [Biochemical composition of the pectoral muscle of broiler chickens when using fulvionic acid]. *Izvestiya Velikolukskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = News of the Velikiye Luki State Agricultural Academy*, 2019, no. 1, pp. 2–6.

19. Chebakova G. V., Danilova I. A. Tovarovedenie, tekhnologiya i ekspertiza pishchevykh produktov zhivotnogo proiskhozhdeniya [Commodity science, technology and expertise of food products of animal origin]. Moscow, KolosS Publ., 2011. 312 p.

20. Sus E. B. Razrabotka ekspress-metoda otsenki funktsional'no-tekhnologicheskikh svoistv myasnogo syr'ya na osnove izucheniya udel'noi elektroprovodnosti. Avtoref. diss.

kand. tekhn. nauk [Development of an express method for evaluating the functional and technological properties of meat raw materials based on the study of specific electrical conductivity. Cand. eng. sci. abstract diss.]. URL: <https://www.vniimp.ru/files/abstract/19.12.2013-1.pdf?ysclid=14x3mmpe4p200237303> (accessed 10.05.2022).

Информация об авторах / Information about the Authors

Пождаева Светлана Дмитриевна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pozhideva_kursk@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5690-1102

Svetlana D. Pozhidaeva, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pozhideva_kursk@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5690-1102

Янкив Карина Феликсовна, кандидат педагогических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kari1508@mail.ru, ORCID: 0000-0002-6756-8130

Karina F. Yankiv, Cand. of Sci. (Pedagogical), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kari1508@mail.ru, ORCID: 0000-0002-6756-8130

Задубровская Татьяна Алексеевна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: taniusha20013@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7726-0183

Tatiana A. Zadubrovskaya, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: taniusha20013@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7726-0183

Миргород Юрий Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: yu_mirgorod@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0370-2465

Yuriy A. Mirgorod, Dr. of Sci. (Chemistry), Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: yu_mirgorod@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0370-2465

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-184-200>



Оптимизация условий определения фолиевой кислоты спектрофотометрическим, флуориметрическим и хроматографическим методами анализа

Е. В. Мелихова¹ ✉, Г. А. Егоров¹, Е. И. Лазуткина¹, А. В. Елфимова¹

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

✉ e-mail: mev80@yandex.ru

Резюме

Цель исследования – оценка возможности применения лекарственного препарата фолиевой кислоты в качестве стандартного образца и выбор условий определения фолиевой кислоты спектрофотометрическим, флуориметрическим и хроматографическим методами анализа с наилучшими метрологическими показателями.

Методы. Для спектрофотометрических измерений использовали двухлучевой сканирующий спектрофотометр UV-1800 Shimadzu (Япония), для оценки флуоресценции – анализатор жидкости «Флюорат-02-Панорама» (Россия), для хроматографических исследований – жидкостной хроматограф LC-20AD фирмы Shimadzu (Япония), оснащенный спектрофотометрическим детектором SPD-M20A и колонкой Nucleosil C18 (октадецил), размером 25 x 4,6 мм, фирмы Supelcosil. Методика спектрофотометрического определения фолиевой кислоты основана на реакции получения азокрасителя с устойчивой фиолетовой окраской, интенсивность которой пропорциональна содержанию аналита. Методика флуориметрического определения фолиевой кислоты базируется на окислении аналита перманганатом калия, в результате чего образуются продукты реакции, обладающие флуоресценцией. В основу хроматографического анализа положена прямопропорциональная зависимость площади пика и концентрации фолиевой кислоты.

Результаты. В работе изучено влияние природы и pH четырех буферных растворов на степень извлечения фолиевой кислоты из лекарственных форм. Наиболее полное извлечение аналита ($R = 96,83\%$) зафиксировано в случае применения фосфатного буферного раствора с pH 6,8. Предложен флуориметрический способ определения фолиевой кислоты с большей в сравнении с гостированными методиками чувствительностью, предел обнаружения составил 0,02 мкг/мл. За счет разрыва концентрационного диапазона аналита чувствительность колориметрического метода увеличена и предел обнаружения снижен до 0,13 мкг/мл. Разработана хроматографическая методика определения фолиевой кислоты с линейным диапазоном 0,1–10 мкг/мл и пределом обнаружения 0,1 мкг/мл.

Заключение. Предложенные методики определения фолиевой кислоты апробированы при анализе образцов коровьего молока и белой фасоли. Использование теста Фишера и модифицированного теста Стьюдента показало отсутствие систематической ошибки.

Ключевые слова: спектрофотометрия; флуориметрия; высокоэффективная жидкостная хроматография; фолиевая кислота; пищевые продукты.

© Мелихова Е. В., Егоров Г. А., Лазуткина Е. И., Елфимова А. В., 2022

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

Для цитирования: Оптимизация условий определения фолиевой кислоты спектрофотометрическим, флуориметрическим и хроматографическим методами анализа / Е. В. Мелихова, Г. А. Егоров, Е. И. Лазуткина, А. В. Елфимова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 184–200. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-184-200>

Поступила в редакцию 30.07.2022

Подписана в печать 29.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Optimization of Conditions for the Determination of Folic Acid by Spectrophotometric, Fluorimetric and Chromatographic Methods of Analysis

Elena V. Melikhova¹ ✉, Gennady A. Egorov¹, Elizaveta I. Lazutkina¹,
Alexandra V. Elfimova¹

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

✉ e-mail: mev80@yandex.ru

Abstract

Purpose. The aim of the work was to assess the possibility to use a folic acid drug as a standard sample and to choose the conditions of determination of folic acid by spectrophotometric, fluorimetric and chromatographic methods of analysis with the best metrological parameters.

Methods. For spectrophotometric measurements we used a two-beam scanning spectrophotometer UV-1800 Shimadzu (Japan), for evaluation of fluorescence - liquid analyzer "Fluorat-02-Panorama" (Russia), For chromatographic studies - liquid chromatograph LC-20AD from Shimadzu (Japan), equipped with a spectrophotometric detector SPD-M20A and a column Nucleosil C18 (octadecyl), size 25 x 4,6 mm, firm Supelcosil. The method of spectrophotometric determination of folic acid is based on the reaction of obtaining an azo dye with a steady violet color, the intensity of which is proportional to the content of the analyte. The fluorimetric determination of folic acid is based on the oxidation of the analyte with potassium permanganate, which produces reaction products with fluorescence. Chromatographic analysis is based on a directly proportional relationship between peak area and folic acid concentration.

Results. In this work we studied the influence of the nature and pH of four buffer solutions on the degree of extraction of folic acid from dosage forms. The most complete extraction of the analyte ($R = 96.83\%$) was detected in case of using phosphate buffer solution with pH 6.8. A fluorimetric method of determination of folic acid with higher sensitivity as compared to the state methods was proposed, the detection limit was 0.02 $\mu\text{g/ml}$. Due to a break in the concentration range of the analyte, the sensitivity of the colorimetric method was increased, the detection limit was reduced to 0.13 $\mu\text{g/ml}$. A chromatographic method of folic acid determination with a linear range of 0.1 - 10 $\mu\text{g/ml}$, and a detection limit of 0.1 $\mu\text{g/ml}$ were developed.

Conclusion. The proposed methods for determining folic acid have been validated in the analysis of samples of cow's milk and white beans. The use of Fisher's test and a modified Student's test showed the absence of systematic error.

Keywords: spectrophotometry; fluorimetry; high-performance liquid chromatography; folic acid; food products.

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

For citation: Melikhova E. V., Egorov G. A., Lazutkina E. I., Elfimova A. V. Optimization of Conditions for Determination of Folic Acid by Spectrophotometric, Fluorimetric and Chromatographic Methods of Analysis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 184–200. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-123-184-200>

Received 30.07.2022

Accepted 29.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Фолиевая кислота (витамин В₉) – водорастворимый витамин, содержащийся в овощах, злаках, продуктах животного происхождения [1], который незаменим для нормального функционирования организма, способствует синтезу белков и аминокислот и находит все более широкое применение при производстве новых лекарственных средств и пищевых добавок [2; 3]. В настоящее время гостированных методик для определения фолиевой кислоты не существует. Проводимые в лабораториях исследования опираются, как правило, на нормативные документы для внутреннего пользования. Наиболее часто для определения фолиевой кислоты (ФК) применяют спектрофотометрические [4–6], флуориметрические [7; 8] и хроматографические [9–17] методы анализа, метрология которых во многом зависит от эффективности этапов пробоподготовки и выбора условий проведения анализа. Таким образом, целью представленной работы являлся выбор условий определения фолиевой кислоты спектрофотометрическим, флуориметрическим и хроматографическим методами анализа с наилучшими метрологическими показателями.

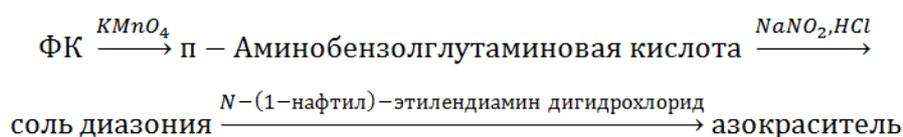
Материалы и методы

В качестве аналита применяли аналитический стандарт фолиевой кислоты (Sigma-Aldrich, США) и лекарственный препарат фолиевой кислоты (В₉) – N-{p-[(2-амино-4-гидроксиокси-6-птеридинил)метил]-амино}бензоил-L-глутаминовая кислота с содержанием вещества 1 мг (ОАО «Валента Фармацевтика», Россия). При приготовлении стандартного раствора аналита с концентрацией 20 мкг/мл навеску стандарта или таблетку лекарственного препарата заливали 50 мл фосфатного буферного раствора с рН 6,1, 6,8, 7,0 и 7,1 [18, с. 359]. Раствор лекарственного препарата перемешивали в течение 30 минут при температуре 37–40°C, охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Стандартные растворы витаминов группы В (В₁, В₃, В₆, В₁₂) с концентрацией 20 мкг/мл готовили аналогичным образом. Все растворы хранили в холодильнике без доступа света.

Для спектрофотометрических измерений использовали двухлучевой сканирующий спектрофотометр UV-1800 Shimadzu (Япония), для оценки флуоресценции – анализатор жидкости «Флюо-

рат-02-Панорама» (Россия), для хроматографических исследований – жидкостной хроматограф LC-20AD фирмы Shimadzu (Япония), оснащенный спектрофотометрическим детектором SPD-M20A и колонкой Nucleosil C18 (октадецил), размером 25×4,6 мм, фирмы Supelcosil.

Модифицированная методика спектрофотометрического определения фолиевой кислоты основана на реакциях, схемы которых приведены на рисунке 1, получаемый при этом азокраситель имеет устойчивую фиолетовую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию аналита. К аликвоте стандартного раствора (5 мл) добавляли 1 мл 0,4%-ного раствора перманганата калия, перемешивали и через 2-3 минуты приливали по 1 мл 2%-ного раствора нитрита натрия и раствора соляной кислоты (разведение 2:3). Опять



Методика флуориметрического определения фолиевой кислоты базируется на окислении аналита перманганатом калия, в результате чего образуется 6-птеринкарбоновая кислота, дающая характерно голубую флуоресценцию. Аликвоту стандартного раствора (10 мл) подкисляли 2%-ным раствором серной кислоты до pH = 3 и добавляли 4%-ный раствор перманганата калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 10 минут. Для удаления избытка

перемешивали и по истечении 2-минутного перерыва последовательно прибавляли 1 мл 5%-ного раствора сульфаминовой кислоты и 1 мл 0,1%-ного раствора *N*-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлорида. Растворы выдерживали 10 минут и измеряли оптическую плотность растворов на спектрофотометре UV-1800 Shimadzu (Япония) в кювете, толщиной 2 см, относительно контрольного раствора, содержащего все компоненты пробы, кроме аналита. Градуировочный график определения фолиевой кислоты строили в диапазоне 2,5–20 мкг/мл, для чего серию стандартных растворов готовили последовательным разведением исходного раствора с концентрацией 20 мкг/мл. Схема реакций окисления фолиевой кислоты и образования азокрасителя следующая:

перманганата калия к полученному раствору по каплям добавляли 3%-ный раствор перекиси водорода и доводили pH до 4,0–4,5 15%-ным раствором гидроксида натрия. Общий объем пробы доводили до 20 мл дистиллированной водой, фильтровали и измеряли интенсивность флуоресценции на анализаторе «ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА». Градуировочный график определения фолиевой кислоты строили в диапазоне 0,03125 – 0,5 мкг/мл.

Пробоподготовка образцов пищевых продуктов [19; 20]. Образцы молока тщательно перемешивали и сокращали до 35 мл. Пробы заливали 45 мл фосфатного буферного раствора и добавляли несколько капель 15%-ного раствора серной кислоты до $\text{pH} = 3,5\text{--}4,0$. После перемешивания пробы нагревали на водяной бане в слабоосвещенной комнате при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. После кислотного гидролиза растворы охлаждали до 30°C и 15% раствором гидроксида натрия доводили их pH до $4,5\text{--}5,0$. Осаждение белков осуществляли с помощью раствора уксусной кислоты, отделяли центрифугированием с центробежным ускорением 5000 g. Полученные супернатанты фильтровали, подкисляли 15%-ным раствором серной кислоты до $\text{pH} = 3$, вносили 100 мг модифицированного активированного угля, кипятили 5 минут и отфильтровывали через бумажный фильтр, фильтрат отбрасывали. Для промывки фильтра и извлечения фолиевой кислоты из угля через тот же фильтр пропускали горячий раствор, содержащий 3%-ный раствор аммиака в 70%-ном спирте. Объединенный фильтрат объемом 70 мл упаривали досуха на ротационном испарителе при 70°C . Сухой остаток растворяли в 10 мл фосфатного буферного раствора ($\text{pH} = 6,8$). Срок хранения подготовленных проб в холодильнике при температуре $(4\pm 2)^\circ\text{C}$ не более 12 ч.

Гомогенизированные образцы фасоли тщательно перемешивали и сокращали до 20 г, пробы заливали 70 мл фосфатного буферного раствора. Далее про-

боподготовка не отличалась от вышеописанной методики пробоподготовки образцов молока.

Для уменьшения сорбционной емкости активированного угля (ЗАО «Обновление», Россия) его заливали десятикратным количеством 10%-ного водного раствора анилина, кипятили на электрической плитке под тягой при помешивании 1 ч, промывали 5–6 раз дистиллированной водой, высушивали при $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Модифицированный активированный уголь хранили в склянке с притертой пробкой.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрически установлено совпадение максимумов светопоглощения (256, 283, 365 нм) растворов фолиевой кислоты (рис. 1, а) производства Sigma-Aldrich и лекарственного препарата. Максимумы и минимумы вспомогательных компонентов препарата (рис. 1, б) не совпадают со спектральными характеристиками фолиевой кислоты, тем самым не вносят вклад в полезный сигнал и не искажают экспериментальные данные.

Для извлечения фолиевой кислоты, как правило, применяют нейтральные или слабощелочные буферные системы, поэтому в работе оценено влияние фосфатных буферных растворов с pH 6,1, 6,8, 7,0, 7,4 на степень извлечения (R) фолиевой кислоты. Оценку влияния pH на R проводили спектрофотометрически без предварительной дериватизации при 280 нм. Полученные результаты (табл. 1) показали схожую метрологию, однако

учет наибольшей линейности в области низких концентраций (до 20 мкг/мл), а также максимальное значение степени извлечения $96 \pm 2\%$ позволили сделать выбор в пользу фосфатного буферного

раствора с рН 6,8. Таким образом, проведенные исследования подтвердили возможность применения образца лекарственной формы ФК в качестве стандарта.

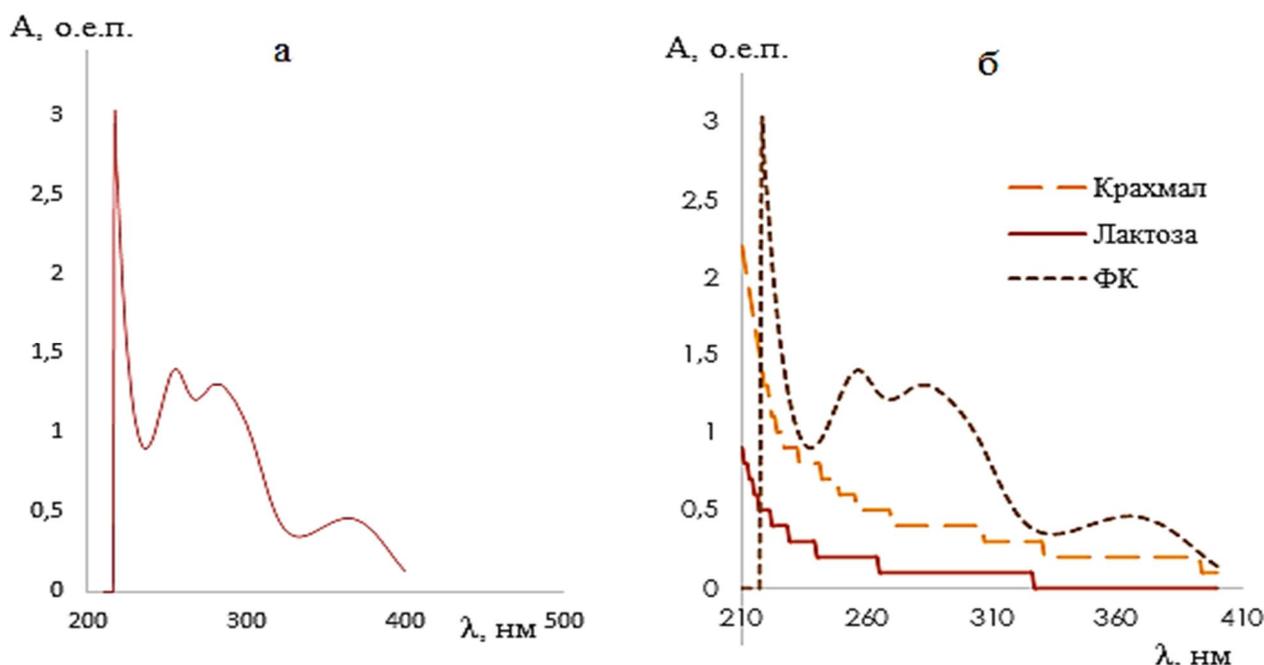


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от длины волны 0,001% растворов фолиевой кислоты (а) и вспомогательных компонентов (б)

Fig. 1. Dependence of absorbance on wavelength of 0.001% solutions of folic acid (a) and auxiliary components (б)

Таблица 1. Метрологические характеристики (n = 3, P = 0,95)

Table 1. Metrological characteristics (n = 3, P = 0.95)

рН фосфатного буферного раствора	Уравнение градуировочного графика	R ²	s _r	R, %
6,1	$y = 0,076x + 0,03$	0,991	0,03	95±3
6,8	$y = 0,079x + 0,06$	0,996	0,02	96±2
7,0	$y = 0,073x - 0,04$	0,990	0,03	95±3
7,4	$y = 0,072x + 0,06$	0,981	0,04	91±4

Поскольку совместное присутствие витаминов может усиливать, подавлять или смещать спектр, экспериментально получены индивидуальные спектры витаминов и спектры двухкомпонентных и

четырёхкомпонентных смесей анализа с витаминами В₁, В₃, В₆, В₁₂ по модифицированной и немодифицированной методикам (рис. 2).

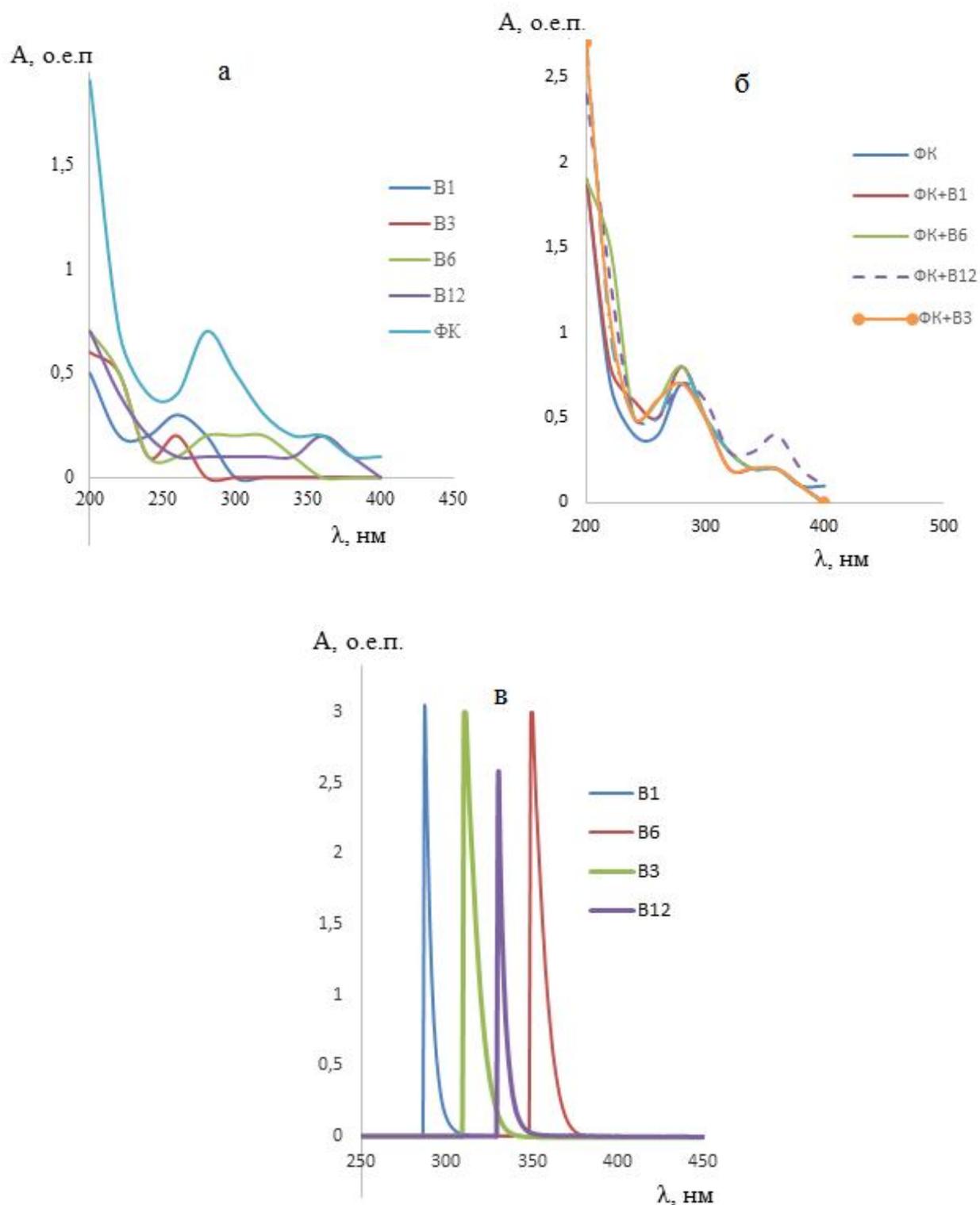


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от длины волны индивидуальных растворов витаминов (а) и их смесей в фосфатном буферном растворе (рН = 6,8) с концентрациями 10 мкг/мл (б) и 30 мкг/мл (в)

Fig. 2. Dependence of optical density on the wavelength of individual solutions of vitamins (a) and their mixtures in phosphate buffer solution (pH = 6.8) with concentrations of 10 µg/mL (б) and 30 µg/mL (в)

Анализ спектров показал, что вклад в максимум светопоглощения ФК может ожидать в присутствии витаминов В₁ и В₆, что и подтверждается на рисунке 2, б. В случае присутствия этих витаминов в пробе оптическая плотность увеличивается в среднем на 0,1 о.е.п. Также установлено, что с увеличением концентрации витаминов группы В до 30 мкг/мл совместное определение с ФК невозможно (см. рис. 2, в).

Таким образом, применение немодифицированной спектрофотометрической методики целесообразно для качественного и количественного определения фолиевой кислоты в присутствии витаминов В₃ и В₁₂ с концентрацией, не превышающей 25 мкг/мл, а также в отсутствие витаминов В₁ и В₆. В случае модифицированной методики максимум светопоглощения раствора окрашенного производного ФК ($c = 20$ мкг/мл) зафиксирован при 550 нм. Поскольку интенсивность окраски раствора производного ФК в области высоких и низких концентраций различна, то для уменьшения ошибки и уве-

личения правильности получаемых результатов градуировочный график разбили на две области: высоких ($l = 20$ мм) и низких концентраций ($l = 50$ мм) раствора ФК. Оценка присутствия водорастворимых витаминов В₁, В₃, В₆ и В₁₂ с концентрациями 10 мкг/мл на спектральные характеристики аналита показала, что максимум светопоглощения ФК в этом случае свободен от наложения спектральных линий витаминов группы В, при этом увеличение концентрации витаминов группы В не вносит изменений в рабочий диапазон аналита. Это позволяет рекомендовать спектрофотометрическую методику для качественного и количественного определения фолиевой кислоты в присутствии витаминов группы В (В₁, В₃, В₆, В₁₂) различной концентрации. Метрологические характеристики модифицированной спектрофотометрической методики представлены в таблице 2. Разрыв концентрационного диапазона позволил проводить детектирование ФК в области малых концентраций с большей чувствительностью и воспроизводимостью.

Таблица 2. Метрологические характеристики модифицированной спектрофотометрической методики определения фолиевой кислоты ($n = 3$, $P = 0,95$)

Table 2. Metrological characteristics of the modified spectrophotometric method for determining folic acid ($n = 3$, $P = 0.95$)

Уравнение градуировочного графика	Линейный диапазон, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл	R^2
$y = 0,23x + 0,01$	0,0005 – 0,625	0,13	0,99
$y = 0,07x + 0,04$	5 – 20	0,44	0,98

Флуориметрические исследования продукта окисления фолиевой кислоты проводили при экспериментально установленных оптимальных условиях: длина волны возбуждения 230 нм; коррекция канала флуоресценции отключена; чувствительность фотоэлектростру-

ножителя средняя; число вспышек 25, длина волны люминесценции фолиевой кислоты 335 нм. Для исключения влияния концентрационного тушения получена зависимость интенсивности спектра флуоресценции фолиевой кислоты от ее концентрации в растворе (рис. 3).

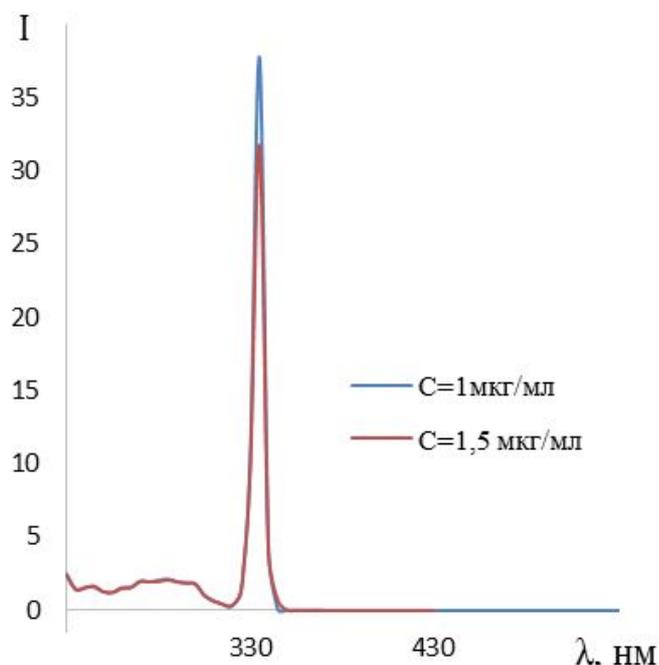


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации ФК

Fig. 3. Dependence of fluorescence intensity on folic acid concentration

При увеличении концентрации фолиевой кислоты свыше 1 мкг/мл квантовый выход люминесценции исследуемого образца уменьшается. С учетом концентрационного предела построен

градуировочный график и рассчитаны метрологические характеристики флуориметрической методики определения ФК (табл. 3)

Таблица 3. Метрологические характеристики флуориметрического метода определения ФК (n = 3, P = 0,95)

Table 3. Metrological characteristics of the fluorimetric method for determining folic acid (n=3, P=0.95)

Уравнение градуировочного графика	Линейный диапазон, нг/мл	C_{\min} , нг/мл	R^2
$y = 36,3x + 1,4$	62,5 – 1000	2,1	0,996

Анализ результатов оценки влияния присутствия и концентрации витаминов группы В на интенсивность флуоресценции аналита показал, что максимум свободен от наложения спектральных линий. Таким образом, флуориметрическая методика подходит для качественного и количественного определения фолиевой кислоты в присутствии витаминов В₁, В₃, В₆, В₁₂ различной концентрации.

Для выбора условий хроматографического детектирования фолиевой кислоты в изократическом режиме на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20AD со спектрофотометрическим де-

тектором SPD-M20A и колонкой Supercosil LC-18 варьировали следующие параметры: состав подвижной фазы ацетонитрил:фосфатный буферный раствор (рН = 6,8) в соотношении 5:95 и 10:90, температура колонки в диапазоне 30–50°C, а также скорость потока носителя в диапазоне 0,8–1,4 мл/мин. Детектирование проводилось при длине волны 280 нм. Наилучшие метрологические (табл. 4) и хроматографические характеристики анализа установлены при элюенте ацетонитрил:фосфатный буферный раствор (рН = 6,8) в соотношении 5:95, скорости потока 1,0 мл/мин и температуре колонки 30°C.

Таблица 4. Метрологические характеристики хроматографического определения ФК (n = 3, P = 0,95)

Table 4. Metrological characteristics of chromatographic for determining folic acid (n = 3, P = 0.95)

Уравнение градуировочного графика	Линейный диапазон, мкг/мл	R ²	C _{min} , мкг/мл	S _r
$y = 53,3x - 1,08$	0,1-10,0	0,99	0,05	0,02

Проверку правильности предложенных методик определения фолиевой

кислоты проводили методом «введено-найдено» (табл. 5)

Таблица 5. Проверка правильности методик методом «введено-найдено» (n = 3, P = 0,95)

Table 5. Verification of correctness of procedures by "introduced-found" method (n = 3, P = 0.95)

Метод анализа	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r
Колориметрия	1,000	0,975±0,070	0,03
Флуориметрия	1,000	0,980±0,050	0,02
ВЭЖХ	1,000	0,970±0,050	0,02

Апробацию предложенных методик проводили при анализе образцов коровьего молока и белой фасоли производства (г. Липецк). Пробоподготовку образцов и дальнейшее определение спектрофотометрическим, флуориметрическим (с вычетом сигнала холостого раствора) и хроматографическим методами анализа осуществляли согласно вышеописан-

ным методикам. Расчет содержания фолиевой кислоты в образцах реальных объектов с учетом степени извлечения осуществляли по градуировочным функциям, результаты приведены в таблице 6. Рассчитанное содержание фолиевой кислоты в реальных образцах оказалось немного ниже среднестатистических норм.

Таблица 6. Результаты определения аналита в реальных объектах ($n = 3$, $P = 0,95$)

Table 6. Results of analyte determination in real objects ($n = 3$, $P = 0.95$)

Образец	Метод анализа	Среднее содержание ФК, мкг/100 г	Рассчитанное содержание ФК, мкг/100 г	s_r
Молоко	Спектрофотометрия	5	$4,40 \pm 0,22$	0,02
	Флуориметрия		$4,50 \pm 0,22$	0,02
	ВЭЖХ		$4,60 \pm 0,34$	0,03
Белая фасоль	Спектрофотометрия	90	$79,00 \pm 5,90$	0,03
	Флуориметрия		$79,50 \pm 3,95$	0,02
	ВЭЖХ		$81,2 \pm 6,05$	0,03

Результаты полученных дисперсий и средних результатов определения фолиевой кислоты сравнивали с помощью

теста Фишера и модифицированного теста Стьюдента (табл. 7).

Таблица 7. Сравнение дисперсий и средних результатов определения ФК в образце коровьего молока с помощью распределения Фишера и модифицированного теста Стьюдента ($n = 3$, $P = 0,95$)

Table 7. Comparison of dispersions and mean PK results in a cow's milk sample by Fisher distribution and modified Student test ($n = 3$, $P = 0.95$)

Метод анализа	Метод сравнения	$F_{эксп}$	$t_{эксп}$
Колориметрия	Флуориметрия	1,1	1,38
Флуориметрия	ВЭЖХ	2,35	1,10
ВЭЖХ	Колориметрия	2,46	2,12

Сравнение значений рассчитанных критериев с табличными критериями

свидетельствует об отсутствии статистически значимой ошибки, а следовательно, результаты достоверны.

Выводы

По результатам данной работы предложены методики флуориметрического, спектрофотометрического с предварительной дериватизацией и хроматографического определения фолиевой кислоты, характеризующиеся хорошей

чувствительностью и воспроизводимостью. Статистическая обработка результатов апробации предложенных методик свидетельствует о достоверности получаемой информации, что позволяет рекомендовать методики для лабораторий контроля качества продуктов питания.

Список литературы

1. Suvorov N. V., Mironov A. F., Green M. A. Folic acid and its derivatives for targeted photodynamic therapy of cancer // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66. С. 1982–2008. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1973-7>

2. Анализ фолиевой кислоты в поливитаминных препаратах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ / А. С. Алексеева, М. В. Гаврилин, Т. Б. Шемерянкина, М. С. Смирнова, Е. П. Федорова, Т. М. Каргина, О. О. Новиков, С. А. Ковалева, Н. Н. Бойко // *Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения.* 2021. Т. 11, № 3. С. 185–192. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2021-11-2-185-192>

3. Наноструктурированная фолиевая кислота и ее применение для получения функциональных продуктов питания для женщин 20–35 лет / А. А. Кролевец, С. Г. Глотова, Е. М. Мамаева, К. В. Голубкова // *Товаровед продовольственных товаров.* 2020. № 10. С. 60–65. <https://doi.org/10.33920/igt-01-2010-08>

4. Кушнир А. А., Суханов П. Т., Сизо К. О. Определение ноотропов в лекарственных средствах, биологических объектах и пищевых добавках (обзор) // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация.* 2021. № 1. С. 5–19.

5. Nagaraja P., Vasantha R., Yathirajan H. Spectrophotometric determination of folic acid in pharmaceutical preparations by coupling reactions with iminodibenzyl or 3-aminophenol or sodium molybdate-pyrocatechol // *Anal Biochem.* A. 2002. Vol. 307(2). P. 316–321. [https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(02\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(02)00038-6)

6. Jasim N. New approach for the on-line spectrophotometric determination of folic acid in pure and pharmaceutical preparation via oxidation by cerium (IV) sulphate using ayah 3Sx3-3D-Solar Cell CFI spectrophotometer analyzer // *Iraqi Journal of Science A.* 2014. Vol. 55(3). P. 1153–1163.

7. Рязанова А. П. Флуориметрическое определение фолиевой кислоты в лекарственных препаратах // *Бюллетень медицинских интернет-конференций* 2019. Т. 9, № 2. С. 81.

8. Таубэ А. А., Саканян Е. И. Флуориметрическая методика оценки количественного содержания кислоты фолиевой в составе препарата «Компливит» // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сборник научных трудов. Пятигорск: Пятигорск. гос. фармацевтическая акад., 2008, Вып. 63. С. 342–343.
9. Стромцова С. А., Карцова А. А. Метод ВЭЖХ при оценке содержания водо- и жирорастворимых витаминов в пищевых продуктах // Тезисы VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». СПб.: Изд-во МВА, 2014. С. 208–209.
10. Определение водорастворимых витаминов в витаминных премиксах, биологически активных добавках и фармацевтических препаратах методов ВЭЖХ с градиентным элюированием / А. А. Бендрышев, Е. Б. Пашкова, А. В. Пирогов, О. А. Шпигун // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2010. Т. 51, № 4. С. 315–324.
11. Chaudhary A., Wang J., Prabhu S. Development and validation of a high performance liquid chromatography method for the simultaneous determination of aspirin and folic acid from nano-particulate systems // Biomed Chromatogr. A. 2010. Vol. 24(9). P. 919–925. <https://doi.org/10.1002/bmc.1386>
12. Определение водорастворимых витаминов в пищевых продуктах методом ВЭЖХ с масс-селективным детектированием / А. А. Бендрышев, А. В. Пирогов, В. А. Колесов, Е. Б. Пашкова, А. В. Пирогов, О. А. Шпигун // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 8. С. 15–20.
13. Mohammad A., Zehra A. Anionic-nonionic surfactants coupled micellar thin-layer chromatography: synergistic effect on simultaneous separation of hydrophilic vitamins // J. Chromatogr. Science. 2010. Vol. 48, no. 2. P. 145–149. <https://doi.org/10.1093/chromsci/48.2.145>
14. Sreeram V. A., Basaveswara Rao M.V. Validated and stability indicating ultra high pressure liquid chromatographic method for folic acid in pharmaceutical preparation // International Journal of Chemical Studies A. 2013. Vol. 1. P. 17–27.
15. Pourjabbar Z., Pasandideh Y., Khorrami A. R. Solid-phase extraction and high performance liquid chromatographic determination of folic acid in fortified foodstuffs: a recommended process utilizing a new strong anion exchange sorbent // Journal of Analytical Chemistry. 2022. Vol. 77. P. 1027–1035. <https://doi.org/10.1134/S1061934822080196>
16. Определение фолиевой кислоты методом УВЭЖХ Polar RP. URL: <https://www.welch-us.com/determination-of-folic-acid-by-uhplc-polar-rp/> (дата обращения: 20.05.2022).
17. Phillips K., Ruggio D., Holden J. Folic acid content of ready-to-eat cereals determined by liquid chromatography-mass spectrometry: comparison to product label and to values determined by microbiological assay // Chemistry Cereal Chemistry. 2010. Vol. 87(1). P. 42–49. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-87-1-0042>

18. Справочник биохимика: пер. с англ. / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс. М.: Мир, 1991. 543 с.
19. Экстракционное извлечение фолиевой кислоты водорастворимыми полимерами / О. В. Ерина, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, Г. В. Шаталов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 9. С. 36–38.
20. Инихов Г. С., Брио Н. П. Методы анализа молока и молочных продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1971. 423 с.

References

1. Suvorov N. V., Mironov A. F., Grin M. A. Folic acid and its derivatives for targeted photodynamic therapy of cancer. *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, pp. 1982–2008. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1973-7>
2. Alekseeva A. S., Gavrilin M. V., Shemeryankina T. B., Smirnova M. S., Fedorova E. P., Kargina T. M., Novikov O. O., Kovaleva S. A., Boyko N. N. Analiz folievoi kisloty v polivitaminnykh preparatakh metodom obrashchenno-fazovoi VEZhKh [Determination of Folic Acid in Multivitamin Preparations by Reversed Phase HPLC]. *Vedomosti Nauchnogo tsentra ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya = The Bulletin of the Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products*, 2021, vol. 11(3), pp. 185–192. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2021-11-2-185-192>
3. Krolevets A. A., Glotova S. G., Mamaeva E. M., Golubkova K. V. Nanostrukturirovannaya folievaya kislota i ee primeneniye dlya polucheniya funktsional'nykh produktov pitaniya dlya zhenshchin 20–35 let [Nanostructured folic acid and its use for the production of functional food products for women 20-35 years old]. *Tovaroved prodovol'stvennykh tovarov = Commodity expert of food products*, 2020, no. 10, pp. 60–65. <https://doi.org/10.33920/igt-01-2010-08>
4. Kushnir A. A., Sukhanov P. T., Sizo K. O. Opredeleniye nootropov v lekarstvennykh sredstvakh, biologicheskikh ob"ektakh i pishchevykh dobavkakh (obzor) [Determination of nootropics in medicines, biological objects and food additives (review)]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Bulletin of the Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2021, no. 1, pp. 5–19.
5. Nagaraja P., Vasantha R., Yathirajan H. Spectrophotometric determination of folic acid in pharmaceutical preparations by coupling reactions with iminodibenzyl or 3-aminophenol or sodium molybdate-pyrocatechol. *Anal Biochem.* A, 2002, vol. 307(2), pp. 316–321. [https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(02\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(02)00038-6)
6. Jasim N. New approach for the on-line spectrophotometric determination of folic acid in pure and pharmaceutical preparation via oxidation by cerium (IV) sulphate using ayah

3Sx3-3D-Solar Cell CFI spectrophotometer analyzer. *Iraqi Journal of Science A*, 2014, vol. 55(3), pp. 1153–1163.

7. Ryazanova A. P. Fluorimetriceskoe opredelenie folievoi kisloty v lekarstvennykh preparatakh [Fluorimetric determination of folic acid in medicinal preparations]. *Byulleten' meditsinskikh internet-konferentsii = Bulletin of medical Internet conferences*, 2019, vol. 9, no. 2, pp. 81.

8. Taube A. A., Sakanyan E. I. Fluorimetriceskaya metodika otsenki kolichestvennogo sodrezhaniya kisloty folievoi v sostave preparata "Komplivit" [Fluorimetric methodology for assessing the quantitative content of folic acid in the composition of the drug "Complivit"]. *Razrabotka, issledovanie i marketing novoi farmatsevticheskoi produktsii. Sbornik nauchnykh trudov* [Development, research and marketing of new pharmaceutical products. Collection of scientific papers]. Pyatigorsk, Pyatigorsk St. Acad. Publ., 2008, is. 63, pp. 342–343.

9. Stromtsova S. A., Kartsova A. A. Metod VEZhKh pri otsenke sodrezhaniya vodo- i zhirorastvorimykh vitaminov v pishchevykh produktakh HPLC method for assessing the content of water- and fat-soluble vitamins in food products]. *Tezisy VIII Vserossiiskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem molodykh uchenykh po khimiii "Mendeleev-2014"* [Abstracts of the VIII All-Russian Conference with international participation of young scientists in chemistry "Mendeleev-2014"]. St. Petersburg, MBA Publ., 2014, pp. 208–209.

10. Bendryshev A. A., Pashkova E. B., Pirogov A. V., Shpigun O. A. Opredelenie vodorastvorimykh vitaminov v vitaminnykh premiksakh, biologicheskiiaktivnykh dobavkakh i farmatsevticheskikh preparatakh metodov VEZhKh s gradientnym elyuirovaniem [Determination of water-soluble vitamins in vitamin premixes, bioactive dietary supplements, and pharmaceutical preparations using high-efficiency liquid chromatography with gradient elution]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya = Bulletin of the Moscow University. Series 2: Chemistry*, 2010, vol. 65(4), pp. 260–268.

11. Chaudhary A., Wang J., Prabhu S. Development and validation of a high performance liquid chromatography method for the simultaneous determination of aspirin and folic acid from nano-particulate systems. *Biomed Chromatogr. A*. 2010, vol. 24(9), pp. 919–925. <https://doi.org/10.1002/bmc.1386>

12. Bendryshev A. A., Pirogov A. V., Kolesov V. A., Pashkova E. B., Pirogov A. V., Shpigun O. A. Opredelenie vodorastvorimykh vitaminov v pishchevykh produktakh metodom VEZhKh s masselektivnym detektirovaniem [Determination of water-soluble vitamins in food products by HPLC with mass-selective detection]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Factory Laboratory. Diagnostics of materials*, 2010, vol. 76(8), pp. 15–20.

13. Mohammad A., Zehra A. Anionic-nonionic surfactants coupled micellar thin-layer chromatography: synergistic effect on simultaneous separation of hydrophilic vitamins.

14. Sreeram V. A., Basaveswara Rao M. V. Validated and stability indicating ultra high pressure liquid chromatographic method for folic acid in pharmaceutical preparation. *International Journal of Chemical Studies A*, 2013, vol. 1, pp. 17–27.

15. Pourjabbar Z., Pasandideh Y., Khorrami A. R. Solid-phase extraction and high performance liquid chromatographic determination of folic acid in fortified foodstuffs: a recommended process utilizing a new strong anion exchange sorbent. *Journal of Analytical Chemistry*, 2022, vol. 77, pp. 1027–1035. <https://doi.org/10.1134/S1061934822080196>

16. Opređenje folievoi kisloty metodom UVEZhKh Polar RP [Determination of folic acid by HPLC Polar RP. Available: <https://www.welch-us.com/determination-of-folic-acid-by-uhplc-polar-rp/> (accessed 20.05.2022)

17. Phillips K., Ruggio D., Holden J. Folic acid content of ready-to-eat cereals determined by liquid chromatography-mass spectrometry: comparison to product label and to values determined by microbiological assay. *Chemistry Cereal Chemistry*, 2010, vol. 87(1), pp. 42–49. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-87-1-0042>

18. Donon R., Elliot D., Elliot W., Jones K. Spravochnik biokhimika [Biochemist's Handbook]. Moscow, Mir Publ., 1991. P. 359.

19. Obraznik O. V., Selemenev V. F., Khokhlov V. Yu., Shatalov G. V. Ekstraktsionnoe izvlechenie folievoi kisloty vodorastvorimymi polimerami [Extractive extraction of folic acid by water-soluble polymers]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Series "Chemistry and Chemical Technology"*, 2009, vol. 52(9), pp. 36–38.

20. Inikhov G. S., Brio N. P. Metody analiza moloka i molochnykh produktov [Methods of analysis of milk and dairy products]. Moscow, Pishchevaya promyshlennost' Publ., 1971.

Информация об авторах / Information about the Authors

Мелихова Елена Владимировна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Российская Федерация,
e-mail: mev80@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-6256-2848

Elena V. Melikhova, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: mev80@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-6256-2848

Егоров Геннадий Александрович, инженер,
Липецкий государственный технический
университет, г. Липецк,
Российская Федерация,
e-mail: egorov_ga53@mail.ru
ORCID: 0000-0002-8724-4408

Gennady A. Egorov, Engineer,
Lipetsk State Technical University,
Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: egorov_ga53@mail.ru
ORCID: 0000-0002-8724-4408

Лазуткина Елизавета Игоревна, студент,
Липецкий государственный
технический университет, г. Липецк,
Российская Федерация,
e-mail: lizusik.lazutkina@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-5869-7117

Elizaveta I. Lazutkina, Student,
Lipetsk State Technical University,
Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: lizusik.lazutkina@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-5869-7117

Елфимова Александра Викторовна, студент,
Липецкий государственный технический
университет, г. Липецк, Российская
Федерация,
e-mail: aleks.elfimova@gmail.com,
ORCID: 0000-0001-7765-2961

Alexandra V. Yelfimova, Student of the
Department of Chemistry,
Lipetsk State Technical University,
Lipetsk, Russian Federation,
e-mail: aleks.elfimova@gmail.com,
ORCID: 0000-0001-7765-2961

Влияние pH среды на сорбцию прямых светопрочных красителей древесными опилками из водных растворов

А. В. Лысенко¹ ✉, К. А. Левина¹, Е. А. Фатьянова¹, Д. А. Дурнев¹,
А. Ефремова²

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

² Университет Сегеда
площадь Дугоникс 13, Сегеди 6720, Венгрия

✉ e-mail: ginger313@mail.ru

Резюме

Целью настоящей работы являлось исследование процесса сорбции прямых красителей древесными опилками в зависимости от pH среды.

Методы. В качестве сорбента использовались отходы деревообрабатывающей промышленности – древесные опилки берёзы размером частиц менее 2 мм. В качестве сорбатов предварительными испытаниями выбрано два прямых светопрочных красителя: бирюзовый СВ, красный 2С. Представлены 3D-макеты строения данных прямых красителей, построенные с помощью ChemOffice.

Результаты. Выбраны максимумы поглощения света для прямых светопрочных красителей: красный 2С 520 нм и бирюзовый СВ 610 нм. В статье изучено влияние массы опилок на степень сорбции прямых светопрочных красителей (бирюзового СВ и красного 2С) из водных растворов. Исследованы закономерности кинетики сорбции из водных растворов прямых светопрочных красителей древесными опилками берёзы в зависимости от pH среды. Проанализированы кинетические кривые процесса сорбции прямых красителей древесными опилками.

Представление экспериментальных данных как зависимость степени достижения равновесной сорбции (F) от времени (t) позволило определить критерии стадии, лимитирующей скорость поглощения вещества. С целью подтверждения влияния внешних диффузионных и внутренних диффузионных процессов на скорость сорбции, была проведена соответствующая обработка кинетических кривых в координатах $-\ln(1-F)$ от t и G_t от $t^{0.5}$. Получены величины достоверности аппроксимации кинетической прямой.

Заключение. Полученные результаты показали, что древесные опилки сорбируют краситель прямой бирюзовый в кислой среде и практически не сорбируют в нейтральной среде. Воздействие pH среды на процесс сорбции красителя прямого светопрочного красного имеет менее ярко выраженный характер: практически на всем промежутке времени контакта фаз степень сорбции не превышает 50%.

Показано, что древесные опилки берёзы можно использовать для очистки сточных вод от прямых светопрочных красителей.

Ключевые слова: сорбция; кинетика сорбции; pH среды; прямой красный 2С; прямой бирюзовый СВ; древесные опилки.

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

Для цитирования: Влияние pH среды на сорбцию прямых светопрочных красителей древесными опилками из водных растворов / А. В. Лысенко, К. А. Левина, Е. А. Фатьянова, Д. А. Дурнев, А. Ефремова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 3. С. 201–225. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-201-225>

Поступила в редакцию 18.06.2022

Подписана в печать 17.08.2022

Опубликована 28.09.2022

Effects of the pH of the Medium of Sorption of Direct Light-Strong Dyes with Sawdust from Aqueous Solutions

Anna V. Lysenko¹ ✉, Kristina A. Levina¹, Elena A. Fatyanova¹, Denis A. Durnev¹, Anastasia Efremova²

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

² University of Szeged
13 Dugonics square, Szeged 6720, Hungary

✉ e-mail: ginger313@mail.ru

Abstract

Purpose of research. The purpose of this work was to study the sorption process of direct dyes with sawdust depending on the pH of the medium.

Methods. Waste from the woodworking industry was used as a sorbent – birch sawdust with a particle size of less than 2 mm. Two direct light-resistant dyes were selected as adsorbates by preliminary tests: turquoise CB, red 2C. 3D models of the structure of these direct dyes, constructed using ChemOffice, are presented.

Results. The light absorption maxima for direct light-resistant dyes were selected: red 2C - 520 nm, and turquoise CB - 610 nm. The article studies the effect of sawdust mass on the degree of sorption of direct light-strong dyes (turquoise CB and red 2C) from aqueous solutions.

The regularities of the kinetics of sorption from aqueous solutions of direct light-resistant dyes with birch sawdust depending on the pH of the medium are investigated. Kinetic curves of the sorption process of direct dyes with sawdust are analyzed. The presentation of experimental data as a dependence of the degree of achieving the equilibrium of sorption (F) on time (t) allowed us to determine the criteria for the stage limiting the rate of absorption of the substance. In order to confirm the influence of external and intradiffusion processes on the sorption rate, the corresponding processing of kinetic curves in the corresponding coordinates $-\ln(1-F)$ from t and G_t from $t^{0.5}$ was carried out.

Kinetic values of approximation reliability are obtained.

Conclusion. The results obtained showed that, depending on the pH of the medium, sawdust has the best sorption properties in relation to the direct turquoise dye in an acidic medium, and is practically not sorbed in a neutral medium. The effect of the pH of the medium on the sorption process of the direct light-strong red dye has a less pronounced character: the degree of sorption does not exceed 50% for almost the entire period of phase contact. It is proved that birch sawdust can be used for wastewater treatment from direct light-resistant dyes.

Keywords: sorption; sorption kinetics; pH of the medium; straight red 2C; straight turquoise CB; sawdust.

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

For citation: Lysenko A. V., Levina K. A., Fatyanova E. A., Durnev D. A., Efremova A. Effects of the ph of the Medium of Sorption of Direct Light-Strong Dyes with Sawdust from Aqueous Solutions. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(3): 201–225. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-3-201-225>.

Received 18.06.2022

Accepted 17.08.2022

Published 28.09.2022

Введение

Загрязнение окружающей среды является одной из главных проблем современного развития цивилизации. Нехватка местных водных ресурсов требует бережного использования природной воды в производстве [1; 2].

Большая часть воды, которая используется в промышленных отраслях, приходится на красильные установки. По типу красителя, способу окрашивания материала и другим параметрам в сточные воды поступает 5–50% от первоначального количества красителя в технологическом растворе, а объем сточных вод, необходимый для получения одной тонны окрашенной продукции, может достигать от 50 до 430 м³ [3; 4].

Диапазон цветов, который используется для крашения текстильных материалов, варьирующихся от светло-желтого до черного [5; 6]. После завершения процесса крашения образуются сточные воды, содержащие, помимо растворимых красителей, различные загрязняющие вещества, не полностью удаляются на очистных сооружениях [3; 7].

В то же время именно растворимые красители представляют собой большую проблему, поскольку существует мало высокоэффективных и технологий очистки, а растворимые красители достаточно плохо удаляются из сточных вод.

Флотация под давлением, метод окисления хлорной известью, озоном, коагуляция реагентами, электрохимический метод, сорбция на активированном угле – методы очистки воды, которые можно использовать для извлечения органических красителей [8–12].

Но большинство из существующих способов относятся к недоступным из-за высокой стоимости, сложным в эксплуатации или имеющим плохой эффект после очистки [13].

Хорошо контролируемым процессом, позволяющим удалять практически любые загрязняющие вещества из воды, является сорбционная очистка. При этом отсутствует вторичное загрязнение.

Возможность использовать сорбцию для сложных многокомпонентных сточных вод, даже с низкой концентрацией красителей, делает данный метод более перспективным [14; 15].

Основные качества, из-за которых прямые красители обладают спросом, это распространенность, дешевизна и светоустойчивость. Минусом является относительная блеклость по сравнению с основными красителями [16].

Минимальные концентрации прямых красителей в промышленности для покраски санитарно-бытовых видов бумаги в слабые пастельные цвета составляет до 0,2% к массе волокон; в средние и интенсивные тона – от 0,2 до 1% [17].

Многие красители обладают свойством индикаторов и способны менять свою окраску в зависимости от рН среды. Стандартные значения рН среды для крашения в производстве при крашении прямыми красителями составляет 6,0–7,5. Также рН среды влияет на степень удержания красителей. Для удержания большинства красителей стандартные значения рН среды заключаются в пределах 4,5–5,5. Степень удержания сильно влияет на удержание кислотных красителей: при рН более 5 удержание резко уменьшается [18–20].

Поскольку при отделке и крашении различных материалов образуются сточные воды с широким диапазоном значений рН среды, является актуальным изучение воздействия на сорбцию древесными опилками прямых красителей их водных растворов рН среды.

По результатам исследования [21] были установлены компоненты березовых опилок, а именно: целлюлоза 40,76–44,15; лигнин (нерастворимый в кислоте с растворимым в кислоте) 20,67–25,20; пентозаны 23,67–25,81; минеральные вещества (зола) 0,03–0,29; вещества, растворимые в холодной воде 0,13–1,82; вещества, растворимые в горячей воде, 0,84–2,77; вещества, растворимые в этаноле 1,07–2,61; вещества, растворимые в 1% NaOH, 12,81–17,62; рН 4,19–4,89.

Материалы и методы

Исходная концентрация модельных водных растворов прямых светопрочных красителей составляла 0,1 г/дм³. Для приготовления данных растворов применяли прямые светопрочные красители квалификации «ч.д.а.» без дополнительной очистки, широко используемых в промышленности: бирюзовый СВ и красный 2С. 3D-макеты строения данных прямых красителей, построенные с помощью ChemOffice, представлены на рисунке 1.

Красный 2С имеет разветвленную структуру молекулы. Имея большие размеры и объемные функциональные группы, молекулы данных красителей «цепляются» за сорбент, проявляя высокие показатели степени сорбции.

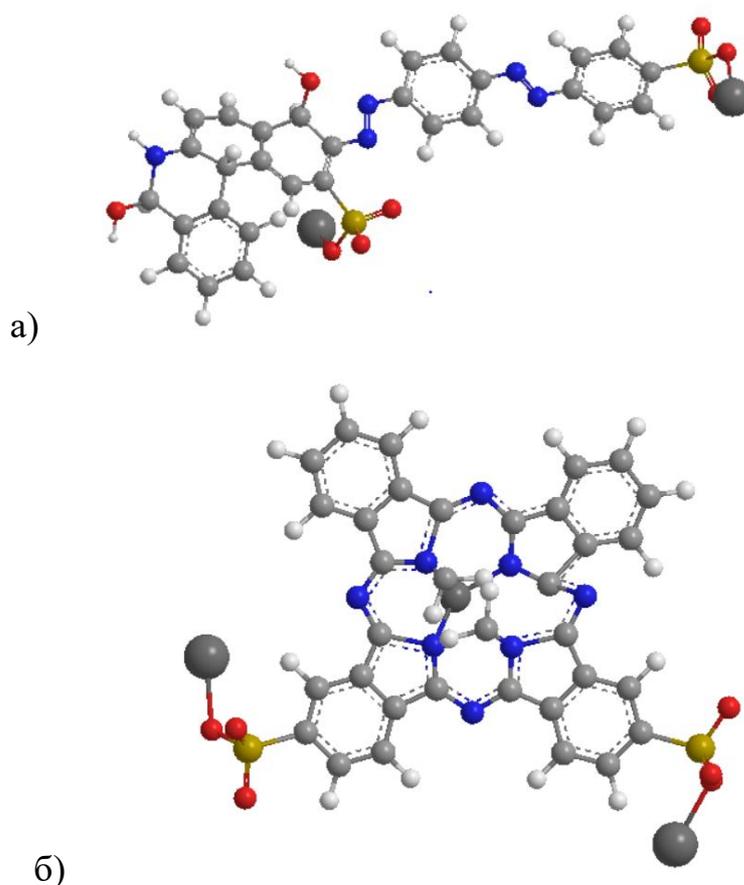


Рис. 1. 3D-макеты строения прямых красителей: а – прямой красный 2С; б – прямой бирюзовый СВ

Fig. 1. 3D layouts of the structure of direct dyes: а – direct red 2С; б – direct turquoise СВ

Бирюзовый СВ имеет более симметричное строение молекулы с большим количеством водородных связей. Наличие большого количества водородных связей способствует более плотной группировке молекул, что повышает степень сорбции. Также присутствие крупных функциональных групп, выходящих за ароматические кольца молекулы и способные к обмену с гидроксильными группами сорбента, повышает вероятность сорбции молекулы на поверхности древесных опилок.

Максимальное значение поглощения света для фотометрического опреде-

ления концентраций прямых светопрочных красителей в водном растворе находили на приборе Promocolab PE-5400UF. Спектры поглощения прямых светопрочных красителей представлены на рисунке 2.

По рисунку 2 выбираются максимальные значения поглощения света для прямых светопрочных красителей: красный 2С 520 нм, бирюзовый СВ 610 нм.

Чтобы установить взаимосвязь между оптической плотностью и концентрацией прямых светопрочных красителей, были созданы калибровочные графики, представленные на рисунке 3.

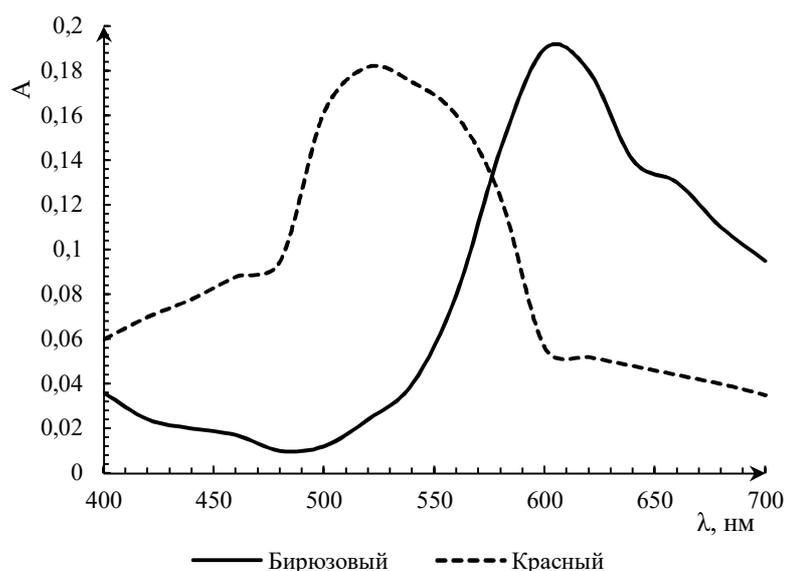


Рис. 2. Спектры поглощения прямых светопрочных красителей

Fig. 2. Absorption spectra of direct light-strong dyes

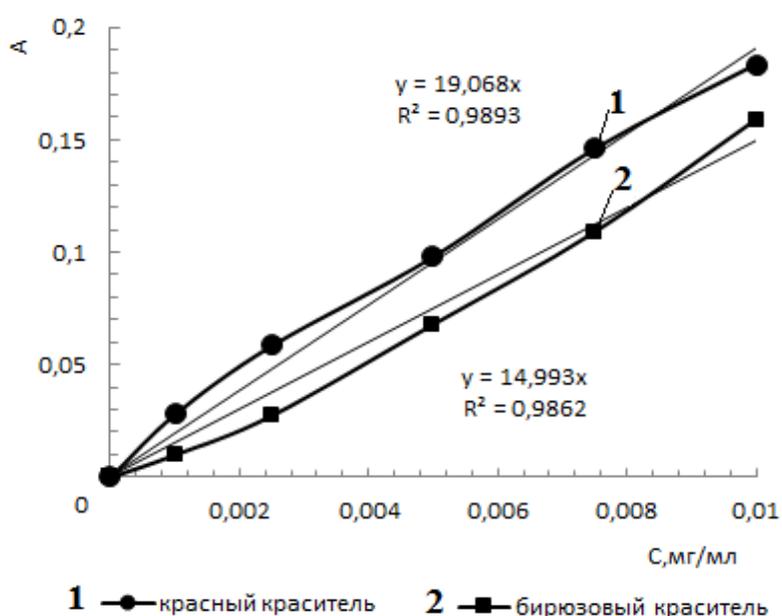


Рис. 3. Калибровочные графики определения концентраций прямых светопрочных красителей

Fig. 3. Calibration graphs for determining the concentrations of direct light-resistant dyes

По полученным калибровочным графикам определяли остаточные концентрации прямых светопрочных красителей в водных растворах [22] после их

сорбции. Далее в работе используется одностадийный метод статической сорбции при комнатной температуре при следующих соотношениях: начальная

концентрация водного раствора прямого светопрочного красителя $0,01 \text{ г/дм}^3$, объём водного раствора прямого светопрочного красителя $0,02 \text{ дм}^3$.

В качестве сорбента использовали древесные отходы – опилки берёзы размером частиц менее 2 мм.

Определение оптимальных условий сорбции прямых красителей проводили добавлением к водным растворам прямых светопрочных красителей навески сорбента определенной массы при постоянном перемешивании в течение 60 мин. Масса навесок сорбента менялась от 0,1 до 2,0 г.

Для изучения кинетики сорбции прямых красителей древесными опилками при разном количестве времени (от 1 до 60 мин) использовали массу 1,0 г.

Степень сорбции (%) рассчитывали по формуле [23]

$$S = \frac{(C_0 - C_k) \cdot 100\%}{C_0}, \quad (1)$$

где C_0 и C_k – начальная и конечная концентрация прямого светопрочного красителя в водном растворе, г/дм^3 .

Сорбцию прямых светопрочных красителей из водных растворов в зависимости от pH среды проводили при следующих значениях:

- нейтральная среда pH = 6,7 (исходная концентрация красителей $0,01 \text{ г/дм}^3$);
- кислая среда pH = 3,7 (добавление HNO_3 конц.);
- щелочная среда pH = 9,7 (добавление KOH).

Измерение pH среды водных растворов прямых красителей осуществлялось pH-метр-иономером Мультитест ИПЛ-101-1.

Используя метод аппроксимации в Microsoft Excel, полученные экспериментальные данные сглаживали путем их расположения в виде линейного тренда [24]. Приблизительное значение надежности (R^2) показывает степень соответствия модели тренда и полученных данных [25].

Результаты и их обсуждение

Количество древесных опилок и pH как факторы, влияющие на степень сорбции прямых красителей из водных растворов

На рисунке 4 представлены данные, полученные при изучении влияния количества древесных опилок на степень сорбции прямых красителей из водного раствора в зависимости от значения pH среды.

Кривые сорбции красителей прямого красного 1 и прямого бирюзового 4 в нейтральной среде имеют ступенчатый вид: величина достоверности аппроксимации кривой (1) до 1,5 г составляет $R^2 = 0,8992$, после 1,5 г – $R^2 = 1$. Величина достоверности аппроксимации кривой (4) до 1,5 г составляет $R^2 = 0,9284$, после 1,5 г – $R^2 = 1$. Степень сорбции монотонно возрастает до увеличения массы древесных опилок до 1,5 г, затем наблюдается резкое возрастание степени сорбции при увеличении массы сорбента: для кривой 1 при этом сорбция

увеличивается в 2,5 раза (с 34 до 87%); для кривой 4 – в 4 раза (с 19 до 76%). Кривые сорбции имеют сходный характер, при этом краситель прямой красный

в нейтральной среде на 10–20% лучше извлекается древесными опилками из водных растворов, чем краситель прямой бирюзовый.

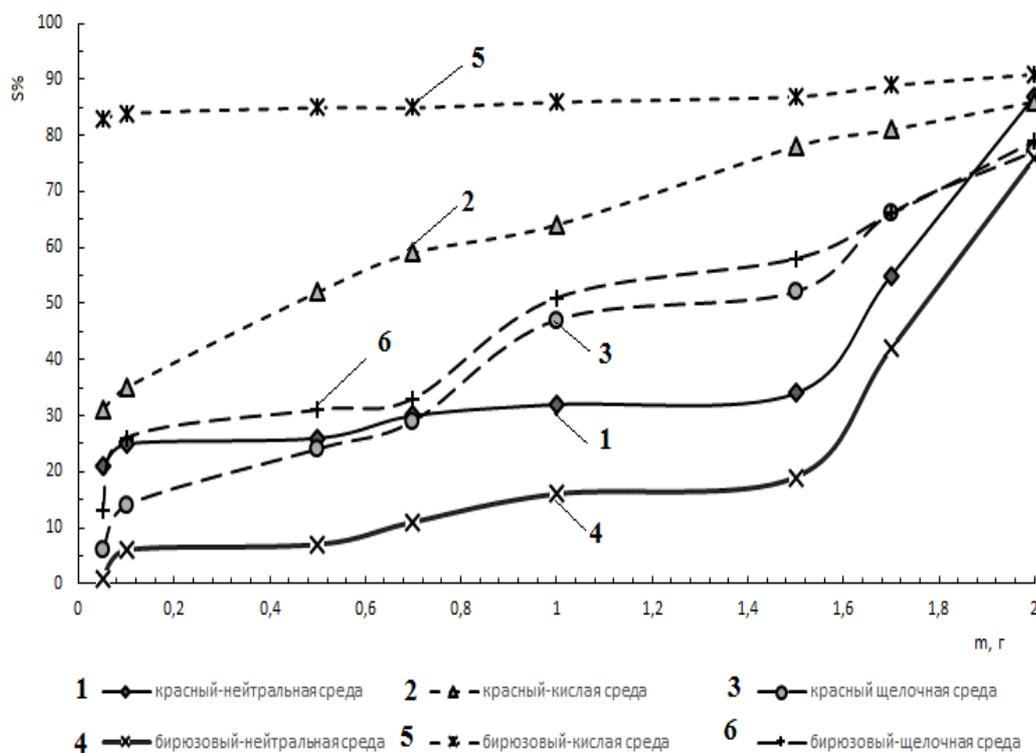


Рис. 4. Влияние количества древесных опилок на степень сорбции прямых красителей из водных растворов в зависимости от pH среды

Fig. 4. The effect of the sawdust mass on the degree of sorption of direct dyes from aqueous solutions, depending on the pH of the medium

Сорбционные кривые прямых светопрочных красителей красного 2 и бирюзового 5 имеют более линейный вид в кислой среде: величина достоверности аппроксимации прямого красного на всем участке массы составляет $R^2 = 0,9695$, для прямого бирюзового – $R^2 = 0,9293$. Степень сорбции монотонна по мере увеличения массы древесных опилок. Кривые 2 и 5 не имеют сильно выраженных скачков степени сорбции.

Процесс сорбции у прямого красного зависит от массы сорбента: сорбция увеличилась в 2,8 раза (с 31% до 86%). Процесс сорбции прямого бирюзового почти независим от количества сорбента: сорбция увеличилась всего в 1,1 раза (с 83% до 91%). Кривые (2) и (5) сходны по характеру, краситель прямой светопрочный бирюзовый сорбируется древесными опилками на 10–15% лучше в кислой среде, чем прямой светопрочный красный.

Кривые сорбции красителей прямого красного 3 и прямого бирюзового 6 в щелочной среде имеют ступенчатый вид, с несколькими точками скачков: величина достоверности аппроксимации кривой 3 с 0,05 г до 0,7 г массы сорбента составляет $R^2 = 0,9322$, с 0,7 до 1,5 г – $R^2 = 0,8039$, с 1,5 г до 2 г – $R^2 = 0,9665$. Величина достоверности аппроксимации кривой 6 с 0,05 г до 0,7 г массы составляет $R^2 = 0,697$, с 0,7 до 1,5 г – $R^2 = 0,8523$, с 1,5 г до 2 г – $R^2 = 0,8718$. Первый скачок сорбции зафиксирован при массе древесных опилок равной 0,7 г. По мере увеличения массы сорбента до первой ступени сорбция практически неизменна, после скачка для кривой 6 сорбция увеличилась в 1,6 раза (с 31% до 51%); для кривой 3 – в 2,08 раза (с 24% до 52%). Далее наблюдается монотонное возрастание степени сорбции прямого красного и прямого бирюзового, и при массе сорбента 1,5 г отмечается резкое возрастание степени сорбции – второй скачок: для кривой 3 степень сорбции увеличилась в 1,5 раза (с 52% до 77%); для кривой 6 – в 1,6 раза (с 51% до 79%). Кривые сорбции имеют аналогичный характер, красители прямой красный и прямой бирюзовый практически в равной степени извлекаются древесными опилками в щелочной среде.

Процесс сорбции красителей прямого красного и прямого бирюзового зависит от массы сорбента и показателя pH среды. Наивысшую точку степени сорбции краситель прямой красный показал в нейтральной (кривая 1 – 87%) и кислой (кривая 2 – 86%) средах. Для красителя прямой бирюзовый наилучший результат зафиксирован в кислой среде (кривая 5 – 91%).

Кинетические кривые сорбции прямых светопрочных красителей древесными опилками в зависимости от pH среды из водных растворов

Результаты изучения процесса извлечения прямых красителей древесными опилками в зависимости от времени контакта фаз из водных растворов представлены на рисунке 5.

Кинетические кривые сорбции в нейтральной среде красителей прямого красного 1 и прямого бирюзового 4 имеет практически линейный вид: величина достоверности аппроксимации для кривой 1 составляет $R^2 = 0,9838$ с 5-й по 60-ю минуты, для кривой 4 $R^2 = 0,9914$ на всем промежутке времени. За 60 минут сорбируется 23% красителя прямого бирюзового (кривая 4). В начальный момент времени степень сорбции красителя прямого светопрочного красного (кривая 1) резко возрастает и составляет 17%, потому что в исходном сорбенте изначально присутствует больше сорбционных центров.

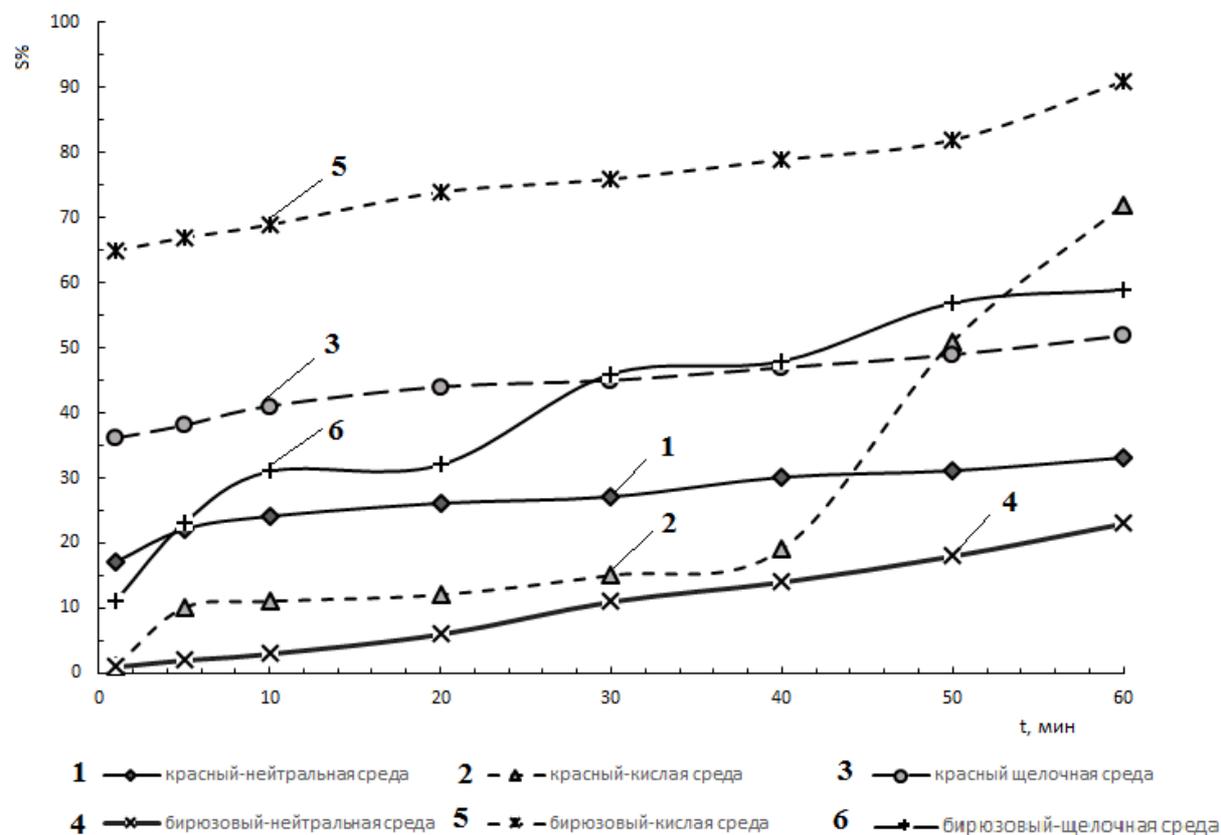


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции древесными опилками прямых красителей в зависимости от pH среды из водных растворов

Fig. 5. Kinetic curves of sorption by sawdust of direct dyes depending on the pH of the medium from aqueous solutions

С течением времени количество центров сорбции уменьшается, и через 5 мин опилки насыщаются прямым светопрочным красителем, что приводит к сглаживанию кривой сорбции. С увеличением времени сорбция медленно возрастает и увеличивается в 2 раза. За первые 20 мин краситель прямой красный сорбируется на 20% больше, чем краситель прямой бирюзовый. При дальнейшем увеличении времени контакта фаз сорбция снижается и красителя прямого красного сорбируется только на 10–15%

больше, чем красителя прямого бирюзового.

Таким образом, при нейтральном значении pH среды в водном растворе краситель прямой светопрочный красный извлекается древесными опилками лучше, чем краситель прямой бирюзовый.

Кинетическая кривая сорбции красителя прямого красного (2) в кислой среде имеет ступенчатый вид с несколькими точками скачков: величина достоверности аппроксимации с 5-й по 40-ю минуту составляет $R^2 = 0,9446$, с 40-й по 60-ю минуту – $R^2 = 0,9858$. Напротив,

в кислой среде кривая сорбции прямого светопрочного бирюзового красителя 5 имеет почти линейную форму: величина достоверности аппроксимации на всем промежутке времени составляет $R^2 = 0,9665$. Степень сорбции красителя прямого бирюзового (кривая 5) в начальный момент времени резко увеличивается до 65%, монотонно возрастает на всем промежутке времени на 25% и в конечный момент времени сорбируется 91% красителя прямого светопрочного бирюзового древесными опилками из водных растворов. В начальный момент времени степень сорбции красителя прямого красного (кривая 2) возрастает и составляет 10%, потому что в исходном сорбенте изначально присутствует больше сорбционных центров. Во время сорбции количество центров уменьшается, от 5 до 40 минут опилки насыщаются прямым красителем, что приводит к выравниванию кривой сорбции. Через 40 минут сорбция начинает увеличиваться и резко возрастает практически в 4 раза (с 19% до 72%). За первые 40 минут красителя прямого бирюзового сорбируется на 60% больше, чем красителя прямого красного. При дальнейшем увеличении времени контакта фаз сорбция снижается и красителя прямого бирюзового сорбируется только на 20–30% больше, чем красителя прямого красного.

Таким образом, в кислой среде краситель прямой светопрочный бирюзовый древесными опилками из водных растворов извлекается лучше, чем

краситель прямой светопрочный красный.

Кинетическая кривая сорбции прямого красного 3 в щелочной среде имеет практически линейный вид: величина достоверности аппроксимации на всем промежутке времени составляет $R^2 = 0,9623$. Кинетическая кривая сорбции красителя прямого светопрочного бирюзового 6 имеет более волнистый вид при величине достоверности аппроксимации на всем промежутке времени $R^2 = 0,9295$. Степень сорбции красителя прямого красного (кривая 3) в начальный момент времени резко увеличивается до 36%, монотонно возрастает на всем промежутке времени на 16% и в конечный момент времени сорбируется 52% красителя прямого красного древесными опилками из водных растворов. В начальный момент времени степень сорбции красителя прямого бирюзового (кривая 6) возрастает до 11%, потому что в исходном сорбенте изначально присутствует больше сорбционных центров. Во время сорбции количество центров снижается, вклад мономолекулярной сорбции в общий процесс сорбции уменьшается. Волнистый S-образный характер говорит о сложном механизме сорбции. С увеличением времени контакта фаз сорбция увеличивается более чем в 5 раз. За первые 30 минут краситель прямой бирюзовый сорбируется меньше, чем краситель прямой красный.

При дальнейшем увеличении времени контакта фаз степень сорбции красителя бирюзового, наоборот, увеличивается на 10%.

Таким образом, в щелочной среде древесными опилками из водных растворов краситель прямой светопрочный красный извлекается лучше в течение первых 30 минут, а краситель прямой бирюзовый сорбируется лучше при дальнейшем увеличении времени контакта фаз.

Критерием определения стадии, лимитирующей скорость поглощения вещества, служит соблюдение прямой зависимости $-\ln(1 - F)$ от t и Γ_t от $t^{0,5}$ [26].

Сделать вывод о течение сорбции, а также соотнести относительные скорости сорбции позволило представление экспериментальных данных в виде зависимости степени достижения равновесия сорбции от времени:

$$F = \Gamma_t / \Gamma_e, \quad (2)$$

где Γ_t , Γ_e – количество сорбированного красителя в момент времени t и количество сорбированного красителя в состоянии равновесия, ммоль/г.

Для внешних диффузионных процессов, когда стадией, которая контролирует скорость всего процесса сорбции, является диффузия в неподвижной пленке раствора вокруг сорбента, кинетическая кривая описывается уравнением [26]

$$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t, \quad (3)$$

где t – время, мин; γ – некоторая постоянная для данных условий величина; F – степень достижения равновесия.

Как было указано ранее, критерием определения лимитирующей стадии сорбции служит соблюдение прямой зависимости $-\ln(1 - F)$ от t . С целью подтверждения влияния внешней диффузии на скорость сорбции была проведена соответствующая обработка кинетических кривых.

Данные расчета внешней диффузии сорбции древесными опилками прямых красителей представлены в таблице 1.

Зависимости $-\ln(1 - F) = f(t)$ приведены на рисунке 6.

Как видно из всех представленных нами кинетических параметров внешней диффузии сорбентов, величина $-\ln(1 - F)$ для нейтрального раствора бирюзового СВ и кислого раствора красного 2С мала либо равна 0, следовательно, внешние диффузионные процессы мало влияют на процесс сорбции. А вот для нейтрального раствора красного 2С, кислого раствора бирюзового СВ и щелочных растворов этих красителей величина $-\ln(1 - F)$ больше 2, следовательно, влияние внешней диффузии гораздо сильнее.

Таблица 1. Данные расчета внешней диффузии сорбции древесными опилками прямых красителей в различных значениях pH**Table 1.** Data for calculating the external diffusion of sorption by sawdust of direct dyes in various pH values

Время, мин	Красный 2С			Бирюзовый СВ		
	F	$-\ln(1 - F)$	R^2	F	$-\ln(1 - F)$	R^2
Нейтральная среда						
1	0,515	0,723	0,9084	0,043	0,044	0,9914
5	0,667	1,099		0,087	0,091	
10	0,727	1,298		0,130	0,139	
20	0,788	1,551		0,261	0,302	
30	0,818	1,704		0,478	0,652	
40	0,909	2,397		0,609	0,939	
50	0,939	2,797		0,782	1,523	
60	1,00	–		1,00	–	
Кислая среда						
1	0,020	0,020	0,8031	0,714	1,252	0,9665
5	0,196	0,218		0,736	1,332	
10	0,218	0,246		0,758	1,419	
20	0,235	0,268		0,813	1,677	
30	0,294	0,348		0,835	1,802	
40	0,373	0,467		0,868	2,025	
50	1,00	–		0,901	2,313	
60	1,412	–		1,00	–	
Щелочная среда						
1	0,692	1,178	0,9623	0,344	0,422	0,9295
5	0,731	1,313		0,715	0,724	
10	0,788	1,551		0,969	3,474	
20	0,846	1,871		1,00	–	
30	0,865	2,002		1,0438	–	
40	0,904	2,343		1,500	–	
50	0,942	2,847		1,781	–	
60	1,00	–		1,844	–	

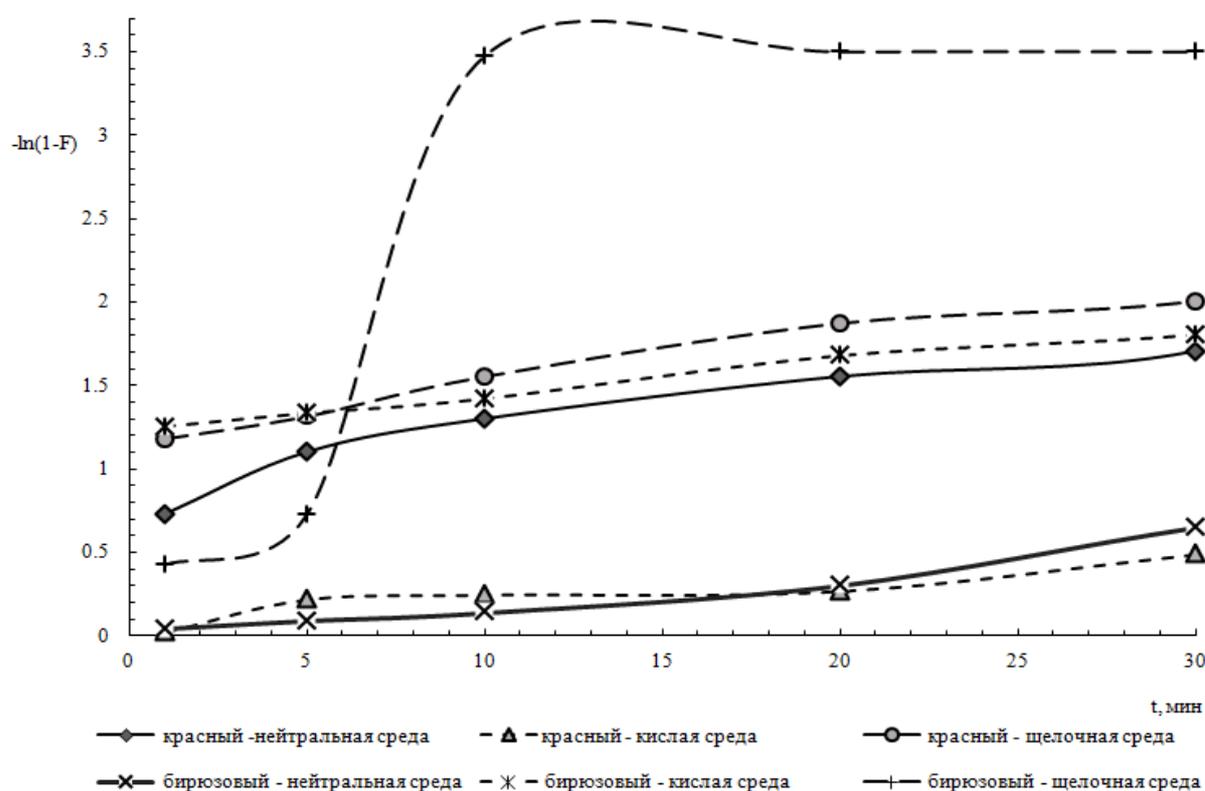


Рис. 6. Зависимость $-\ln(1 - F)$ от t сорбции прямых красителей древесными опилками

Fig. 6. Dependence $-\ln(1 - F)$ on t sorption of direct dyes with sawdust

Влияние внешней диффузии при сорбции опилками прямого красного 2С из водных растворов различных сред увеличивается в ряду сорбентов следующим образом: кислая, нейтральная, щелочная.

При сорбции красителя прямого бирюзового СВ влияние внешней диффузии увеличивается в ряду следующим образом: нейтральная, кислая, щелочная.

Если зависимость $\Gamma_t - t^{0.5}$ представляет собой прямую, которая не выходит из начала координат, она описывается не уравнением (2), а уравнением

$$\Gamma_t = K_d \cdot t^{0.5} + A, \quad (4)$$

где A – отрезок, отсекаемый прямой зависимости $\Gamma_t = f(t)$ на оси ординат.

Константы скорости внутренней диффузии K_d определяют по тангенсу угла наклона зависимости $\Gamma_t - t^{0.5}$ к оси абсцисс.

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбционный процесс, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $\Gamma_t - t^{0.5}$, т. к. количество сорбированных веществ при диффузионном контролируемом процессе как функция от времени может быть выражена уравнением прямой.

Прямые зависимости $\Gamma_t - t^{0,5}$ имеют достаточно высокую величину доверительной аппроксимации $R^2 = 0,800-0,999$.

Кинетические кривые сорбции прямых красителей в координатах $\Gamma_t - t^{0,5}$ представляют собой прямые. Кривые описываются уравнением, которые позволяют найти параметры, определяющие влияние внутренней диффузии на процесс сорбции.

Таким образом, в результате обработки кинетических кривых сорбции были определены параметры, характеризующие внутреннюю диффузию процесса сорбции прямых красителей древесными опилками, которые представлены в таблице 2.

На рисунке 7 изображена зависимость Γ_t от $t^{0,5}$ сорбции древесными опилками прямых красителей.

Таблица 2. Данные расчета внутренней диффузии сорбции древесными опилками прямых красителей в различных значениях pH

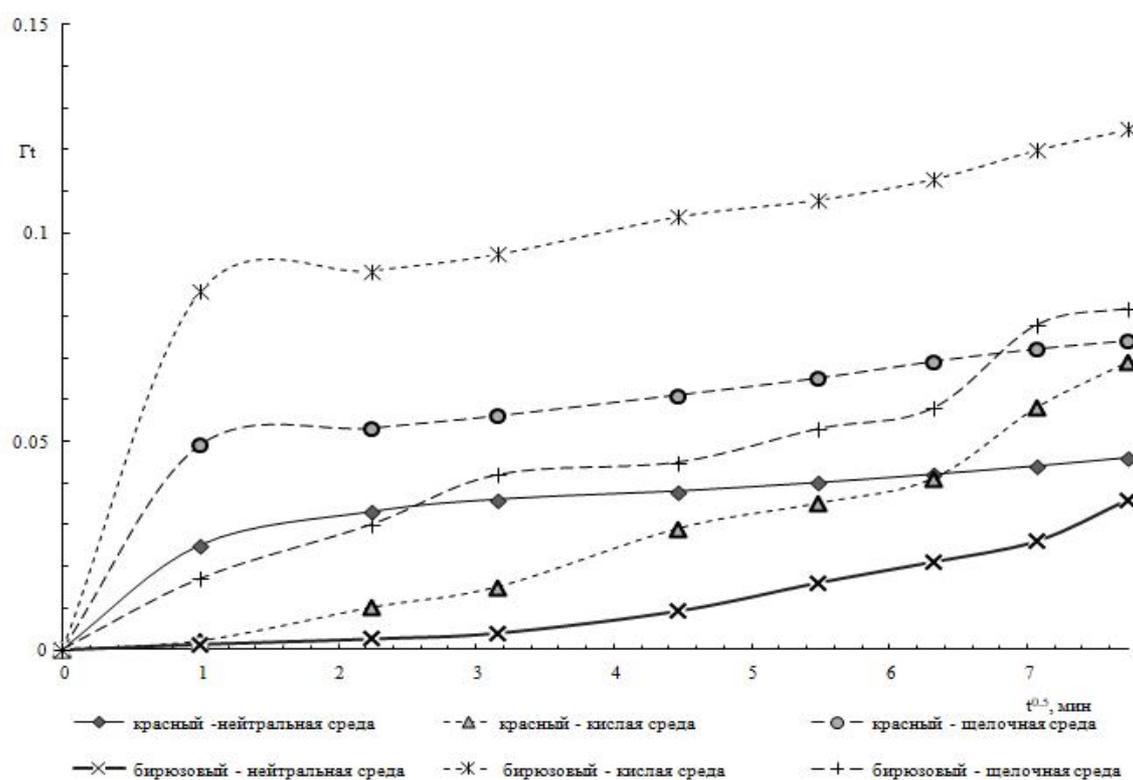
Table 2. Data for calculating the internal diffusion of sorption by sawdust of direct dyes in various pH values

$t^{0,5}$, мин	Красный 2С			Бирюзовый СВ		
	Γ_t	K_d	A	Γ_t	K_d	A
Нейтральная среда						
1,00	0,025	0,2198	2,045	0,0013	0,3719	0,291
2,24	0,033			0,0026		
3,16	0,036			0,004		
4,47	0,038			0,0093		
5,48	0,04			0,016		
6,32	0,042			0,021		
7,07	0,044			0,026		
7,75	0,046			0,036		
Кислая среда						
1,00	0,002	1,009	3,371	0,086	0,3913	4,809
2,24	0,01			0,091		
3,16	0,015			0,095		
4,47	0,029			0,104		
5,48	0,035			0,108		
6,32	0,041			0,113		
7,07	0,058			0,12		
7,75	0,069			0,125		

Окончание табл. 2

End of Table 2

$t^{0,5}$, мин	Красный 2С			Бирюзовый СВ		
	Γ_t	K_d	A	Γ_t	K_d	A
Щелочная среда						
1,00	0,049	0,2465	3,734	0,017	0,752	1,807
2,24	0,053			0,03		
3,16	0,056			0,042		
4,47	0,061			0,045		
5,48	0,065			0,053		
6,32	0,069			0,058		
7,07	0,072			0,078		

Рис. 7. Зависимость G_t от $t^{0.5}$ сорбции прямых красителей древесными опилкамиFig. 7. Dependence of G_t on $t^{0.5}$ sorption of direct dyes with sawdust

Из полученных расчетных данных внутренней диффузии можно сделать заключение, что величина A пропорциональна толщине пленки, окружающей зерно сорбента: чем она больше, тем

больше влияние внешней диффузии на сорбцию красителей. Скорость внутренней диффузии возрастает при уменьшении толщины пленки.

Влияние внутренней диффузии при сорбции опилками прямого красного 2С из водных растворов различных сред увеличивается в ряду сорбентов следующим образом: нейтральная, кислая, щелочная.

При сорбции прямого красителя бирюзового СВ влияние внутренней диффузии имеет следующий ряд сред: нейтральная, щелочная, кислая.

Константа скорости внутренней диффузии, как и влияние пленочной диффузии на сорбцию красителей из водных растворов, увеличивается аналогично внешним диффузионным процессам.

Установлено, что процесс сорбции идет в смешанном диффузионном режиме. Поэтому для описания сорбции можно использовать традиционные методы кинетического анализа, которые учитывают в качестве лимитирующей стадии только внутреннюю или внешнюю диффузию. Вероятнее всего, наблюдается суммарный эффект действия этих двух стадий. Разделить вклад диффузионных процессов и химической стадии на основе формальной кинетики не представляется возможным.

Заключение

В данной работе установлено, что сорбция красителей прямого красного и прямого бирюзового древесными опилками зависит от массы сорбента и показателя pH среды. Прямой красный краситель показал самую высокую степень сорбции в нейтральной и кислой средах

(87% и 86% соответственно). Для прямого бирюзового наилучший результат был зафиксирован в кислой среде (91%).

В ходе эксперимента установлено, что наилучшими сорбционными свойствами древесные опилки обладают по отношению к красителю прямому бирюзовому в кислой среде. При этом данный краситель практически не сорбируется в нейтральной среде. Воздействие pH среды на сорбцию красителя прямого светопрочного красного имеет менее ярко выраженный характер: практически на всем промежутке времени контакта фаз степень сорбции не превышает 50%.

Большинство кинетических кривых сорбции имеют линейную корреляцию, которая показывает, что длительность времени контакта фаз существенно не влияет на степень извлечения прямых светопрочных красителей отходами деревообрабатывающей промышленности из водных растворов: краситель прямой светопрочный красный имеет большую степень извлечения при нейтральном значении pH среды; прямой светопрочный бирюзовый в кислой среде. Сорбция данных красителей в щелочной среде зависит от времени контакта фаз: для эффективного извлечения красителя прямого светопрочного бирюзового требуется более длительный период времени.

В результате анализа кинетических параметров внутренней и внешней диффузии отмечен суммарный эффект действия этих двух стадий. Для нейтрального раствора бирюзового СВ и кислого

раствора красного 2С внешние диффузионные процессы мало влияют на процесс сорбции. А вот для нейтрального раствора красного 2С, кислого раствора бирюзового СВ и щелочных растворов этих красителей влияние внешней диффузии гораздо сильнее. Влияние внешней диффузии на сорбцию красителей имеет следующие ряды: для прямого красного – нейтральная, кислая, щелочная, для прямого бирюзового - нейтральная, щелочная, кислая.

Поскольку приблизительное значение надежности имеет высокое значение (R^2 больше 0,9), следовательно, оно приемлемо, и мы можем считать, что описали объект достаточно точно, а погрешность измерения считается допустимой и крайне малой.

Проделанная работа позволяет говорить о том, что березовые опилки можно использовать для очистки сточных вод от прямых светопрозрачных красителей.

Список литературы

1. Мальцева В. С., Бурыкина О. В., Сазонова А. В. Кинетика сорбции кислотных красителей из водных растворов карбонатными породами и отходами кожевенного производства // Безопасность жизнедеятельности. 2014. № 6 (162). С. 16–22.
2. Кинетика сорбции ионов меди меловыми породами / Ф. Ф. Ниязи, В. С. Мальцева, О. В. Бурыкина, А. В. Сазонова // Известия Курского государственного технического университета. 2010. № 4 (33). С. 28–33.
3. Левина К. А., Лысенко А. В. Изучение кинетики сорбции древесными опилками сточных вод на основе красителя прямого красного 2С в различных условиях рН среды // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. С. 285–289.
4. Котова А. К., Сазонова А. В., Ниязи Ф. Ф. Использование отходов дробильно-обоганительного комплекса для очистки сточных вод от красителя катионный синий О // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Курск: Университетская книга, 2015. С. 182–184.
5. Котова А. К., Лысенко А. В. Применение отходов дробильно-обоганительного комплекса для очистки сточных вод от катионных красителей // Химия и химическое образование: материалы III Международной научно-практической конференции. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2015. С. 77–79.
6. Будыкина Д. В., Разиньков Д. Ю., Бурыкина О. В. Исследование сорбционных способностей модифицированной глины для очистки сточных вод от промышленного красителя // Актуальные проблемы современной науки в 21 веке: сборник материалов

4-й Международной научно-практической конференции. Махачкала: Апробация, 2014. С. 13–14.

7. Исследование сорбционной способности карбонатных минералов Курской области на примере сорбции ионов меди / Н. В. Фролова, О. О. Пыхова, А. В. Сазонова, В. С. Мальцева, О. В. Бурыкина // Молодежь и XXI век – 2012: материалы IV Международной молодежной научной конференции. Курск: Университетская книга, 2012. С. 231–233.

8. Сазонова А. В., Лямцев С. Е. Перспективы использования природных сорбентов для очистки сточных вод от техногенных загрязнений // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2015. № 3 (16). С. 80–85.

9. Будыкина Т. А., Мальцева В. С., Сазонова А. В. Использование природного сорбента «Аквамаг» для очистки сточных вод // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: сборник статей Международной научно-практической конференции / Курск. гос. техн. ун-т. Курск, 2009. Т. 2. С. 90–92.

10. Очистка сточных вод от прямых красителей отходами деревообрабатывающей промышленности / К. И. Шабалина, В. С. Мяснянкина, А. В. Лысенко, В. С. Мальцева // Страна живет, пока работают заводы: сборник научных трудов Международной научно-технической конференции. Курск: ИП Пучков И. И., 2015. С. 388–391.

11. Левина К. А., Лысенко А. В. Изучение кинетики внешней диффузии в процессе сорбции прямого красного 2С модифицированными древесными опилками // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2021: сборник научных статей Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Курск: Университетская книга, 2021. С. 128–132.

12. Лысенко А. В., Левина К. А., Кувардин Н. В. Адсорбция прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем из водных растворов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 114–129.

13. Левина К. А., Лысенко А. В. Исследование термодинамики сорбции красителя прямой красный 2С модифицированными целлюлозными сорбентами // Инновационные научные исследования. 2021. № 4 (6), ч. 1. С. 26–33.

14. Шабалина К. И., Мяснянкина В. С., Сазонова А. В. Влияние массы древесных опилок на степень сорбции прямых красителей из водных растворов в зависимости от pH среды // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Курск: Университетская книга, 2015. С. 232–234.

15. Фрундина Д. А., Ветчинова Д. В., Лысенко А. В. Очистка сточных вод отходом сахарного производства от прямых красителей // Будущее науки-2017: сборник научных статей 5-я Международной молодежной научной конференции. Курск: Университетская книга, 2017. С. 340–343.

16. Кабашова А. Н., Белова Д. И. Современные требования к производству бумаги // Символ науки. 2020. № 12, ч. 1. С. 11–12.

17. Тарасов С. М., Азаров В. И., Ковернинский И. Н. Современные тенденции в развитии технологии производства бумаги и картона // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. 2003. № 5. С. 89–92.

18. Исследование кинетических кривых сорбции древесными опилками прямого синего КУ из водных растворов в зависимости от pH среды / К. А. Левина, А. А. Рухлина, А. В. Лысенко, Н. В. Кувардин // 21 век: фундаментальная наука и технологии: материалы XXV Международной научно-практической конференции. North Charleston: Lulu Press. Ins., 2021. С. 167–171.

19. Лысенко А.В., Янкив К. Ф., Левина К. А. Кинетика и константы скорости диффузии при сорбции прямых красителей древесными опилками // За нами будущее: взгляд молодых ученых на инновационное развитие общества: сборник научных статей Всероссийской молодежной научной конференции: в 4-х т. Курск: Университетская книга, 2020. С. 154–158.

20. Левина К. А., Лысенко А. В. Кинетика процесса адсорбции прямых красителей целлюлозным сырьем из промышленных вод // Инновационный потенциал развития общества: взгляд молодых ученых. сборник научных статей Всероссийской научной конференции перспективных разработок: в 2-х т. Курск: Университетская книга, 2020. С. 367–370.

21. The chemical composition of silver birch (*Betula pendula* Roth.) wood in Poland depending on forest stand location and forest habitat type / H. Lachowicz, H. Wroblewska, M. Sajdak, M. Komorowicz, R. Wojtan // Cellulose. 2019. Vol. 26. P. 3047–3067.

22. Фам Тхань Минь, Лебедева О. Е. Изучение кинетики и термодинамики адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите // Региональные геосистемы. 2017. Т. 41, № 25 (274). С. 5–11.

23. Сорбция метиленового голубого на пленочных композитах этилцеллюлоза/бентонит / О. В. Алексеева, А. Н. Родионова, Н. А. Багровская, А. В. Носков, А. В. Агафонов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56, № 2, С. 126–131.

24. Шайхiev И. Г., Гальблауб О. А., Гречина А. С. Использование отходов от переработки ячменя в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 23. С. 110–117.

25. Петрова О. В., Котецкий В. В., Буринская А. А. Кинетика сорбции кислотных и активных красителей шерстяным волокном в присутствии окислительно-восстановительных систем // Журнал прикладной химии. 2004. № 5. С. 866–867.

26. Сазонова А. В. Термодинамика и кинетика сорбции поллютантов сточных вод нетрадиционными материалами: дис. ... канд. хим. наук. Курск, 2013. 148 с.

References

1. Maltseva V. S., Burykina O. V., Sazonova A. V. Kinetika sorbtsii kislotnykh krasitelei iz vodnykh rastvorov karbonatnymi porodami i otkhodami kozhevennogo proizvodstva [Kinetics of sorption of acid dyes from aqueous solutions by carbonate rocks and leather production waste]. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = Safety of life*, 2014, no.6 (162), pp. 16–22.

2. Niyazi F. F., Maltseva V. S., Burykina O. V., Sazonova A. V. Kinetika sorbtsii ionov medi melovymi porodami [Kinetics of copper ion sorption by Cretaceous rocks]. *Izvestiya Kurskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings Kursk State Technical University*, 2010, no. 4 (33), pp. 28–33.

3. Levina K. A., Lysenko A. V. [Study of the kinetics of sorption by sawdust of wastewater based on direct red dye 2C in various pH conditions of the medium]. *Innovatsionnye tekhnologii zashchity okruzhayushchei sredy v sovremennom mire. Materialy Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem molodykh uchenykh i spetsialistov* [Innovative technologies of environmental protection in the modern world. Materials of the All-Russian scientific conference with international participation of young scientists and specialists]. Kazan, KNITU Publ., 2021, pp. 285–289. (In Russ.)

4. Kotova A. K., Sazonova A. V., Niyazi F. F. [The use of waste from the crushing and processing complex for wastewater treatment from the dye cationic blue O]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology. Materials of the international scientific and practical conference of students, postgraduates and young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2015, pp. 182–184. (In Russ.)

5. Kotova A. K., Lysenko A. V. [The use of crushing and processing complex waste for wastewater treatment from cationic dyes]. *Khimiya i khimiche-skoe obrazovanie. Materialy III Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Chemistry and chemical education. Materials of the III International Scientific and Practical Conference]. Blagoveshchensk, BGPU Publ., 2015, pp. 77–79. (In Russ.)

6. Budykina D. V., Razinkov D. Y., Burykina O. V. [Investigation of sorption abilities of modified clay for wastewater treatment from industrial dye]. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki v 21 veke. Sbornik materialov 4-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems of modern science in the 21st century. Collection of materials of the 4th international scientific and practical conference]. Machchkala, Aprobatsiya Publ., 2014, pp. 13–14. (In Russ.)

7. Frolova N. V., Pykhova O. O., Sazonova A. V., Maltseva V. S., Burykina O. V. [Investigation of sorption capacity of carbonate minerals of the Kursk region on the example of sorption of copper ions. Youth and XXI century – 2012]. *Molodezh' i XXI vek – 2012. Materialy IV Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [Materials of the IV International Youth Scientific Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2012, pp. 231–233. (In Russ.)

8. Sazonova A. V., Lyamtsev S. E. Perspektivy ispol'zovaniya prirodnykh sorbentov dlya ochistki stochnykh vod ot tekhnogennykh zagryaznenii [Prospects for the use of natural sorbents for wastewater treatment from technogenic pollution]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2015, no. 3 (16), pp. 80–85.

9. Budykina T. A., Maltseva V. S., Sazonova A. V. [The use of natural sorbent "Aquamag" for wastewater treatment]. *Aktual'nye problemy khimicheskoi nauki, praktiki i obrazovaniya. Sbornik statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems of chemical science, practice and education. Collection of the International scientific and practical conference:]. Kursk, Kursk St. Techn. Univ. Publ., 2009, pp. 90–92. (In Russ.)

10. Shabalina K. I., Myasnyankina V. S., Lysenko A. V., Maltseva V. S. [Wastewater treatment from direct dyes by waste from the woodworking industry]. *Strana zhivet, poka robotayut zavody. Sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [International Scientific and Technical Conference: The country lives while the factories are working]. Kursk, IP Puchkov I. I. 2015, pp. 388–391. (In Russ.)

11. Levina K. A., Lysenko A. V. [Study of the kinetics of external diffusion in the process of sorption of direct red 2C with modified sawdust]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii – 2021. Sbornik nauchnykh statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Fundamental and applied research in chemistry and ecology – 2021. Collection of scientific articles of the International Scientific and Practical Conference of students, postgraduates and young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021, pp. 128–132. (In Russ.)

12. Lysenko A. V., Levina K. A., Kuvardin N. V. Adsorbtsiya pryamykh svetoprochnykh krasitelei tsellyuloznym syr'em iz vodnykh rastvorov [Adsorption of direct light-strong dyes

with cellulose raw materials from aqueous solutions]. *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. 114–129.

13. Levina K. A., Lysenko A. V. Issledovanie termodinamiki sorbtsii krasitelya pryamoi krasnyi 2S modifitsirovannymi tsellyuloznymi sorbentami [Investigation of the thermodynamics of sorption of the dye straight red 2C with modified cellulose sorbents]. *Innovatsionnye nauchnye issledovaniya = Innovative scientific research*, 2021, no. 4 (6), pt. 1, pp. 26–33.

14. Shabalina K. I., Myasnyankina V. S., Sazonova A. V. [Influence of sawdust mass on the degree of sorption of direct dyes from aqueous solutions depending on the pH of the medium]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchennykh* [Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology. Materials international scientific and practical conference of students, postgraduates and young scientists]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2015, pp. 232–234. (In Russ.)

15. Frundina D. A., Vetchinova D. V., Lysenko A. V. [Wastewater treatment by sugar production waste from direct dyes]. *Budushchee nauki-2017. Sbornik nauchnykh statei 5-ya Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [The Future of Science-2017. Collection of scientific articles of the 5th International Youth Scientific Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2017, pp. 340–343. (In Russ.)

16. Kabashova A. N., Belova D. I. Sovremennye trebovaniya k proizvodstvu bumagi [Modern requirements for paper production]. *Simvol nauki = Symbol of Science*, 2020, no. 12, pt. 1, pp. 11–12.

17. Tarasov S. M., Azarov V. I., Koverninsky I. N. Sovremennye tendentsii v razvitiitekhnologii proizvodstva bumagi i kartona [Modern trends in the development of paper and cardboard production technology]. *Vestnik MGUL – Lesnoi vestnik = Forestry Bulletin*, 2003, no. 5, pp. 89–92.

18. Levina K. A., Rukhlina A. A., Lysenko A. V., Kuvardin N. V. [Investigation of kinetic curves of sorption by sawdust of direct blue CU from aqueous solutions depending on the pH of the medium]. *21 vek: fundamental'naya nauka i tekhnologii. Materialy: XXV Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [21st Century: fundamental science and technology. Materials of the XXV International scientific and practical conference]. Nosth Charleston, Lulu Press. Ins., 2021, pp. 167–171. (In Russ.)

19. Lysenko A. V., Yankiv K. F., Levina K. A. [Kinetics and diffusion rate constants during sorption of direct dyes with sawdust]. *Za nami budushchee: vzglyad molodykh*

uchenyykh na innovatsionnoe razvitiye obshchestva. Sbornik nauchnykh statei Vserossiiskoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii [The future is ours: a view of young scientists on the innovative development of society. Collection of scientific articles of the All-Russian Youth Scientific Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 154–158. (In Russ.)

20. Levina K. A., Lysenko A. V. [Kinetics of the process of adsorption of direct dyes with cellulose raw materials from industrial waters]. *Innovatsionnyi potentsial razvitiya obshchestva: vzglyad molodykh uchenyykh. Sbornik nauchnykh statei Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii perspektivnykh razrabotok* [Innovative potential of society development: the view of young scientists. Collection of scientific articles of the All-Russian Scientific Conference of promising developments]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 367–370. (In Russ.)

21. Lachowicz H., Wroblewska H., Sajdak M., Komorowicz M., Wojtan R. The chemical composition of silver birch (*Betula pendula* Roth.) wood in Poland depending on forest stand location and forest habitat type. *Cellulose*, 2019, vol. 26, pp. 3047–3067.

22. Pham Thanh Minh, Lebedeva O. E. Izuchenie kinetiki i termodinamiki adsorbtsii brilliantovogo zelenogo na magnitnom kompozite [Study of kinetics and thermodynamics of adsorption of brilliant green on a magnetic composite]. *Regional'nye geosistemy = Regional geosystems*, 2017, vol. 41, no. 25 (274), pp. 5–11.

23. Alekseeva O. V., Rodionova A. N., Bagrovskaya N. A., Noskov A. V., Agafonov A. V. Sorbtsiya metilenovogo golubogo na plenochnykh kompozitakh etiltsellyuloza/bentonit [Sorption of methylene blue on ethyl cellulose film composites/bentonite]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov = Physicochemistry of the Surface and Protection of Materials*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 126–131.

24. Shaikhiev I. G., Galblaub O. A., Grechina A. S. Ispol'zovanie otkhodov ot pererabotki yachmenya v kachestve sorbtsionnykh materialov dlya udaleniya pollyutantov iz vodnykh sred (obzor literatury) [The use of waste from barley processing as sorption materials for the removal of pollutants from aqueous media (literature review)]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2017, vol. 20, no. 23, pp. 110–117.

25. Petrova O. V., Kotetsky V. V., Burinskaya A. A. Kinetika sorbtsii kislotnykh i aktivnykh krasitelei sherstyanyim voloknom v prisutstvii okislitel'no-vosstanovitel'nykh sistem [Kinetics of sorption of acidic and active dyes by wool fiber in the presence of redox systems]. *Zhurnal prikladnoi khimii = Journal of Applied Chemistry*, 2004, no. 5, pp. 866–867.

26. Sazonova A. V., Emanuel N. M. Termodinamika i kinetika sorbtsii pollyutantov stokhnykh vod netraditsionnymi materialami. Diss. kand. him. nauk [Thermodynamics and kinetics of sorption of wastewater pollutants with unconventional materials. Cand. chem. sci. diss.]. Kursk, 2013. 148 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Лысенко Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ginger313@mail.ru

Anna V. Lysenko, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ginger313@mail.ru

Левина Кристина Андреевна, магистрант кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kris.levina2015@yandex.ru

Kristina A. Levina, Undergraduate of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kris.levina2015@yandex.ru

Фатьянова Елена Александровна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: fatlen@yandex.ru

Elena A. Fatyanova, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: fatlen@yandex.ru

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

Ефремова Анастасия, аспирант кафедры прикладной химии и химии окружающей среды, Университет Сегеды, Сегеди, Венгрия, e-mail: Efrisso@yandex.ru), ORCID: 0000-0002-2519-8987

Anastasia Efreмова, Undergraduate of the Department of Applied Chemistry and Environmental Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary, e-mail: Efrisso@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-2519-8987

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии» принимаются актуальные материалы, содержащие новые результаты научных и практических исследований, соответствующие профилю журнала, не опубликованные ранее и не переданные в редакции других журналов.

2. Авторы статей должны представить в редакцию журнала:

- статью, оформленную в соответствии с правилами оформления статей, представляемых для публикации в журнале;
- разрешение на опубликование в открытой печати статьи от учреждения, в котором выполнена работа.
- сведения об авторах (фамилия, имя отчество, место работы, должность, ученая степень, звание, почтовый адрес, телефон, e-mail);
- лицензионный договор.

3. Бумажный вариант статьи подписывается всеми авторами.

4. Редакция не принимает к рассмотрению рукописи, оформленные не по правилам.

5. **Публикация бесплатная.**

6. Основной текст рукописи статьи (кроме аннотации и ключевых слов) набирают в текстовом редакторе MSWORD шрифтом «TimesNewRoman» размером 14 пт с одинарным интервалом, выравнивание по ширине. Поля с левой стороны листа, сверху и снизу – 2,5 см, с правой стороны – 2 см. Абзацный отступ – 1,5 см.

7. Схема построения публикации: УДК (индекс по универсальной десятичной классификации), фамилия и инициалы автора(ов), места работы (полностью), почтового адреса места работы, электронного адреса (телефона), название (полужирный), аннотация и ключевые слова, текст с рисунками и таблицами, список литературы. Авторы, название, аннотация и ключевые слова, названия рисунков и таблиц, список литературы приводятся на русском и английском языках.

Перед основным текстом печатается аннотация (200–250 слов), отражающая краткое содержание статьи. Аннотация должна быть рубрицирована (цель, методы, результаты, заключение). Текст статьи должен иметь следующую структуру: введение, материалы и методы, результаты и их обсуждение, выводы (рекомендации). Например:

УДК 004.9:519.8

**Построение модели прогнозирования обеспеченности кадрами
градообразующего предприятия**

А. Л. Иванов¹ ✉

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

✉ e-mail: ivanov@gmail.com

Резюме

Цель. В статье рассматривается агентная модель прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия, основанная на структуризации поведения агента и определения влияния его внутреннего представления об окружающем мире на его деятельность. ...

Ключевые слова: агентное моделирование; градообразующее предприятие; событие.

В конце статьи приводятся сведения об авторе(ах) на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество полностью, ученое звание, ученая степень, должность, организация, город, страна, e-mail.

8. При формировании текста не допускается применение стилей, а также внесение изменения в шаблон или создание собственного шаблона. Слова внутри абзаца следует разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов; не допускаются разрядки слов.

12. **Список литературы к статье обязателен** и должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы (не менее 20). Пристатейные библиографические списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на работы, находящиеся в печати, не допускаются. При ссылке на литературный источник в тексте приводится порядковый номер работы в квадратных скобках.

13. В материале для публикации следует использовать только общепринятые сокращения.

Все материалы направлять по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. ЮЗГУ, редакционно-издательский отдел. Тел.(4712) 22-25-26, тел/факс (4712) 50-48-00.

E-mail: rio_kursk@mail.ru

Изменения и дополнения к правилам оформления статей и информацию об опубликованных номерах можно посмотреть на официальном сайте журнала: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechiq/>.