

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Известия
Юго-Западного
государственного
университета
Серия: Техника и технологии

Научный журнал

Том 12 № 2 / 2022

Proceedings
of the Southwest
State University
Series: Engineering
and Technologies

Scientific Journal

Vol. 12 № 2 / 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 Рашит Абдулхакович, д-р техн. наук,
профессор, Московский политехнический университет
(г. Москва, Россия)

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

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

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)

Шатунский 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 31.05.2022.

Дата выхода в свет 27.06.2022. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 24,2.

Тираж 1000 экз. Заказ 24.

16+

© Юго-Западный государственный университет, 2022



Материалы журнала доступны
под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License



Proceedings of the Southwest State University.
Series: Engineering and Technologies
(Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta.
Seriya: Tekhnika i tekhnologii)

Peer-reviewed scientific journal

Published since 2011

These Proceedings present the results of scientific fundamental and applied research in such areas as metallurgy and thermal processing of metals and alloys, powder metallurgy and composite materials, physics of the concentrated state, physics and technology of nanostructures, atomic and molecular physics, analytical chemistry, organic chemistry.

The journal publishes scientific articles, critical reviews, reports and discussions in the above mentioned areas.

All papers are published free of charge.

Target readers are scientists, university professors and teachers, experts, young scholars, graduate and post-graduate students, stakeholders and interested public.

The Editorial Board of the journal pursues open access policy. Complete articles are available at the journal website and at eLIBRARY.RU.

The journal is included into the Register of the Top Scientific Journals of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation as a journal recommended for the publication of the findings made by the scientists working on a doctoral or candidate thesis in the following areas:

- 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

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 31.05.2022.
Release date 27.06.2022. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 24,2.
Circulation 1000 copies. Order 24.

16+

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.....	8
Оригинальные статьи	
Использование защитных износостойких покрытий для повышения долговечности литейных пресс-форм.....	8
<i>Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Гвоздев А. Е., Минаев А. В., Агеев Е. В., Клементьев Д. С.</i>	
Влияние режимов электролиза на субмикроструктуру электроосажденного железа	26
<i>Серебровский В. И., Калуцкий Е. С., Мясоедова М. А.</i>	
Рентгеноструктурный анализ безвольфрамовых твердосплавных электроэрозионных порошковых материалов	40
<i>Агеева Е. В., Сабельников Б. Н., Макаренко П. А., Манаенков М. Г., Степанов М. Ю., Ефимов А. Е.</i>	
Изучение параметров электродиспергирования отходов сплава ССуЗ.....	52
<i>Агеева Е. В., Кругляков О. В., Королев М. С.</i>	
Свойства композиционных электрохимических покрытий на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы.....	67
<i>Агеев Е. В., Серебровский В. И., Переверзев А. С.</i>	
Влияние операции спекания на свойства дисперсно-упрочненных сплавов на основе железа	81
<i>Егоров М. С., Егорова Р. В.</i>	
ФИЗИКА	96
Оригинальные статьи	
Волны на свободной поверхности магнитной жидкости на жидкой подложке, возбуждаемые вертикальным переменным магнитным полем	96
<i>Хохрякова К. А., Колесниченко Е. В.</i>	
Моделирование динамики зарядообразования в ЭГД-системах с различными электродами.....	111
<i>Прибылов А. А., Кузьменко А. П., Кузько А. Е., Кузько А. В., Пауков В. М., Зубарева М. О., Новиков К. К.</i>	
О возможности использования углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в качестве фильтров для нужд экологии.....	130
<i>Борознин С. В.</i>	
Формирование и свойства квазикристаллических пленок на поверхности кристаллов при облучении протонно-ионными потоками	146
<i>Мельников Г. А., Игнатенко Н. М., Петрова Л. П., Сучилкин В. В., Громков А. С.</i>	
Конвекция феррожидкости в замкнутом контуре: анализ температурного поля.....	166
<i>Косков М. А.</i>	
Исследование фотокаталитической активности оксида цинка в магнитном поле	183
<i>Рассеко Д. С., Пугачевский М. А., Аунг Н. В., Кузьменко А. П.</i>	
ХИМИЯ	196
Оригинальные статьи	
Оценка качества органических кислот – продуктов химической промышленности – методом кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.....	196
<i>Агеева Л. С., Кувардин Н. В.</i>	
К сведению авторов.....	208

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE	8
Original articles	
The use of Protective Wear-Resistant Coatings to Increase the Durability of Foundry Molds	8
<i>Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Minaev I. V., Ageev E. V., Klement'yev D. S.</i>	
Influence of Electrolysis Modes on the Submicrostructure of Electrodeposited Iron	26
<i>Serebrovsky V. I., Kalutsky E. S., Myasoedova M. A.</i>	
X-Ray Diffraction Analysis of Tungsten-Free Carbide Electroerosive Powder Materials	40
<i>Ageeva E. V., Sabelnikov B. N., Makarenko P. A., Manaenkov M. G., Stepanov M. Yu., Yefimov A. E.</i>	
Study of Parameters of Electrodispersion of SSu3 Alloy Waste	52
<i>Ageeva E. V., Kruglyakov O. V., Korolev M. S.</i>	
Properties of Composite Electrochemical Coatings Based on Edm Lead Bronze Charge	67
<i>Ageev E. V., Serebrovskii V. I., Pereverzev A. S.</i>	
Influence of the Sintering Operation on the Structure and Properties of Dispersion-Hardened Iron-Based Alloys	81
<i>Egorov M. S., Egorova R. V.</i>	
PHYSICS	96
Original articles	
Surface Waves in a Floating Magnetic Fluid Layer under Vertically Oscillating Magnetic Field	96
<i>Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V.</i>	
Simulation of Charge Formation Dynamics in EHD Systems with Different Electrodes	111
<i>Pribylov A. A., Kuzmenko A. P., Kuzko A. E., Kuzko A. V., Paukov V. M., Zubareva M. O., Novikov K. K.</i>	
On the Possibility of Using Carbon Nanotubes with Impurity Boron Atoms as Filters for Environmental Needs ...	130
<i>Boroznin S. V.</i>	
Formation and Properties of Quasi-Crystalline Films on the Surface of Crystals Under Irradiation with Proton-Ion Fluxes	146
<i>Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Petrova L. P., Suchilkin V. V., Gromkov A. S.</i>	
Ferrofluid Convection in a Hydrodynamic Loop: Analysis of Temperature Field	166
<i>Koskov M. A.</i>	
Study of the Photocatalytic Activity Of Zinc Oxide in a Magnetic Field	183
<i>Rasseko D. S., Pugachevskii M. A., Nei Win Aung, Kuzmenko A. P.</i>	
CHEMISTRY	196
Original articles	
Assessment of the Quality of Organic Acids - Products of the Chemical Industry - by the Method of Acid-Base Titration with Potentiometric Equivalence Point Display	196
<i>Ageeva L. S., Kuvardin N. V.</i>	
INFORMATION FOR AUTHORS	208

Использование защитных износостойких покрытий для повышения долговечности литейных пресс-форм

Н. Н. Сергеев¹, А. Н. Сергеев¹, С. Н. Кутепов¹, **А. Е. Гвоздев¹**, А. В. Минаев²,
Е. В. Агеев³ ✉, Д. С. Клементьев¹

¹ Тульский государственный педагогический университет имени Л. Н. Толстого
пр. Ленина 125, г. Тула 30026, Российская Федерация

² ООО НПП «ТЕЛАР»
Городской пер. 39, г. Тула 300026, Российская Федерация

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

✉ e-mail: ageev_ev@yandex.ru

Резюме

Целью работы являлась разработка технологических и эксплуатационных мероприятий по созданию и внедрению износостойких защитных покрытий для упрочнения поверхностей инструмента и повышения работоспособности.

Методы. В качестве объектов исследования были выбраны стали, используемые 5ХНМ, 9ХС, ШХ15, применяемые для производства пресс-форм литья под давлением, а также следующие порошковые материалы: ПН85Ю15, ПХМ, карбид вольфрама. Для исследования процесса упрочнения пресс-форм литья под давлением методом диффузионной металлизации и лазерным излучением были подготовлены образцы размером 50×10 мм. При диффузионной металлизации на поверхность образцов плазменной горелкой наносили покрытия вышеуказанными порошками по следующей технологии: обезжиривание поверхности уайт-спиритом; дробеструйная обработка поверхности (для повышения качества сцепления покрытия с основой); плазменное напыление покрытия. После диффузионной металлизации образцы пресс-форм подвергались диффузионному отжигу в атмосфере камерной печи типа ОКБ-лабораторная и в защитной атмосфере водорода. После отжига образцы охлаждали на воздухе.

Результаты. Установлено, что на степень упрочнения стали в условиях лазерного нагрева большое влияние оказывает содержание в ней углерода и карбидообразующих элементов. Показано, что максимальное упрочнение наблюдается в стали ШХ15, поскольку в ней имеется повышенное содержание углерода. Выявлено, что при диффузионной металлизации, включающей в качестве исходной операции плазменное напыление покрытия хрома и последующий отжиг в защитной атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение пяти часов, на поверхности стальных образцов пресс-форм для литья под давлением формируется диффузионный слой глубиной 20...60 мкм, по строению и характеристикам обеспечивающий улучшение эксплуатационных характеристик материала.

© Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., **Гвоздев А. Е.**, Минаев И. В., Агеева Е. В., Клементьев Д. С., 2022

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

Ключевые слова: покрытия; диффузионная металлизация; лазерная обработка; пресс-форма; упрочнение.

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

Для цитирования: Использование защитных износостойких покрытий для повышения долговечности литейных пресс-форм / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, И. В. Минаев, Е. В. Агеев, Д. С. Клементьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 8–25. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-8-25>.

Поступила в редакцию 30.03.2022

Подписана в печать 27.04.2022

Опубликована 31.05.2022

The use of Protective Wear-Resistant Coatings to Increase the Durability of Foundry Molds

Nikolay N. Sergeev¹, Alexander N. Sergeev¹, Sergey N. Kutepov¹,
Alexander E. Gvozdev¹, Igor V. Minaev², Evgeny V. Ageev³ ✉, Denis S. Klement'yev¹

¹ Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
125 Lenin Ave., Tula 30026, Russian Federation

² NPP "Telar" LLC
Gorodskiy Lane 39, Kursk 300026, Russian Federation

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

✉ e-mail: ageev_ev@yandex.ru

Abstract

The purpose of the work was to develop technological and operational measures for the creation and implementation of wear-resistant protective coatings to harden tool surfaces and improve performance.

Materials and methods of research. The steels used by 5KHNM, 9KHS, SHX15, used for the production of injection molding molds, as well as the following powder materials were selected as objects of research: PN85Y15, PCM, tungsten carbide. To study the hardening process of injection molding molds by diffusion metallization and laser radiation, samples with a size of 50×10 mm were prepared. During diffusion metallization, coatings with the above powders were applied to the surface of the samples with a plasma torch using the following technology: degreasing the surface with uyat spirit; shot blasting of the surface (to improve the quality of adhesion of the coating to the substrate); plasma spraying of the coating. After diffusion metallization, the mold samples were subjected to diffusion annealing in the atmosphere of a chamber furnace of the OKB-laboratory type and in a protective hydrogen atmosphere. After annealing, the samples were cooled in air.

Results and discussion. It is established that the degree of hardening of steel under laser heating conditions is greatly influenced by the content of carbon and carbide-forming elements in it. It is shown that the maximum hardening is observed in steel SHX15, since it has an increased carbon content. It is revealed that during diffusion metallization, which includes as an initial operation plasma spraying of chromium coating and subsequent annealing in a protective atmosphere of hydrogen at a temperature of 1200 °C for five hours, a diffusion layer with a depth of 20...60 microns is

formed on the surface of steel samples of injection molds, providing an improvement in the performance characteristics of the material.

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

Keywords: coatings; diffusion metallization; laser treatment; mold; hardening.

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

For citation: Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Minaev I. V., Ageeva E. V., Klementyev D. S. The use of protective wear-resistant coatings to increase the durability of foundry molds. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 8–25. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-8-25>

Received 30.03.2022

Accepted 27.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Важным объектом труда в литейном производстве является литейная форма. Взаимодействие формы с отливкой в значительной мере определяет качество отливки, в частности ее точность и качество получаемой поверхности. Форма должна отводить тепло, обеспечивать правильный процесс кристаллизации и затвердевания отливки. Воспринимая значительные нагрузки, она не должна вызывать усадочных трещин в отливке, а также должна обладать достаточной прочностью, износо- и коррозионной стойкостью.

При литье под давлением продолжительность литейного цикла колеблется в пределах 0,5...3 мин. При этом рабочая поверхность формы в зависимости от применяемого сплава нагревается от 200 (свинцовые сплавы) до 1100°C (сплавы на железной основе), вследствие чего на рабочей поверхности формы возникают температурные напряжения, которые при изготовлении

отливок из алюминиевых, медных и железных сплавов могут достигать предела текучести (прочности) и вызывать пластическую деформацию у вязких материалов и трещины – у хрупких. У материалов, обладающих малой прочностью и твердостью, пластическая деформация вызывает смятие формы, особенно по линии сопряжений и стыков.

Изнашивание рабочих поверхностей деталей при эксплуатации представляет собой весьма сложный процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела, проявляющийся в постепенном изменении размеров и формы тела.

Основными направлениями повышения износостойкости инструментальных материалов является использование защитных износостойких покрытий, использование которых позволяет резко сократить потери металлов, расход ресурсов на их возмещение и дает возможность повысить качество, надежность и долговечность машин, оборудования и сооружений.

Одним из перспективных методов упрочнения рабочих поверхностей инструмента является метод газотермического нанесения покрытий, который позволяет использовать для напыления большинство известных порошковых материалов [1; 2]. Однако область использования плазменных покрытий для поверхностного упрочнения инструмента в значительной степени затрудняется двумя основными недостатками формирующих слоев: их высокой пористостью и слабым сцеплением с материалом основы [1–2].

Для повышения эксплуатационных характеристик покрытий рекомендуется проведение операции дополнительной термической обработки, которую осуществляют нагревом газопламенной горелкой, токами высокой частоты или же традиционной обработкой в печи. Существенным недостатком этих методов является одновременный нагрев детали с покрытием, что приводит к ее разупрочнению, поводке [1–3].

В этой связи комплексное расширение научно-исследовательских технологических и эксплуатационных мероприятий по созданию и внедрению износостойких защитных покрытий для упрочнения поверхностей инструмента, повышения работоспособности с целью увеличения сроков их службы, производителю и экономии дефицитных ма-

териалов имеет большой научный и практический интерес.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны стали, используемые 5ХНМ, 9ХС, ШХ15, применяемые для производства пресс-форм литья под давлением, а также следующие порошковые материалы: ПН85Ю15, ПХМ, карбид вольфрама.

Для исследования процесса упрочнения пресс-форм литья под давлением методом диффузионной металлизации и лазерным излучением были подготовлены образцы размером 50×10 мм.

При диффузионной металлизации на поверхность образцов плазменной горелкой наносили покрытия вышеуказанными порошками по следующей технологии: обезжиривание поверхности уйат-спиритом; дробеструйная обработка поверхности (для повышения качества сцепления покрытия с основой); плазменное напыление покрытия. Режимы плазменного напыления приведены в таблице 1.

После диффузионной металлизации образцы пресс-форм подвергались диффузионному отжигу в атмосфере камерной печи типа ОКБ-лабораторная и в защитной атмосфере водорода. После отжига образцы охлаждали на воздухе. Режимы диффузионного отжига приведены в таблице 2.

Таблица 1. Режимы плазменного напыления**Table 1. Plasma spraying modes**

Материал покрытия	Толщина покрытия, мм	Напряжение, В	Сила тока, А	Расстояние от среза сопла до изделия, мм	Плазмообразующий газ	Транспортирующий газ	Расход плазмообразующего газа, л/мин	Расход транспортирующего газа, л/мин	Расход порошка, кг/час	Размер фракции, мкм
ПН85Ю15	0,3	45...50	300...320	100...120	Ar	N ₂	35...40	6...9	2,0...3,0	45...100
Карбид вольфрама	0,3	45...50	300...320	100...120	Ar	N ₂	35...40	6...9	2,0...3,0	45...100
ПХМ	0,3	50...60	300...350	100...120	Ar	N ₂	35...40	6...9	1,0...1,2	40...120

Таблица 2. Режимы диффузионного отжига**Table 2. Modes of diffusion annealing**

Материал основы / покрытия	Толщина покрытия, мм	Атмосфера отжига	Температура, °С	Время, час
5ХНМ	0,3	печная	1100	3,0
		защитная	1200	5,0
ШХ15	0,3	печная	1100	3,0
		защитная	1200	5,0
9ХС	0,3	печная	1100	3,0
		защитная	1200	5,0

Для исследования процесса упрочнения энергией лазера образцы прессформ из сталей 5ХНМ, 9ХС, ШХ15 с покрытием ПН85Ю15 обрабатывались на лазерной установке, представляющей СО₂-лазер непрерывного действия мощностью 3 кВт с водяным охлаждением.

Несмотря на то, что применявшаяся в опытах аппаратура позволяла получать большие значения удельной мощности, были выбраны те режимы, которые позволяют обеспечить эффективную передачу энергии лазера (табл. 3).

Таблица 3. Режимы лазерной обработки**Table 3. Laser processing modes**

Режим	Показатели					
Удельная мощность, кВт	2,0			1,5		
Скорость, мм/мин	3,03	4,44	6,25	3,03	4,44	6,25

Различную глубину поверхностного расплавления получали за счет изменения в пределах 3,03...6,25 мм/с линейной скорости перемещения образцов относительно сфокусированного пятна лазерного луча.

Располагая образцы, подлежащие поверхностному оплавлению, на столе, одновременно обрабатывали сразу все образцы в одинаковых условиях. Образцы устанавливали рядом друг с другом так, чтобы их верхние грани располагались в фокальной плоскости лазерного луча.

С целью определения глубины, характера структурных изменений, распределения микротвердости в поверхностном слое после диффузионного отжига и лазерной обработки на предварительно подготовленных шлифах после травлений растворами азотной кислоты в этиловом спирте и плавиковой кислоты проводили металлографические и дюрOMETрические исследования.

При проведении экспериментальных исследований образцов после лазерной обработки устанавливали зависимость зон термического влияния (ЗТВ), структурных изменений в материале от энергетических параметров лазерного излучения и скорости обработки.

Исследование проводили на шлифах с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г (для образцов, подвергнутых диффузионной металлизации и отжигу) и 100 г (для образцов, подвергнутых лазерной

обработке). Металлографические исследования проводили на металлографическом микроскопе МИМ-8.

Результаты и их обсуждение

Обработка покрытий энергией лазера

При оплавлении покрытий лучом лазера в исследуемых сплавах наблюдаются структуры, представляющие широкую гамму твердых растворов с различной степенью распада, сопровождаемого образованием стабильных и метастабильных фаз в зависимости от чувствительности к скорости охлаждения и химического состава сплавов.

Металлографические исследования зон лазерного воздействия на стали ШХ15, 9ХС, 5ХНМ показали наличие «белой» плохо травящейся зоны и ЗТВ, а также позволили установить, что структура образцов изменяется в плоскости раздела расплавленной зоны с основой. К зоне расплавления в металлической основе непосредственно примыкает ЗТВ. Наличие расплава в зоне лазерного воздействия при определенных режимах дало возможность поверхностного насыщения обрабатываемых материалов различными элементами. Форма зоны расплава и ее глубина изменяются в зависимости от условий облучения. В таблице 4 представлены результаты измерений геометрических параметров расплавленной зоны и ЗТВ исследуемых образцов.

Таблица 4. Результаты измерений геометрических параметров расплавленной зоны и ЗТВ исследуемых образцов**Table 4.** The results of measurements of the geometric parameters of the molten zone and the ZTV of the studied samples of 5KhNM steel

Показатели	Значение					
Сталь 5ХНМ						
Удельная мощность, кВт	2,0			1,5		
Скорость, мм/мин	3,03	4,44	6,25	3,03	4,44	6,25
Ширина оплавленной зоны, мкм	1750	1700	1200	1400	1350	–
Глубина оплавленной зоны, мкм	700	900	850	300	850	–
Глубина зоны закалки, мкм	900	1000	500	500	850	600
Глубина зоны отпуска, мкм	950	1350	500	900	1000	1300
Сталь 9ХС						
Удельная мощность, кВт	2,0			1,5		
Скорость, мм/мин	3,03	4,44	6,25	3,03	4,44	6,25
Ширина оплавленной зоны, мкм	2250	1900	2000	2150	2250	2450
Глубина оплавленной зоны, мкм	900	1050	1100	900	800	1000
Глубина зоны закалки, мкм	1050	800	1350	1150	1100	1200
Глубина зоны отпуска, мкм	1400	500	450	750	400	500
Сталь ШХ15						
Удельная мощность, кВт	2,0			1,5		
Скорость, мм/мин	3,03	4,44	6,25	3,03	4,44	6,25
Ширина оплавленной зоны, мкм	2000	1600	1900	2650	2000	–
Глубина оплавленной зоны, мкм	500	300	350	450	400	–
Глубина зоны закалки, мкм	800	650	800	850	800	–
Глубина зоны отпуска, мкм	250	300	400	250	300	–

Оплавление образцов проводили по различным режимам, включая целую гамму скоростей охлаждения. Можно предположить, что структурные изменения отражают факт уменьшения температурного градиента в сравнении со скоростью затвердевания. Высокая дисперсность всех структурных составляющих в районе оплавления является

следствием высокой скорости охлаждения. При исследовании структуры «белой» расплавленной зоны были обнаружены два слоя: первый слой, занимающий центральную часть зоны лазерного воздействия с микротвердостью 2200...2700 МПа; второй слой, занимающий периферийную часть зоны с микротвердостью 6700...7700 МПа.

На рисунке 1 приведены кривые изменения микротвердости от поверхности образца внутрь для состояния после расплавления. Существенное различие

микротвердости двух слоев расплавленной зоны объясняется неравномерностью распределения легирующих элементов по объему зоны.

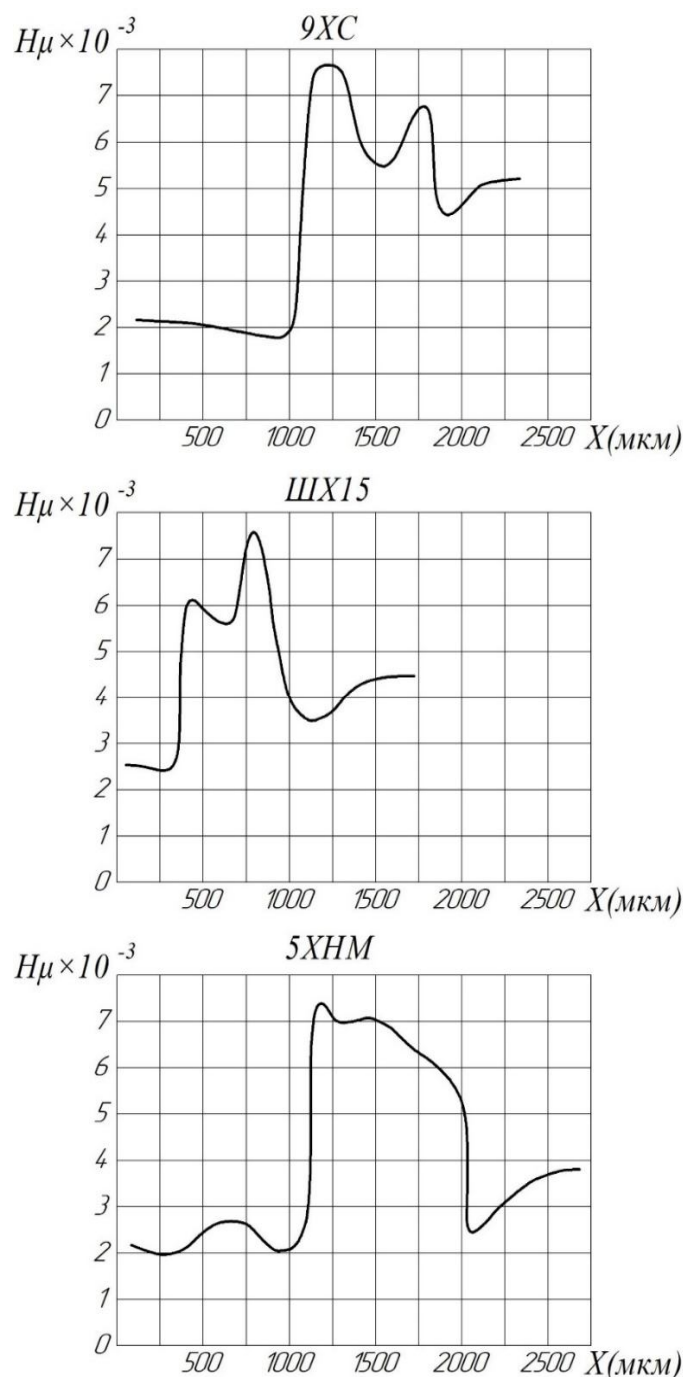


Рис. 1. Изменение микротвердости по глубине оплавленного слоя покрытия ПН85Ю15:
 $P = 1,5\text{ кВт}$, $V = 4,44\text{ мм/с}$

Fig. 1. Change in microhardness by the depth of the deposited coating layer PN85Y15:
 $P = 1.5\text{ kW}$, $V = 4.44\text{ mm/s}$

Большинство легированных сталей при обычной обработке содержат тонкодисперсные включения карбидных частиц одного или многих типов (типа MeC , Me_6C_3 , $Me_{23}C_6$). При оплавлении лучом лазера грубые частицы первичных карбидов легко успевают раствориться в жидком металле за время поверхностного оплавления в процессе обработки. Структура непосредственно после лазерного оплавления – первого слоя белой зоны – состоит из феррита и аустенита при полном отсутствии мартенситной составляющей, что объясняет пониженную поверхностную твердость оплавленного материала.

Таким образом, кривые изменения микротвердости исследуемых сталей являются типичными, длина и ширина различных областей (расплавленной, ЗТВ) определяется маркой стали (химическим составом) и выбранными условиями ла-

зерного облучения. Размеры зоны лазерного воздействия увеличиваются с уменьшением скорости перемещения относительно луча оптической лазерной головки и практически не зависят от содержания углерода и карбидообразующих элементов в стали.

Диффузионная металлизация и диффузионный отжиг

Далее на образцах, изготовленных из сталей 9ХС, ШХ15 и 5ХНМ, исследовали возможность формирования диффузионного слоя из плазменно-напыленного покрытия при отжиге металлизированных образцов при температурах 1100 и 1200°C. Время отжига составляло 2...6 часов. Результаты металлографического и дюрометрического анализов образцов из сталей 9ХС, ШХ15, 5ХНМ после диффузионной металлизации и диффузионного отжига приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5. Результаты металлографического и дюрометрического анализов образцов с покрытиями из хрома

Table 5. Results of metallographic and durometric analyses of samples with chromium coatings

Атмосфера отжига	Защитная			Печная		
Материал основы	5ХНМ	9ХС	ШХ15	5ХНМ	9ХС	ШХ15
Характеристика диффузионного слоя	Непрерыв. глубина, мкм; $H_{\mu} = 3000 \dots 4360$ МПа	Непрерыв. глубина, мкм; $H_{\mu} = 3000 \dots 4200$ МПа	Непрерыв. глубина, мкм; $H_{\mu} = 4800$ МПа	Прерыв.	Отсут.	Отсут.

Таблица 6. Результаты металлографического и дюрOMETрического анализов образцов с покрытиями из карбида вольфрама**Table 6.** Results of metallographic and durometric analyses of samples with tungsten carbide coatings

Атмосфера отжига	Защитная			Печная		
Материал основы	5ХНМ	9ХС	ШХ15	5ХНМ	9ХС	ШХ15
Характеристика диффузионного слоя	Отсут.	Прерыв.	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.

Анализ экспериментальных результатов проведенных исследований показал, что диффузионный слой образуется при отжиге в защитной атмосфере образцов с покрытием хромом. На образцах с покрытием карбидом вольфрама диффузионный слой отсутствует.

Важное влияние на кинетику роста хромированного слоя оказывают углерод и легирующие элементы. Углерод оказывает тормозящее воздействие на диффузию хрома вследствие высокого химического сродства хрома и углерода.

Причина влияния легирующих элементов на формирование диффузионного слоя заключается в изменении и влиянии на термодинамическую активность и, следовательно, диффузионную подвижность хрома и углерода. Если углерод тормозит диффузию атомов хрома, то добавка карбидообразующих элементов (Mo, V, Ti) приводит к стабилизации углерода и увеличению хромированного слоя.

Проведенное сравнение глубины диффузионных слоев, полученных в защитной атмосфере, образцов из сталей ШХ15 и 5ХНМ позволило установить

следующее: содержание хрома и углерода в стали ШХ15 выше, чем в стали 5ХНМ. При равных условиях проведения отжига в защитной атмосфере диффузионный слой в стали 5ХНМ имеет глубину 50 мкм, а в стали ШХ15 глубина диффузионного слоя равна 20 мкм.

Микротвердость диффузионных слоев немного выше микротвердости основного материала (см. табл. 5). Микроструктура диффузионного слоя, сформировавшегося после плазменного напыления и отжига в защитной атмосфере, представлена на рисунке 2. На микроснимке хорошо различаются отдельные зоны диффузионного слоя, за толщину которого принимают светлую нетравящуюся прослойку. К диффузионному слою примыкает переходная эвтектоидная зона, которая образовалась в результате встречной диффузии углерода, скорость которой выше, чем скорость диффузии хрома. С обогащенной углеродом эвтектоидной зоной соседствует обедненная углеродом, почти ферритная зона. Обедненная зона постепенно переходит в структуру отожженной исходной стали.

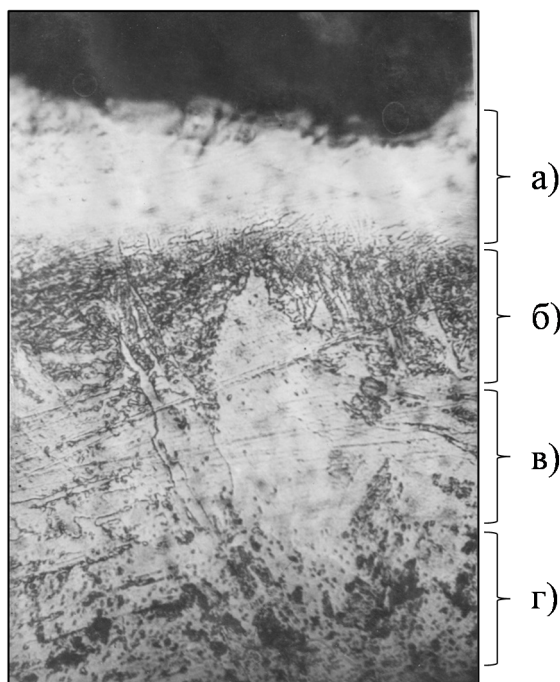


Рис. 2. Микроструктура поверхности стали 5XNM после плазменного напыления хромового покрытия и отжига при 1200°C в течение пяти часов в защитной атмосфере водорода: а – диффузионный слой; б – эвтектоидная зона; в – обедненная зона; г – матрица

Fig. 2. Microstructure of 5KHNM steel surface after plasma spraying of chrome coating and annealing at 1200°C for five hours in a protective hydrogen atmosphere: а – diffusion layer; б – eutectoid zone; в – depleted zone; г – matrix

Использование плазменно-напыленного хромового покрытия, отличающегося высокой плотностью и хорошим сцеплением с матрицей, способствует прямой диффузии хрома в поверхностные слои заготовки, обогащая их до высокой концентрации.

Таким образом, формирование на поверхности стали диффузионного слоя, представляющего однородный твердый раствор хрома в железе, предопределяет возможность увеличения триботехнических и коррозионных свойств поверхностных слоев пресс-форм и улучшение эксплуатационных характеристик [5–11].

Полученные результаты могут быть использованы при установлении закономерностей поведения слитковых, порошковых и композиционных материалов различной природы с высокой дисперсностью фазовых и структурных составляющих в различных условиях и состояниях [12–23].

Выводы

1. Установлено, что на степень упрочнения стали в условиях лазерного нагрева большое влияние оказывает содержание в ней углерода и карбидообразующих элементов. Показано, что максимальное упрочнение наблюдается в стали ШХ15.

2. Выявлено, что при диффузионной металлизации, включающей в качестве исходной операции плазменное напыление покрытия хрома и последующий отжиг в защитной атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение пяти часов, на поверхности стальных образцов

пресс-форм для литья под давлением формируется диффузионный слой глубиной 20...60 мкм, по строению и характеристикам обеспечивающий повышение эксплуатационных характеристик материала.

Список литературы

1. Физико-механические и эксплуатационные свойства защитных покрытий / В. К. Зеленко, Н. Н. Сергеев, В. В. Извольский, В. М. Власов. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 1999. 213 с.
2. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.
3. Когезионная прочность металлических и интерметаллических порошковых плазменных покрытий / Н. Н. Сергеев, М. В. Ушаков, А. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, С. Н. Кутепов, О. В. Пантюхин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2018. Вып. 8. С. 62–79.
4. Моделирование процессов ресурсосберегающей обработки слитковых, порошковых, наноструктурных и композиционных материалов: монография / М. Х. Шоршоров, А. Е. Гвоздев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, О. В. Кузовлева, Е. М. Селедкин, Д. С. Клементьев, А. А. Калинин. Изд. 2-е, испр. и доп. Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 360 с.
5. Применение технологии изготовления «жорковым» способом формообразующих вставок для литья под давлением медных сплавов / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеев, Д. С. Клементьев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2018. Т. 22, № 3(78). С. 67–83.
6. Комплексный подход к моделированию ресурсосберегающих процессов обработки и фрикционного взаимодействия металлических систем: монография / А. Е. Гвоздев, Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, А. Н. Сергеев, А. Д. Бреки, Д. В. Малий, А. А. Калинин, С. В. Сапожников, С. Н. Кутепов, Д. А. Провоторов; под ред. д-ра техн. наук, проф. А. Е. Гвоздева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 232 с.
7. О состоянии превращения металлов и сплавов: монография / О. В. Кузовлева, А. Е. Гвоздев, И. В. Тихонова, Н. Н. Сергеев, А. Д. Бреки, Н. Е. Стариков, А. Н. Сергеев, А. А. Калинин, Д. В. Малий, Ю. Е. Титова, С. Е. Александров, Н. А. Крылов. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 245 с.
8. Ресурсосберегающие технологии получения заготовок быстрорежущего инструмента: монография / А. Е. Гвоздев, И. В. Минаев, С. Н. Кутепов, А. А. Калинин, С. В. Сапожников; под ред. проф. А. Е. Гвоздева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2021. 316 с.

9. Effect of the purity of charge materials and heat treatment parameters on the structure and the mechanical properties of U10A forge tool steel / N. N. Sergeev, A. N. Sergeev, S. N. Kutepov, A. E. Gvozdev, A. G. Kolmakov, D. S. Klement'ev, I. V. Kostychev // Russian Metallurgy (Metally). 2021. No. 10. P. 1352–1355.

10. Temperature distribution and structure in the heat-affected zone for steel sheets after laser cutting / A. E. Gvozdev, N. N. Sergeyev, I. V. Minayev, I. V. Tikhonova, A. N. Sergeyev, D. M. Khonelidze, D. V. Maliy, I. V. Golyshev, A. G. Kolmakov, D. A. Provotorov // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8, no. 1. P. 148–152.

11. The influence of ferrite inequigranularity on the magnetic properties of silicon electrical steel / O. M. Gubanov, A. E. Gvozdev, S. N. Kutepov, A. G. Kolmakov // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. No. 4. P. 950–953.

12. Влияние температуры отпуска на структуру и механические свойства термомеханически упроченного арматурного проката / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. В. Родионов, А. Е. Гвоздев, О. В. Кузовлева, Е. С. Крупицын // Чебышевский сборник. 2021. Т. 22, № 5(81). С. 328–339.

13. Материаловедение / Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, В. К. Зеленко, А. Н. Сергеев, О. В. Кузовлева, Н. Е. Стариков, В. И. Золотухин, А. Д. Бреки; под ред. проф. А. Е. Гвоздева. Изд. 2-е, доп. и испр. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 469 с.

14. Атлас микроструктур неметаллических и металлических материалов / Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, О. В. Кузовлева, А. Н. Сергеев, Н. Е. Стариков, В. Ю. Кузовлев, А. Д. Бреки, А. А. Калинин, П. Н. Медведев, Ю. С. Дорохин, Д. В. Малий, В. И. Абрамова, К. Н. Старикова, И. Д. Зайцев, С. Н. Кутепов. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 96 с.

15. Новые конструкционные материалы / А. Е. Гвоздев, Н. Е. Стариков, В. К. Зеленко, О. В. Кузовлева, А. Н. Сергеев, В. Ю. Кузовлев, А. А. Калинин, А. В. Маляров / под общ. ред. проф. А. Е. Гвоздева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 296 с.

16. Бреки А. Д., Гвоздев А. Е., Колмаков А. Г. Использование обобщенного треугольника Паскаля для описания колебаний силы трения материалов // Материаловедение. 2016. № 11. С. 3–8.

17. Synthesis and tribotechnical properties of composite coatings with PM-DADPE polyimide matrix and fillers of tungsten dichalcogenide nanoparticles upon dry sliding friction / A. D. Breki, E. S. Vasilyeva, O. V. Tolochko, A. L. Didenko, V. V. Kudryavtsev, A. G. Kolmakov, N. N. Sergeyev, A. E. Gvozdev, N. E. Starikov, D. A. Provotorov, Y. A. Fadin // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol. 7, no. 4. P. 542–546.

18. Комплекс научно-технических, проектно-конструкторских и технологических разработок по созданию, изготовлению и внедрению высокоточного импортозамещающего оборудования качественной лазерной и газоплазменной обработки листового проката: монография / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, И. Л. Грашнин, И. В. Минаев, С. И. Полосин, И. В. Тихонова, А. Е. Чеглов, Д. М. Хонелидзе; под ред. д-ра техн. наук, проф. Н. Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. 188 с.

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. Исследование противоизносных свойств пластичного смазочного композиционного материала, содержащего дисперсные частицы слоистого модификатора трения / В. В. Медведева, А. Д. Бреки, Н. А. Крылов, М. А. Скотникова, Ю. А. Фадин, С. Е. Александров, А. Е. Гвоздев, Н. Е. Стариков, Д. А. Провоторов, А. Н. Сергеев, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 1 (64). С. 75–82.

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

23. Перспективные стали для кожухов доменных агрегатов / Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, А. Н. Сергеев, И. В. Тихонова, С. Н. Кутепов, О. В. Кузовлева, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 2 (23). С. 6–15.

Reference

1. Zelenko V. K., Sergeev N. N., Izvolsky V. V., Vlasov V. M. Fiziko-mekhanicheskie i ekspluatatsionnye svoistva zashchitnykh pokrytii [Physico-mechanical and operational properties of protective coatings]. Tula, TSPU Publ., 1999. 213 p.

2. Kudinov V. V. Plazmennye pokrytiya [Plasma coatings]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 184 p.

3. Sergeev N. N., Ushakov M. V., Sergeev A. N., Gvozdev A. E., Kutepov S. N., Pantyukhin O. V. Kogezionnaya prochnost' metallicheskich i intermetallicheskich poroshkovykh plazmennykh pokrytii [Cohesive strength of metallic and intermetallic powder plasma coatings]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki = Izvestiya Tula State University. Technical Sciences*, 2018, is. 8, pp. 62–79.

4. Shorshorov M. H., Gvozdev A. E., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Kuzovleva O. V., Seledkin E. M., Klementyev D. S., Kalinin A. A. Modelirovanie protsessov resursosberegayushchei obrabotki slitkovykh, poroshkovykh, nanostrukturnykh i kompozitsionnykh materialov [Modeling of processes of resource-saving processing of ingot, powder, nanostructured and composite materials]. 2th ed. Moscow, Vologda, Infra-Engineering Publ., 2021. 360 p.

5. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V., Klementyev D. S. Primenenie tekhnologii izgotovleniya "korkovym" sposobom formoobrazuyushchikh vstavok dlya lit'ya pod davleniem mednykh splavov [Application of manufacturing technology by the "cortical" method of forming inserts for injection molding of copper alloys]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2018, vol. 22, no. 3(78), pp. 67–83.

6. Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Minaev I. V., Sergeev A. N., Breki A. D., Maliy D. V., Kalinin A. A., Sapozhnikov S. V., Kutepov S. N., Provotorov D. A. Kompleksnyi podkhod k modelirovaniyu resursosberegayushchikh protsessov obrabotki i friktsionnogo vzaimodeistviya metallicheskih sistem [An integrated approach to modeling resource-saving processing processes and frictional interaction of metal systems]; ed. by dr. of technical sci., prof. A. E. Gvozdev. Tula, TulSU Publ., 2017. 232 p.

7. Kuzovleva O. V., Gvozdev A. E., Tikhonova I. V., Sergeev N. N., Breki A. D., Stariakov N. E., Sergeev A. N., Kalinin A. A., Maliy D. V., Titova Yu. E., Alexandrov S. E., Krylov N. A. O sostoyanii predprevrashcheniya metallov i splavov [On the state of pre-conversion of metals and alloys]. Tula, TulSU Publ., 2016. 245 p.

8. Gvozdev A. E., Minaev I. V., Kutepov S. N., Kalinin A. A., Sapozhnikov S. V. Resursosberegayushchie tekhnologii polucheniya zagotovok bystrorezhushchego instrumenta [Resource-saving technologies for obtaining blanks of high-speed tools]; ed. by prof. A. E. Gvozdev. Tula, TulSU Publ., 2021. 316 p.

9. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Klement'ev D. S., Kostychev I. V. Effect of the purity of charge materials and heat treatment parameters on the structure and the mechanical properties of U10A forge tool steel. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, no. 10, pp. 1352–1355.

10. Gvozdev A. E., Sergeyev N. N., Minayev I. V., Tikhonova I. V., Sergeyev A. N., Khonelidze D. M., Maliy D. V., Golyshev I. V., Kolmakov A. G., Provotorov D. A. Temperature distribution and structure in the heat-affected zone for steel sheets after laser cutting. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 148–152.

11. Gubanov O. M., Gvozdev A. E., Kutepov S. N., Kolmakov A. G. The influence of ferrite ineffgranularity on the magnetic properties of silicon electrical steel. *Organic Materials: Applied Research*, 2021, no. 4, pp. 950–953.

12. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Rodionov A. V., Gvozdev A. E., Kuzovleva O. V., Krupitsyn E. S. Vliyanie temperatury otpuska na strukturu i mekhanicheskie svoistva termomekhanicheski uprochennogo armaturnogo prokata [The influence of tempering temperature on the structure and mechanical properties of thermomechanically reinforced rebar rolled products]. *Chebyshevskii sbornik = Chebyshevsky collection*, 2021, vol. 22, no. 5(81), pp. 328–339.
13. Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Zelenko V. K., Sergeev A. N., Kuzovleva O. V., Starikov N. E., Zolotukhin V. I., Breki A. D. Materialovedenie [Materials Science]; ed. by prof. A. E. Gvozdev. 2th ed. Tula, TulSU Publ., 2017. 469 p.
14. Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Kuzovleva O. V., Sergeev A. N., Starikov N. E., Kuzovlev V. Y., Breki A. D., Kalinin A. A., Medvedev P. N., Dorokhin Y. S., Maliy D. V., Abramova V. I., Starikova K. N., Zaitsev I. D., Kutepov S. N. Atlas mikrostruktur nemetallicheskih i metallicheskih materialov [Atlas of microstructures of non-metallic and metallic materials]. Tula, TulSU Publ., 2017. 96 p.
15. Gvozdev A. E., Starikov N. E., Zelenko V. K., Kuzovleva O. V., Sergeev A. N., Kuzovlev V. Y., Kalinin A. A., Malyarov A. V. Novye konstruksionnye materialy [New construction materials]; ed. by prof. A. E. Gvozdev. Tula, TulSU Publ., 2017. 296 p.
16. Breki A. D., Gvozdev A. E., Kolmakov A. G. Ispol'zovanie obobshchennogo treugol'nika Paskalya dlya opisaniya kolebanii sily treniya materialov [The use of the generalized Pascal triangle to describe vibrations of the friction force of materials]. *Materialovedenie = Materials Science*, 2016, no. 11, pp. 3–8.
17. Breki A. D., Vasilyeva E. S., Tolochko O. V., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Kolmakov A. G., Sergeyev N. N., Gvozdev A. E., Starikov N. E., Provotorov D. A., Fadin Y. A. Synthesis and tribotechnical properties of composite coatings with PM-DADPE polyimide matrix and fillers of tungsten dichalcogenide nanoparticles upon dry sliding friction. *Organic Materials: Applied Research*, 2016, vol. 7, no. 4, pp. 542–546.
18. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Gvozdev A. E., Grashnin I. L., Minaev I. V., Polosin S. I., Tikhonova I. V., Cheglov A. E., Honelidze D. M. Kompleks nauchno-tekhnicheskikh, proektno-konstruktorskikh i tekhnologicheskikh razrabotok po sozdaniyu, izgotovleniyu i vnedreniyu vysokotochnogo importozameshchayushchego oborudovaniya kachestvennoi lazernoi i gazoplazmennoi obrabotki listovogo prokata [Complex of scientific and technical, design and technological developments for the creation, manufacture and implementation of high-precision import-substituting equipment for high-quality laser and gas-plasma processing of sheet meta]; ed. by dr. of technical sci., prof. N. N. Sergeev. Tula, TulSU Publ., 2014. 188 p.
19. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Davydov A. A. Razrabotka i issledovanie tverdospлавnykh 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. Medvedeva V. V., Breki A. D., Krylov N. A., Skotnikova M. A., Fadin Yu. A., Alexandrov S. E., Gvozdev A. E., Starikov N. E., Provotorov D. A., Sergeev A. N., Ageev E. V. Issledovanie protivoznosnykh svoystv plastichnogo smazochnogo kompozitsionnogo materiala, sodержashchego dispersnye chastitsy sloistogo modifikatora treniya [Investigation of anti-wear properties of a plastic lubricating composite material containing dispersed particles of a layered friction modifier]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 1 (64), pp. 75–82.

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

23. Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Sergeev A. N., Tikhonova I. V., Kutepov S. N., Kuzovleva O. V., Ageev E. V. Perspektivnye stali dlya kozhukhov domennykh agregatov [Promising steels for blast furnace casings]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2017, vol. 7, no. 2 (23), pp. 6–15.

Информация об авторах / Information about the Authors

Сергеев Николай Николаевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии и сервиса, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация,
e-mail: technology@tspu.tula.ru

Nikolay N. Sergeev, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation,
e-mail: technology@tspu.tula.ru

Сергеев Александр Николаевич, доктор педагогических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии и сервиса, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: ansergueev@mail.ru

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

Гвоздев Александр Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9292-1813

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

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

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

Alexander N. Sergeev, Dr. of Sci. (Pedagogical), Professor, Head of the Department Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: ansergueev@mail.ru

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

Alexander Y. Gvozdev, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher, Tolstoy Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9292-1813

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

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

Denis S. Klement'yev, Post-Graduate Student of the Department of Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: denis.klementev.93@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-26-39>

Влияние режимов электролиза на субмикроструктуру электроосажденного железа

В. И. Серебровский¹, Е. С. Калущкий¹ ✉, М. А. Мясоедова¹

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

✉ e-mail: kalutsky1990@mail.ru

Резюме

Цель. Исследовать влияние условий электроосаждения на субмикроструктуру осадков, полученных из сульфатно-хлоридного электролита.

Методы. Для исследований был принят электролит, содержащий 200 кг/м³ сернокислого железа и 50 – 200 кг/м³ хлорида железа. Субмикроструктура оценивалась рентгенографически на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Размеры областей когерентного рассеяния и микроискажения определялись методом гармонического анализа формы линий. Плотность дислокаций оценивалась по формуле П. Б. Хирша.

Результаты исследований показали, что с ростом катодной плотности тока от 5 до 25 А/дм² размер блоков мозаики уменьшается, а величина относительных микроискажений и плотность дислокаций увеличивается. Повышение температуры электролита от 293 до 343 К приводит к росту размеров блоков мозаики и к уменьшению плотности дислокаций и величины микроискажений электролитических осадков железа.

С увеличением pH раствора области когерентного рассеяния растут до определенного значения кислотности (pH), при этом микроискажения и плотность дислокаций уменьшаются. Затем при дальнейшем увеличении pH области когерентного рассеяния уменьшаются, а микроискажения и плотность дислокаций увеличиваются, то есть значения областей когерентного рассеяния, микроискажений и плотности дислокаций в зависимости от pH электролита проходят через экстремальные значения, которые получаются примерно при pH равном 1,5.

Заключение. Изучение влияния условий электроосаждения на субмикроструктуру получаемых осадков позволяет рекомендовать параметры катодной плотности тока, температуры электролита, а также показателя кислотности раствора для конкретных задач, связанных с повышением надежности и износостойкости восстановленных деталей машин.

Ключевые слова: детали машин; восстановление; электроосажденное железо; сульфатно-хлоридный электролит; условия электролиза; рентгеноструктурный анализ; субмикроструктура.

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

Для цитирования: Серебровский В. И., Калущкий Е. С., Мясоедова М. А. Влияние режимов электролиза на субмикроструктуру электроосажденного железа // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 26–39. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-26-39>.

Поступила в редакцию 23.03.2022

Подписана в печать 28.04.2022

Опубликована 31.05.2022

© Серебровский В. И., Калущкий Е. С., Мясоедова М. А., 2022

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2022; 12(2): 26–39

Influence of Electrolysis Modes on the Submicrostructure of Electrodeposited Iron

Vladimir I. Serebrovsky¹, Evgeny S. Kalutsky¹ ✉, Marina A. Myasoedova¹

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

✉ e-mail: svi.doc@yandex.ru

Abstract

The purpose. To study the effect of electrodeposition conditions on the submicrostructure of deposits obtained from sulfate-chloride electrolyte.

Methods. For research, an electrolyte containing 200 kg/m³ of ferrous sulfate and 50–200 kg/m³ of ferric chloride was adopted. The submicrostructure was evaluated radiographically on a Shimadzu XRD-6000 diffractometer. The sizes of the regions of coherent scattering and microdistortions were determined by the method of harmonic analysis of the line shape. The dislocation density was estimated using the P.B. Hirsch

Results. The research results have shown that with an increase in the cathode current density from 5 to 25 A/dm², the size of the mosaic blocks decreases, while the magnitude of relative microdistortions and the density of dislocations increase. An increase in the electrolyte temperature from 293 to 343 K leads to an increase in the size of the mosaic blocks and to a decrease in the dislocation density and the magnitude of microdistortions of electrolytic iron deposits. As the solution pH increases, the coherent scattering regions grow up to a certain acidity value (pH), while microdistortions and dislocation density decrease. Then, with a further increase in pH, the coherent scattering regions decrease, while microdistortions and the dislocation density increase; the values of the coherent scattering regions, microdistortions and dislocation density, depending on the pH of the electrolyte, pass through extreme values, which are obtained approximately at pH equal to 1.5.

Conclusion. The study of the effect of electrodeposition conditions on the submicrostructure of the resulting deposits makes it possible to recommend the parameters of the cathode current density, electrolyte temperature, as well as the acidity index of the solution for specific tasks related to improving the reliability and wear resistance of restored machine parts.

Keywords: machine parts; recovery; electrodeposited iron; sulfate-chloride electrolyte; electrolysis conditions; X-ray diffraction analysis; submicrostructure.

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

For citation: Serebrovsky V. I., Kalutsky E. S., Myasoedova M. A. Influence of Electrolysis Modes on the Submicrostructure of Electrodeposited Iron. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 26–39. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-26-39>

Received 23.03.2022

Accepted 28.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Важнейшей проблемой успешного использования современных высокопро-

изводительных машин в сельском хозяйстве стала проблема обеспечения их долговечности после ремонта [1–7].

Одним из путей решения этой проблемы является разработка и освоение прогрессивных технологических процессов ремонта изношенных деталей [8–10].

В восстановительной технологии изношенных поверхностей деталей машин нашли широкое применение покрытия твердого железа. Переход восстановительной технологии на промышленную основу выдвинул ряд новых требований к процессу электроосаждения, такие как: устойчивость электролита по физико-химическим свойствам и составу; воспроизводимость прочностных свойств твердого железа, их прогнозирование по выходному параметру; получение качественных исходных наружных слоев в процессе механической обработки [11; 12].

Изучение взаимосвязи свойств и структуры электролитического железа необходимо для выбора качественной матрицы для повышения износостойкости деталей машин. Следует отметить, что эта задача была поставлена достаточно давно при исследовании структуры булатных сталей с целью выяснения причин их высокого качества и остается актуальной в настоящее время. При решении данного вопроса для электролитического железа целесообразно провести исследования по определению влияния условий электролиза на структуру и свойства покрытий на одних и тех же образцах и найти на этой основе зависимости механических свойств от тонкой структуры осадков. Как показал

анализ, наряду с условиями электролиза, на структуру и свойства покрытий существенное влияние оказывает наводороживание, характер которого зависит от вида электролита, используемого для получения покрытий. Интегральным показателем деформированного состояния материала может служить при этом плотность или дилатация, а основными механическими характеристиками металла – модуль упругости, предел прочности, микротвердость и внутренние напряжения. Изучение этих вопросов поможет установить, является ли электролитическое железо особым материалом, как повсеместно отмечается в литературе, или это обычный металл, свойства которого определяются особенностями его субструктурного упрочнения в процессе электрокристаллизации [13–15].

В связи с изложенным *целью* настоящей работы является изучение влияния условий электролиза на структуру железных покрытий, используемых для восстановления и упрочнения деталей машин.

Материалы и методы

Как известно, физико-механические свойства гальванических покрытий, в том числе и железных, зависят в основном от типа кристаллической решетки и субмикроструктуры осажденного металла (величина блоков мозаики, плотность и расположение дислокаций, а также микроискажения) [16; 17].

В первую очередь исследовали влияние условий электролиза на физико-механические свойства и структуру железных покрытий. При этом целесообразно было выявить влияние состава электролита, плотности тока, температуры и кислотности на формирование структуры электролитического железа и изменение его физико-механических свойств. Установленные взаимосвязи свойств и структуры покрытий позво-

лили определить оптимальную структуру, обладающую одновременно высокой твердостью и прочностью, электролит и режимы для ее получения [18–20].

Для исследований был принят электролит, содержащий 200 кг/м^3 сернокислого железа и $50\text{--}200 \text{ кг/м}^3$ хлоридного железа. После нанесения покрытия толщиной от 25 мкм до 250 мкм проводили рентгеноструктурный анализ на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (рис. 1).



Рис. 1. Дифрактометр Shimadzu XRD-6000

Fig. 1. Diffractometer Shimadzu XRD-6000

На образец наклеивали тонкую серебряную фольгу для одновременного снятия дифракционных линий образца и эталона и учета инструментального уширения.

Следует отметить, что для съемки цилиндрических образцов (трубочек и колец) было изготовлено специальное

приспособление, которое размещалось в гониометрической приставке дифрактометра ДРОН-3М.

Размер блоков мозаики D , величину микроискажений кристаллической решетки ϵ и плотность дислокаций ρ определяли по формулам

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\beta_d \cdot M}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{4 \cdot \operatorname{tg} \theta} \cdot \beta_m \cdot C, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{\beta \cdot M}{3 \cdot b \cdot D}, \quad (3)$$

где θ – угол отражения, град; b – вектор Бюргерса, см; β_d и β_m – расширения линий рентгенограммы, см; M – масштаб съемки, рад/см.

Результаты и их обсуждение

В результате рентгенографического исследования образцов электролитического железа, полученного из раствора сернокислого железа концентрации 200 кг/м³ с добавками хлоридного железа от 50 до 200 кг/м³, было установлено, что с ростом концентрации последнего размер блоков мозаики увеличивается, а микроискажения и плотность дислокаций уменьшаются (рис. 2).

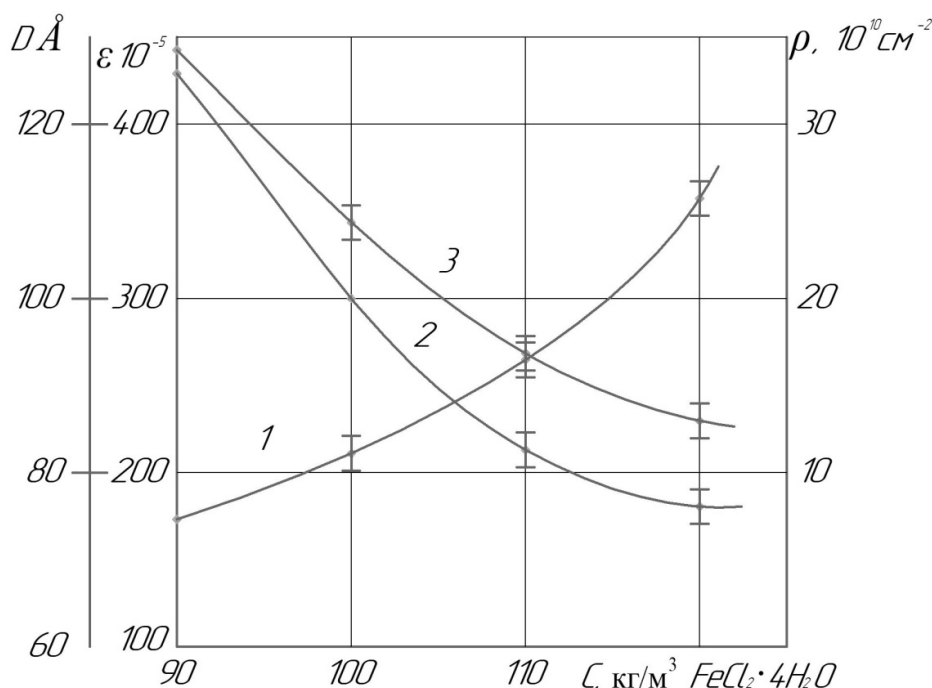


Рис. 2. Влияние добавок хлорида железа в сернокислый электролит железнения (200 кг/м³) на величину блоков мозаики (1), микроискажения (2) и плотность дислокаций (3): $D_k = 20 \text{ А/дм}^2$, $t = 313 \text{ К}$

Fig. 2. Influence of ferric chloride additions to ferrous sulfate electrolyte (200 kg/m³) on the size of mosaic blocks (1), microdistortions (2) and dislocation density (3): $D_k = 20 \text{ A/dm}^2$, $t = 313 \text{ K}$

На рисунках 3, 5 и 6 представлены зависимости влияния условий электролиза (катодная плотность тока, температура и pH электролита) на размер областей когерентного рассеяния, микроискажения и плотность дислокаций

осадков железа, полученных из сульфатно-хлористого электролита.

Микроструктура электроосажденного железа представлена на рисунке 4.

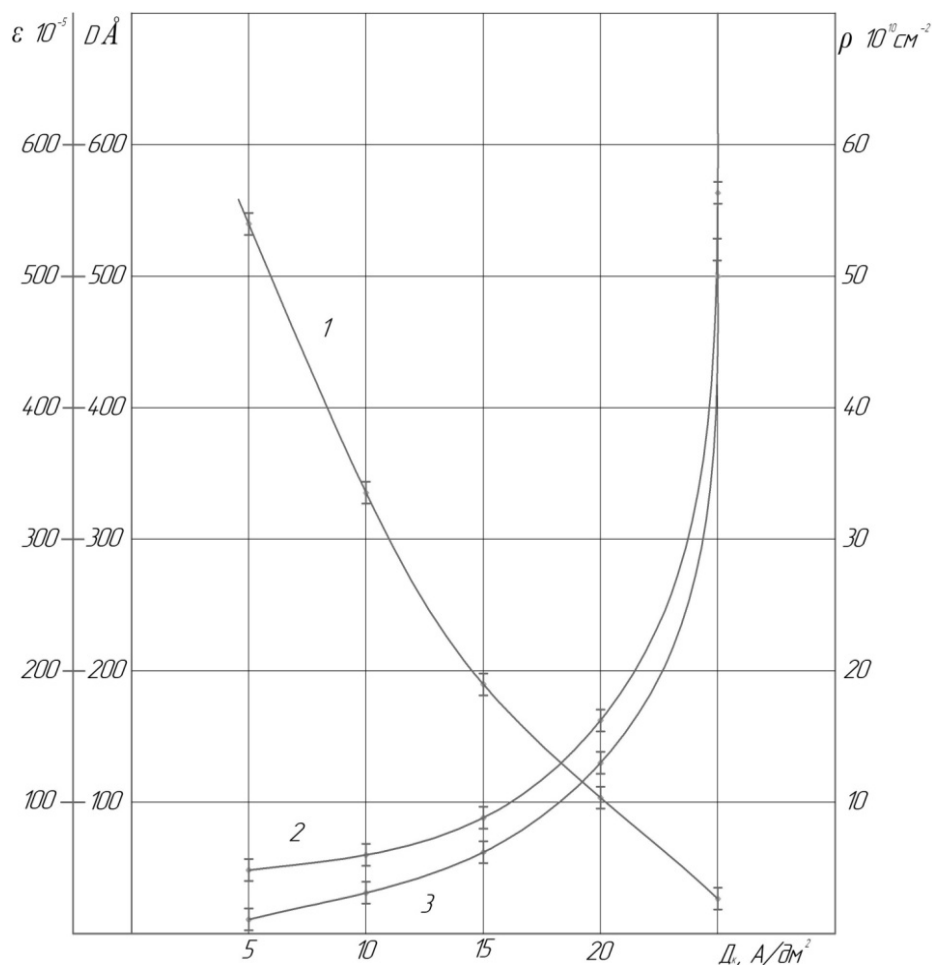


Рис. 3. Влияние плотности тока на величину блоков мозаики (1), микроискажения (2) и плотность дислокаций (3): $t = 313$ K, pH 1,1

Fig. 3. Influence of current density on the size of mosaic blocks (1), microdistortions (2) and dislocation density (3): $t = 313$ K, pH 1.1



Рис. 4. Микроструктура электроосажденного железа при величине блоков мозаики 300–350 Å

Fig. 4. Microstructure of electrodeposited iron with mosaic blocks size of 300–350 Å

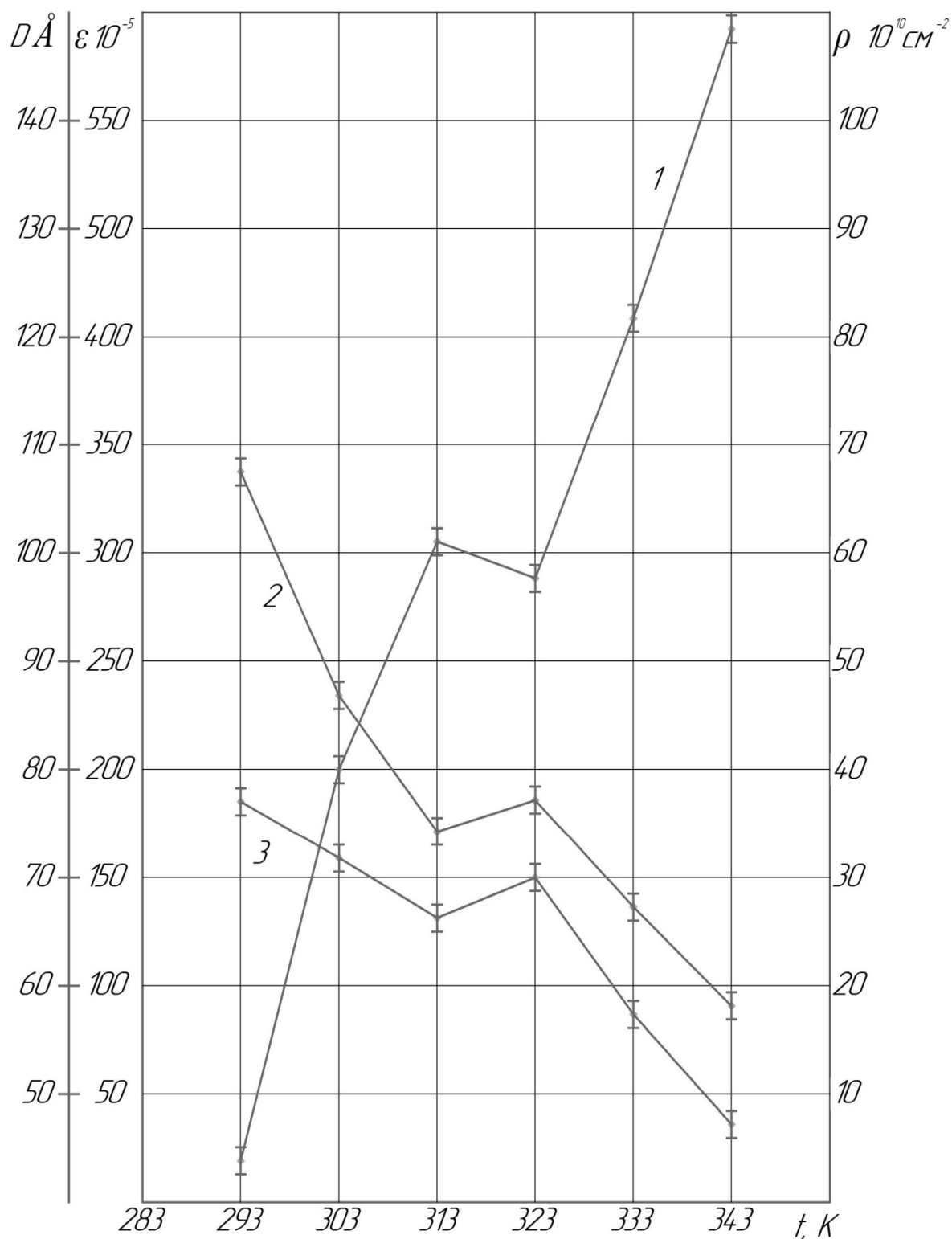


Рис. 5. Влияние температуры электролита на величину блоков мозаики (1), микроискажения (2) и плотность дислокаций (3): $D_k = 20 \text{ A/dm}^2$; pH 1,1

Fig. 5. Effect of electrolyte temperature on the size of mosaic blocks (1), microdistortions (2) and dislocation density (3): $D_k = 20 \text{ A/dm}^2$; pH 1.1

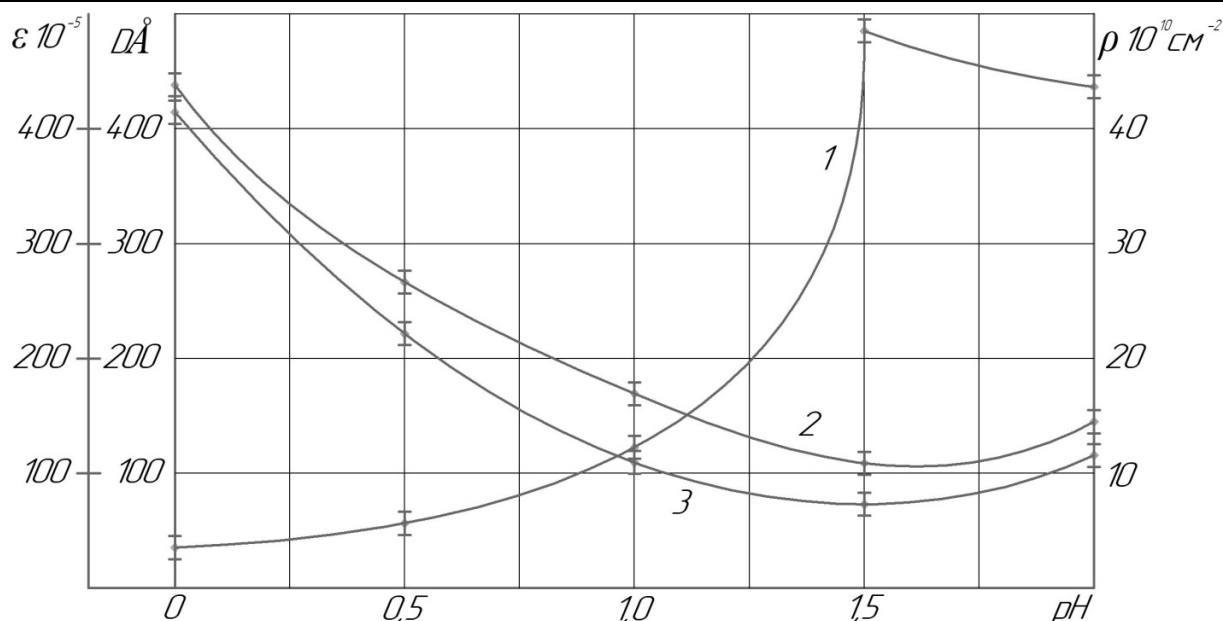


Рис. 6. Влияние pH электролита на величину блоков мозаики (1), микроискажения (2) и плотность дислокаций (3): $D_k = 20 \text{ A/dm}^2$, $t = 313 \text{ K}$.

Fig. 6. Influence of electrolyte pH on the value of mosaic blocks (1), microdistortions (2) and dislocation density (3): $D_k = 20 \text{ A/dm}^2$, $t = 313 \text{ K}$

Результаты исследований показали, что с ростом катодной плотности тока от 5 до 25 A/dm^2 размер блоков мозаики уменьшается, а величина относительных микроискажений и плотность дислокаций увеличивается (см. рис. 3).

Повышение температуры электролита от 293 до 343 K приводит к росту размеров блоков мозаики и к уменьшению плотности дислокаций и величины микроискажений электролитических осадков железа (см. рис. 5).

С увеличением pH раствора области когерентного рассеяния растут до определенного значения кислотности (pH), при этом микроискажения и плотность дислокаций уменьшаются. Затем при дальнейшем увеличении pH области когерентного рассеяния уменьшаются, а

микроискажения и плотность дислокаций увеличиваются, т. е. значения областей когерентного рассеяния, микроискажений и плотности дислокаций в зависимости от pH электролита проходят через экстремальные значения, которые получаются примерно при pH равном 1,5 (см. рис. 6).

Выводы

Проведенные исследования позволяют наметить пути решения проблемы обеспечения долговечности современных высокопроизводительных машин в сельском хозяйстве после их ремонта. Как показали проведенные экспериментальные исследования, одним из высокоэффективных направлений в области ремонта изношенных деталей является электроосаждение твердого железа.

Список литературы

1. Михайлицын С. В., Шекшеев М. А., Ярославцев А. В. Восстановление и упрочнение деталей машин. Магнитогорск: Магнитогорский гос. техн. ун-т им. Г. И. Носова, 2017. 179 с.
2. Повышение эффективности восстановления и упрочнения изношенных деталей машин из медных сплавов методом диффузионной металлизации / Ю. А. Шекихачев, В. И. Батыров, Ю. Ш. Джолабов, Т. Г. Озрокова // АгроЭкоИнфо. 2018. № 4 (34). С. 61.
3. Завистовский В. Э., Завистовский С. Э. Влияние компонентов покрытия на процесс взаимодействия микропор с трещинами при восстановлении деталей машин // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2022. № 3. С. 91–94.
4. Астанин В. К., Сидоренков В. Л., Пухов Е. В. Анализ показателей восстановления деталей машин АПК // Механизация и автоматизация технологических процессов в сельскохозяйственном производстве: материалы национальной научно-практической конференции / ред. коллегия: В. И. Оробинский, В. Г. Козлов. Воронеж: Воронеж. гос. аграрный ун-т им. императора Петра I, 2020. С. 229–231.
5. Перспективные способы восстановления деталей машин / В. А. Севостьянов, Д. В. Третьяков, Д. А. Рожков, А. А. Борзунов, А. А. Татаринов, К. В. Пархоменко, С. С. Филонов // Молодой ученый. 2021. № 7 (349). С. 29–30.
6. Применение аддитивных технологий при восстановлении деталей машин / В. А. Шахов, П. Г. Учкин, И. М. Затин, Д. А. Сосницкий // Совершенствование инженерно-технического обеспечения производственных процессов и технологических систем: материалы национальной с международным участием научно-практической конференции, посвященной 70-летию юбилею инженерного факультета ФГБОУ ВО «Оренбургский ГАУ». Оренбург: Агентство Пресса. 2021. С. 58–61.
7. Прохорова Е. И. Перспективы применения аморфных и нанокристаллических сплавов при восстановлении и упрочнении деталей машин // Научный журнал молодых ученых. 2018. № 1 (10). С. 59–63.
8. Азаров Я. А., Полехов И. Н., Тепляков К. С. Современные и перспективные методы восстановления и упрочнения деталей машин // Наука через призму времени. 2018. № 7 (16). С. 39–41.
9. Славутин Л. В., Башкарев А. Я. Технология восстановления деталей машин с применением аддитивных технологий // Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого. Неделя науки. Лучшие доклады: материалы научной конференции с международным участием. СПб.: Политех-Пресс. 2018. С. 118–122.

10. Вихарев М. Н., Юдин В. М., Веселовский Н. И. Восстановление деталей машин гальваническими цинковыми покрытиями // Технический сервис машин. 2020. № 4 (141). С. 140–147.

11. Вагизов Т. Н., Ахметзянов Р. Р. Особенности применения современных технологий для изготовления и восстановления деталей // Современное состояние и перспективы развития технической базы агропромышленного комплекса: научные труды Международной научно-практической конференции, посвященной памяти д.т.н., профессора П. Г. Мудрова. Казань: Казан. гос. аграрный ун-т, 2021. С. 236–242.

12. Руссин А. Ю., Бережная И. Ш. Восстановление деталей машин электромеханическим способом // Горинские чтения. Инновационные решения для АПК: материалы Международной студенческой научной конференции. Белгород: Белгород. гос. аграрный ун-т им. В. Я. Горина, 2021. С. 128.

13. Бакуменко А. В., Ткаченко Ю.С. Современные технологии восстановления деталей машин // Авиapersпектива: региональный сборник научных трудов. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2017. С. 200–204.

14. Горбушин П. А., Шишуриh С. А. Способ восстановления и упрочнения деталей машин нанокoмпозиционным железнением // Научная волна 2017: сборник статей Международной школы молодых ученых / Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова. Саратов: Амирит, 2017. С. 51–53.

15. Электроосаждение двухкомпонентных покрытий на основе железа / В. И. Серебровский, Р. И. Сафронов, В. В. Серебровский, Д. В. Колмыков // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2008. № 1. С. 36–39.

16. Гадалов В. Н., Серебровский В.И. Структура и физико-механические свойства сталей, сплавов и многофункциональных покрытий. Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. акад., 2003. 318 с.

17. Восстановление коленчатых валов пусковых двигателей электролитическим железнением на асимметричном токе / В. И. Серебровский, А. В. Серебровский, П. Ю. Коняшенко, С. И. Джигоев // Региональный вестник. 2017. № 2 (7). С. 3–5.

18. Серебровский В. И., Сафронов Р. И., Калущкий Е. С. Электроосаждение легированных железных покрытий // Достижения научно-технического прогресса агропромышленному комплексу: материалы Всероссийской (Национальной) научно-практической конференции. Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. акад. им. И. И. Иванова, 2017. С. 69–77.

19. Упрочнение бором электроосажденных железных покрытий / В. И. Серебровский, В. В. Серебровский, Р. И. Сафронов, Ю. П. Гнездилова, Е. С. Калущкий, А. В. Рудаков // Актуальные проблемы и инновационная деятельность в агропромышленном производстве: материалы Международной научно-практической конференции. Курск: Курск. гос. с.-х. акад. им. И. И. Иванова. 2015. С. 226–228.

20. Серебровский В. И., Богомолов С. А., Калущий Е. С. О возможности электроосаждения двухкомпонентных износостойких железомолибденовых и железовольфрамовых сплавов из хлористого железного электролита // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2014. № 5. С. 77–78.

References

1. Mikhailitsyn S. V., Shekshchev M. A., Yaroslavtsev A. V. Vosstanovlenie i uprochnenie detalei mashin [Restoration and hardening of machine parts]. Magnitogorsk, Magnitogorsk St. Technical Univ. Publ., 2017. 179 p.

2. Shekikhachev Yu. A., Batyrov V. I., Dzholabov Yu. Sh., Ozrokov T. G. Povyshenie effektivnosti vosstanovleniya i uprochneniya iznoshennykh detalei mashin iz mednykh spлавov metodom diffuzionnoi metallizatsii [Improving the efficiency of recovery and hardening of worn parts of machines from copper alloys by diffusion metallization]. *AgroEkoInfo* = *AgroEcoInfo*, 2018, no. 4 (34), p. 61.

3. Zavistovsky V. E., Zavistovsky S. E. Vliyanie komponentov pokrytiya na protsess vzaimodeistviya mikropor s treshchinami pri vosstanovlenii detalei mashin [Influence of coating components on the process of interaction of micropores with cracks during the restoration of machine]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya V. Promyshlennost'. Prikladnye nauki* = *Bulletin of the Polotsk State University. Series B: Industry. Applied Science*, 2022, no. 3, pp. 91–94.

4. Astanin V. K., Sidorenkov V. L., Pukhov E. V. [Analysis of indicators of restoration of machine parts for agro-industrial complex]. *Mekhanizatsiya i avtomatizatsiya tekhnologicheskikh protsessov v sel'skokhozyaistvennom proizvodstve. Materialy natsional'noi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Mechanization and automation of technological processes in agricultural production. Materials of the national scientific-practical conference]; ed. by V. I. Orobinsky, V. G. Kozlov. Voronezh, Voronezh St. Agrarian Univ. Publ. after Emperor Peter I, 2020, pp. 229–231. (In Russ.)

5. Sevostyanov V. A., Tretyakov D. V., Rozhkov D. A., Borzunov A. A., Tatari-nov A. A., Parkhomenko K. V., Filonov S. S. Perspektivnye sposoby vosstanovleniya detalei mashin [Perspective methods of restoring machine parts]. *Molodoi uchenyi* = *Young scientist*, 2021, no. 7 (349), pp. 29–30.

6. Shakhov V. A., Uchkin P. G., Zatin I. M., Sosnitsky D. A. [The use of additive technologies in the restoration of machine parts]. *Sovershenstvovanie inzhenerno-tekhnicheskogo obespecheniya proizvodstvennykh protsessov i tekhnologicheskikh sistem. Materialy natsional'noi s mezhdunarodnym uchastiem nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi 70-letnemu yubileyu inzhenernogo fakul'teta FGBOU VO "Orenburgskii GAU"* [Improvement

of engineering and technical support of production processes and technological systems. Materials of the national scientific-practical conference with international participation dedicated to the 70th anniversary of the Faculty of Engineering of the Orenburg State Agrarian University]. Orenburg, Agentstvo Pressa 2021, pp. 58–61. (In Russ.)

7. Prokhorova E. I. Perspektivy primeniya amorfnykh i nanokristallicheskikh splavov pri vosstanovlenii i uprochnenii detalei mashin [Prospects for the use of amorphous and nanocrystalline alloys in the restoration and hardening of machine parts]. *Nauchnyi zhurnal molodykh uchenykh* = *Scientific journal of young scientists*, 2018, no. 1 (10), pp. 59–63.

8. Azarov Ya. A., Polekhov I. N., Teplyakov K. S. Sovremennye i perspektivnye metody vosstanovleniya i uprochneniya detalei mashin [Sovremennye i perspektivnye metody restoration and hardening of machine parts]. *Nauka cherez prizmu vremeni* = *Science through the prism of time*, 2018, no. 7 (16), pp. 39–41.

9. Slavutin L. V., Bashkarev A. Ya. [Technology of restoring machine parts using additive technologies]. *Sankt-Peterburgskii politekhnicheskii universitet Petra Velikogo. Nedelya nauki. Luchshie doklady. Materialy nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. Science Week. The best reports. Materials of the scientific conference with international participation]. St. Petersburg, Politekh-Press, 2018, pp. 118–122. (In Russ.)

10. Vikharev M. N., Yudin V. M., Veselovsky N. I. Perspektivy primeniya amorfnykh i nanokristallicheskikh splavov pri vosstanovlenii i uprochnenii detalei mashin [Restoration of machine parts with galvanic zinc coatings]. *Nauchnyi zhurnal molodykh uchenykh* = *Technical service of machines*, 2020, no. 4 (141), pp. 140–147.

11. Vagizov T. N., Akhmetzyanov R. R. [Features of the use of modern technologies for the manufacture and restoration of machine parts]. *Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya tekhnicheskoi bazy agropromyshlennogo kompleksa. Nauchnye trudy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi pamyati d.t.n., professora P. G. Mudrova* [The current state and prospects for the development of the technical base of the agroindustrial complex. Scientific works of the International Scientific and Practical Conference dedicated to the memory of Doctor of Technical Sciences, Professor P. G. Mudrov]. Kazan, Kazan St. Agrarian Univ. Publ., 2021, pp. 236–242. (In Russ.)

12. Russin A. Yu., Berezhnaya I. Sh. [Restoration of machine parts by electromechanical method]. *Gorinskie chteniya. Innovatsionnye resheniya dlya APK. Materialy Mezhdunarodnoi studencheskoi nauchnoi konferentsii* [Gorinsky Readings. Innovative solutions for the agroindustrial complex. Materials of the International Student Scientific Conference]. Belgorod, Belgorod St. Agrarian Univ. Publ., 2021, p. 128.

13. Bakumenko A. V., Tkachenko Yu. S. [Modern technologies for the restoration of machine parts]. *Aviaperspektiva. Regional'nyi sbornik nauchnykh trudov* [Aviaperspektiva. Regional collection of scientific work]. Voronezh, Voronezh St. Technical Univ. Publ., 2017, pp. 200–204. (In Russ.)
14. Gorbushin P. A., Shishurin S. A. [A method for restoring and strengthening machine parts by nanocomposite iron plating]. *Nauchnaya volna 2017. Sbornik statei Mezhdunarodnoi shkoly molodykh uchenykh*. [Scientific Wave 2017. Collection of articles of the International School of Young Scientists]. Saratov, Saratov St. Agrarian Univ. named after N. I. Vavilov Publ., 2017, pp. 51–53. (In Russ.)
15. Serebrovsky V. I., Safronov R. I., Serebrovsky V. V., Kolmykov D. V. Elektroosazhdenie dvukhkomponentnykh pokrytii na osnove zheleza [Electrodeposition of two-component coatings based on iron]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2008, no. 1, pp. 36–39.
16. Gadalog V. N., Serebrovsky V. I. Struktura i fiziko-mekhanicheskie svoistva staley, splavov i mnogofunktsional'nykh pokrytii [Structure and physical and mechanical properties of steels, alloys and multifunctional coatings]. Kursk, Kursk St. Agricultural Univ. Publ., 2003. 318 p.
17. Serebrovsky V. I., Serebrovsky A. V., Konyashenko P. Yu., Dzhioev S. I. Vostanovlenie kolenchatykh valov puskovykh dvigatelei elektroliticheskim zhelezneniem na asimmetrichnom toke [Restoration of crankshafts of starting engines by electrolytic iron plating on asymmetric current]. *Regional'nyi vestnik = Regional Bulletin*, 2017, no. 2 (7), pp. 3–5.
18. Serebrovsky V. I., Safronov R. I., Kalutsky E. S. [Electrodeposition of alloyed iron coatings]. *Dostizheniya nauchno-tekhnicheskogo progressa agropromyshlennomu kompleksu. Materialy Vserossiiskoi (Natsional'noi) nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Achievements of scientific and technological progress for the agro-industrial complex. Materials of the All-Russian (National) scientific-practical conference]. Kursk, Kursk St. Agricultural Acad. Publ., 2017, pp. 69–77. (In Russ.)
19. Serebrovsky V. I., Serebrovsky V. V., Safronov R. I., Gnezdilova Yu. P., Kalutsky E. S., Rudakov A. V. [Boron hardening of electrodeposited iron coatings]. *Aktual'nye problemy i innovatsionnaya deyatel'nost' v agropromyshlennom proizvodstve. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems and innovative activity in agro-industrial production. materials of the International scientific-practical conference]. Kursk, Kursk St. Agricultural Acad. Publ., 2015, pp. 226–228. (In Russ.)
20. Serebrovsky V. I., Bogomolov S. A., Kalutsky E. S. O vozmozhnosti elektroosazhdeniya dvukhkomponentnykh iznosostoiikikh zhelezomolibdenovykh i zhelezo-vol'framovykh splavov iz khlorigo zheleznogo elektrolita [On the possibility of electrode-

position of two-component wear-resistant iron-molybdenum and iron-tungsten alloys from ferric chloride electrolyte]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii* = *Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2014, no. 5, pp. 77–78.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

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

Мясоедова Марина Анатольевна, кандидат технических наук, доцент кафедры электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: lady.mysoedova@yandex.ru

Marina A. Myasoyedova, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Electrical Engineering and Power Industry, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation, e-mail: lady.mysoedova@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-40-51>

Рентгеноструктурный анализ безвольфрамовых твердосплавных электроэрозионных порошковых материалов

Е. В. Агеева¹ ✉, Б. Н. Сабельников¹, П. А. Макаренко¹,
М. Г. Манаенков¹, М. Ю. Степанов¹, А. Е. Ефимов¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Проведение эксперимента, направленного на исследование новых безвольфрамовых твердосплавных электроэрозионных материалов (фазового состава), полученных на основе отходов сплава марки КНТ16 в кислородсодержащей рабочей жидкости.

Методы. Для получения новых экспериментальных безвольфрамовых твердосплавных электроэрозионных материалов (шихты) была применена установка для электроэрозионного диспергирования. В качестве материала для переработки были выбраны отходы безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16 в виде отработанных токарных и фрезерных пластин, в качестве рабочей жидкости – вода дистиллированная. После получения электроэрозионного материала было проведено исследование его фазового состава методом рентгеновской дифракции с применением рентгеновского дифрактометра "Rigaku Ultima IV".

Результаты. В ходе проведения исследования было экспериментально установлено, что диспергирование методом электроэрозии отходов сплава КНТ16 в воде дистиллированной приводит к образованию шихты со следующим фазовым составом: TiC, MoNi₃, Ni, Mo, а также Ni₂O₃, который образуется в результате взаимодействия никеля с кислородом, содержащимся в рабочей жидкости. Данное исследование подтверждает влияние химического состава рабочей жидкости на фазовый состав и свойства полученного электроэрозионного материала.

Заключение. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что диспергирование электроэрозией сплава КНТ16 в кислородсодержащей рабочей жидкости – воде дистиллированной приводит к образованию шихты с фазовым составом, позволяющим использовать ее в качестве исходного материала для производства новых безвольфрамовых твердых сплавов.

Ключевые слова: фазовый состав; безвольфрамовый твердый сплав; электроэрозионное диспергирование; материал, карбонитрид титана; рентгеноструктурный анализ.

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

Для цитирования: Рентгеноструктурный анализ безвольфрамовых твердосплавных электроэрозионных порошковых материалов / Е. В. Агеева, Б. Н. Сабельников, П. А. Макаренко, М. Г. Манаенков, М. Ю. Степанов, А. Е. Ефимов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 40–51. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-40-51>

Поступила в редакцию 27.03.2022

Подписана в печать 26.04.2022

Опубликована 31.05.2022

X-Ray Diffraction Analysis of Tungsten-Free Carbide Electroerosive Powder Materials

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Boris N. Sabelnikov¹, Pavel A. Makarenko¹,
Mikhail G. Manaenkov¹, Mikhail Yu. Stepanov¹, Anton E. Yefimov¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose. Conducting an experiment aimed at the study of new tungsten-free carbide electroerosive materials (phase composition) obtained on the basis of waste alloy grade KNT16 in an oxygen-containing working fluid.

Methods. To obtain new experimental tungsten-free carbide electroerosive materials (charges), an electroerosive dispersion unit was used. As a material for processing, the waste of a tungsten-free hard alloy of the KNT16 brand in the form of spent turning and milling plates was selected, distilled water was used as a working fluid. After receiving the electroerosive material, its phase composition was studied by X-ray diffraction using the Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer.

Results. During the study, it was experimentally established that the dispersion by electroerosion of the waste of the KNT16 alloy in distilled water leads to the formation of a charge with the following phase composition: TiC, MoNi₃, Ni, Mo, as well as Ni₂O₃, which is formed as a result of the interaction of nickel with oxygen contained in the working fluid. This study confirms the influence of the chemical composition of the working fluid on the phase composition and properties of the resulting erosion material.

Conclusion. The results obtained allow us to conclude that the dispersion by electroerosion of the KNT16 alloy in an oxygen-containing working fluid - distilled water leads to the formation of a charge with a phase composition that allows it to be used as a starting material for the production of new tungsten-free hard alloys.

Keywords: phase composition; tungsten-free hard alloy; electroerosive dispersion; material; titanium carbonitride; X-ray diffraction 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: Ageeva E. V., Sabelnikov B. N., Makarenko P. A., Manaenkov M. G., Stepanov M. Yu., Yefimov A. E. X-Ray Diffraction Analysis of Tungsten-Free Carbide Electroerosive Powder Materials. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 40–51. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-40-51>

Received 27.03.2022

Accepted 26.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Твердые сплавы обладают достаточно высокими показателями твердости, износо- и теплостойкости, также они обладают меньшими показателями ударной вязкости и теплопроводности относительно быстрорежущих сталей.

На сегодняшний день твердые сплавы изготавливаются в виде пластинок различных форм и размеров, получаемых с применением методов порошковой металлургии. Кроме того, существует еще отдельная группа так называемых безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС), изготавливаемых на основе карбидов

или других соединений титана с добавками молибдена, никеля и прочих тугоплавких металлов.

В настоящее время одной из основных проблем использования этих сплавов является наличие в них значительного количества таких дорогостоящих компонентов, как титан, никель и молибден. Поставленная проблема может быть решена с помощью рециклинга (переработки с повторным использованием) отходов БВТС [1].

Целью настоящей работы являлось проведение эксперимента по исследованию фазового состава безвольфрамовых твердосплавных электроэрозионных материалов, полученных на основе отходов сплава марки КНТ16.

Материалы и методы

Для получения новых экспериментальных безвольфрамовых твердосплавных электроэрозионных материалов (шихты) применялась установка электроэрозионного диспергирования (рис. 1) [2; 3].

В качестве материала для переработки были выбраны отходы безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16 в виде отработанных токарных и фрезерных пластин (рис. 2), в качестве рабочей жидкости – вода дистиллированная. Схема процесса диспергирования представлена на рисунке 3 [4–12].



Рис. 1. Установка электроэрозионного диспергирования

Fig. 1. Installation of electroerosive dispersion



Рис. 2. Оработанные токарные и фрезерные безвольфрамовые твердосплавные пластины

Fig. 2. Spent turning and milling tungsten-free carbide plates

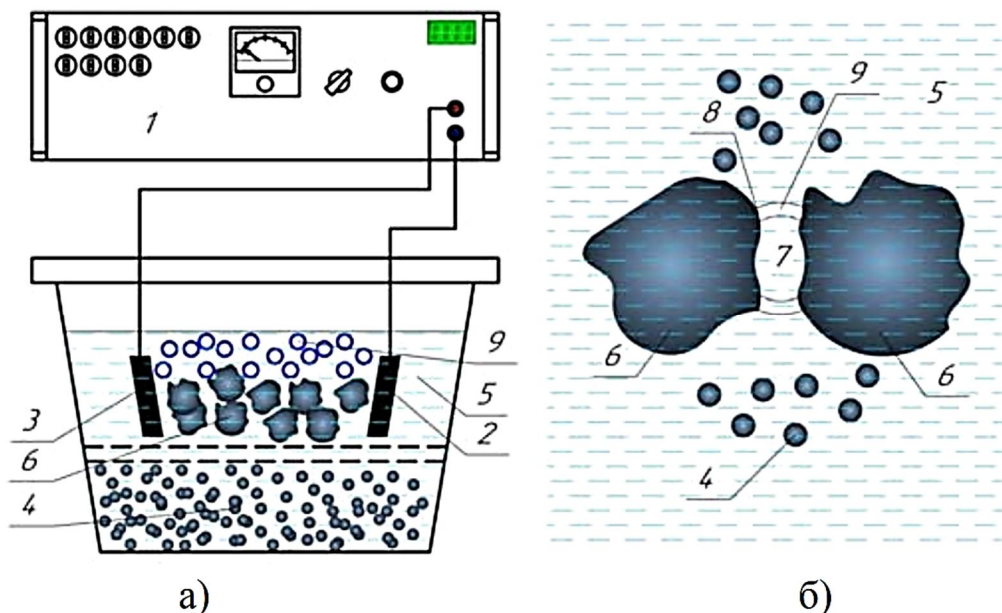


Рис. 3. Схема процесса ЭЭД: 1 – генератор импульсов; 2, 3 – электроды; 4 – капли расплавленного материала; 5 – рабочая жидкость; 6 – диспергируемый материал; 7 – канал разряда; 8 – точка разряда; 9 – газовый пузырь

Fig. 3. Diagram of the EED process: 1 – pulse generator; 2, 3 – electrodes; 4 – drops of molten material; 5 – working fluid; 6 – dispersible material; 7 – discharge channel; 8 – discharge point; 9 – gas bubble

После получения электроэрозионного материала было проведено исследование его фазового состава методом рентгеновской дифракции с приме-

нием рентгеновского дифрактометра "Rigaku Ultima IV". Схема методики проведения исследования представлена на рисунке 4 [13–20].

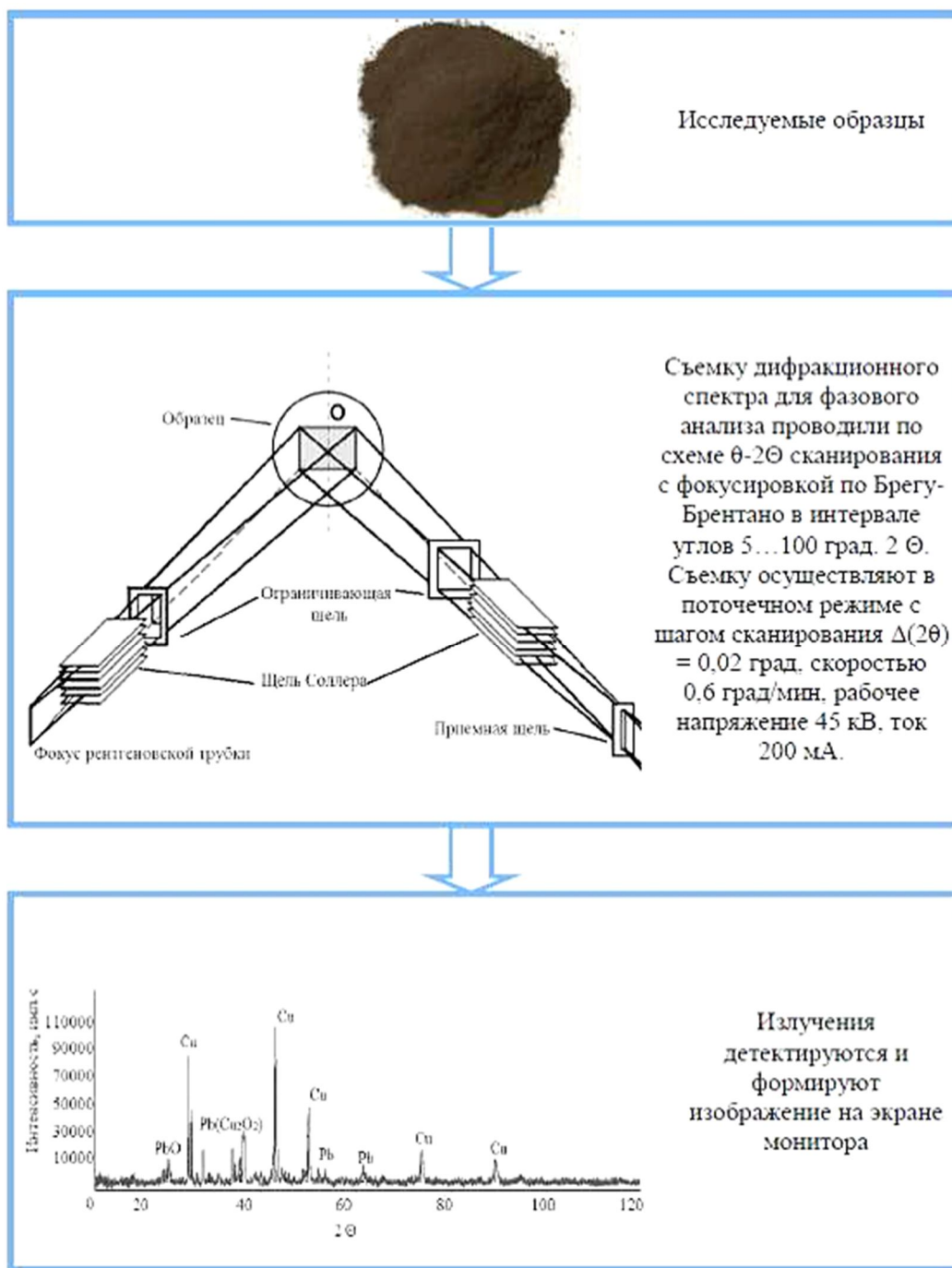


Рис. 4. Принципиальная схема проведения рентгеноструктурного анализа полученных частиц

Fig. 4. Schematic diagram of the X-ray diffraction analysis of the obtained particles

Результаты и их обсуждение

Данные с результатами исследования фазового состава безвольфрамо-

вых твердосплавных электроэрозионных частиц, полученных из отходов сплава КНТ16, представлены на рисунке 5.

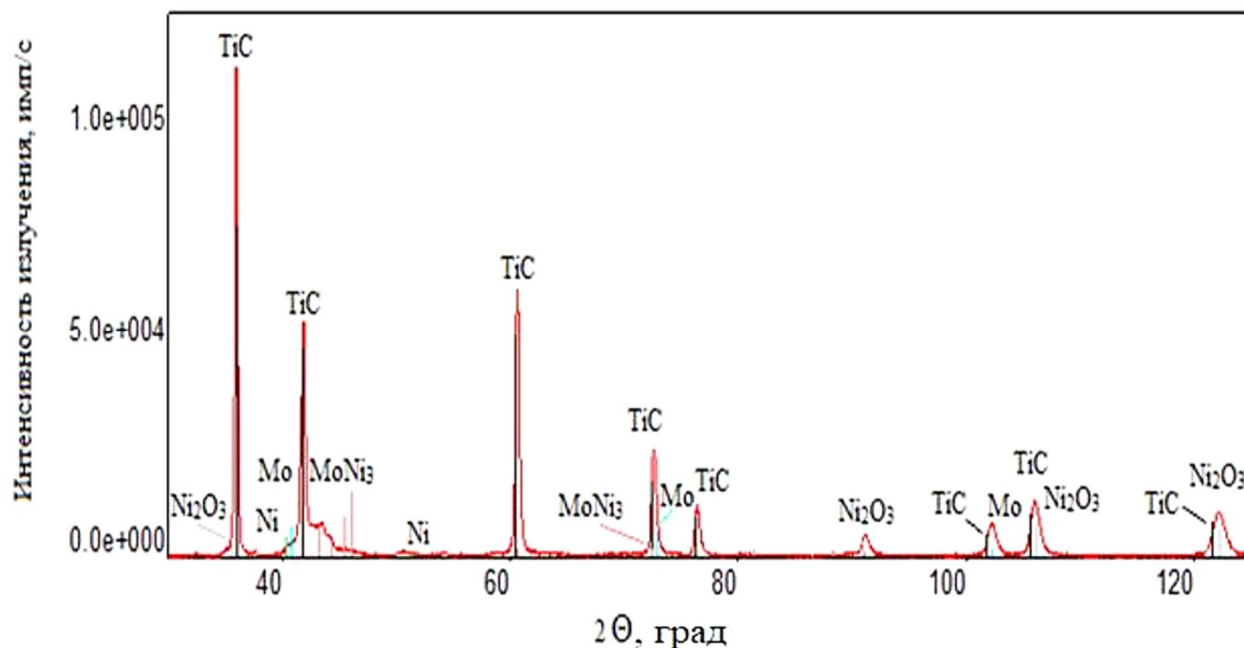


Рис. 5. Дифрактограмма диспергированных электроэрозией частиц

Fig. 5. Diffractogram of particles dispersed by electroerosion

В ходе проведения исследования было экспериментально установлено, что диспергирование методом электроэрозии отходов сплава КНТ16 в воде дистиллированной приводит к образованию шихты со следующим фазовым составом: TiC, MoNi₃, Ni, Mo, а также Ni₂O₃, который образуется в результате взаимодействия никеля с кислородом, содержащимся в рабочей жидкости.

Данное исследование подтверждает влияние химического состава рабочей жидкости на фазовый состав и свойства

полученного электроэрозионного материала.

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что диспергирование электроэрозией сплава КНТ16 в кислородсодержащей рабочей жидкости – воде дистиллированной приводит к образованию шихты с фазовым составом, позволяющим использовать ее в качестве исходного материала для производства новых безвольфрамовых твердых сплавов.

Список литературы

1. Агеева Е. В., Сабельников Б. Н. Материальный баланс процесса электроэрозионного диспергирования отходов безвольфрамовых твердых сплавов марки КНТ16 в воде дистиллированной // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 3. С. 8–19.

2. Патент 2449859 Российская Федерация, МПК В22F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.
3. Патент 2763431 Российская Федерация, МПК В22F 9/04, В22F 9/14, С22В 7/00, В82У 40/00. Способ получения безвольфрамовых твердосплавных порошковых материалов в воде дистиллированной / Агеев Е. В., Агеева Е. В., Сабельников Б. Н.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2020138423; заявл. 01.03.2021; опубл. 29.12.2021.
4. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5 (44), ч. 2. С. 99–102.
5. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов, – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1 (40), ч. 1. С. 182–189.
6. Агеев Е. В., Сабельников Б. Н. Износостойкие безвольфрамовые твердосплавные порошковые материалы для восстановления изношенных деталей автомобилей // Мир транспорта и технологических машин. 2020. № 1 (68). С. 11–17.
7. Агеева Е. В., Хардинов С. В., Агеева А. Е. Структура и свойства спеченных образцов из электроэрозионных хромсодержащих порошков, полученных в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 4–13.
8. Хардинов С. В., Агеева Е. В., Агеева А. Е. Анализ характеристик износостойкости спеченных изделий из электроэрозионного порошка стали Х13, полученного в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 58–64.
9. Получение твердосплавных изделий холодным изостатическим прессованием электроэрозионных порошков и их исследование / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, П. И. Бурак, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5 (50). С. 116–125.
10. Рентгеноспектральный микроанализ нихромового порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина / Е. В. Агеев, А. А. Горохов, А. Ю. Алтухов, А. В. Щербаков, С. В. Хардинов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 1 (64). С. 26–31.
11. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Метод получения наноструктурных порошков на основе системы WC-Co и устройство для его осуществления // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2010. № 5 (283). С. 39–42.

12. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Исследование микротвердости порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава // Вестник Московского государственного агроинженерного университета имени В. П. Горячкина. 2011. № 1 (46). С. 78–80.
13. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Исследование формы и морфологии электроэрозионных медных порошков, полученных из отходов // Вестник машиностроения. 2014. № 8. С. 73–75.
14. Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5 (38), ч. 1. С. 138а–144.
15. Пикалов С. В., Агеев Е. В., Агеева А. Е. Разработка и исследование высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава Р6М5 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 4. С. 53–67.
16. Агеев Е. В., Агеева А. Е. Состав, структура и свойства твердосплавных порошков, полученных электродиспергированием сплава Т5К10 в воде // Metallurg. 2022. № 2. С. 90–94.
17. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes / R. A. Latypov, G. R. Latypova, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // Russian metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018, No. 6. P. 573–575.
18. Патент 2563609 Российская Федерация, МПК В22F 3/14, В22F 3/087, В22F 3/105. Способ получения заготовок из порошковой быстрорежущей стали / Агеев Е. В., Карпенко В. Ю., Гвоздев А. Е., Агеева Е. В. № 2014137211/02; заявл. 16.09.2014; опубл. 20.09.2015, Бюл. № 26.
19. Панов В. С., Ниткин Н. М. Безвольфрамовые твердые сплавы // Нанотехнологии: наука и производство. 2017. № 3. С. 65–70.
20. Электрохимическая обработка безвольфрамовых твердых сплавов / Х. М. Рахимьянов, Б. А. Красильников, В. В. Янпольский, Д. Б. Красильников // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2010. № 3 (48). С. 3–7.

References

1. Ageeva E. V., Sabelnikov B. N. Material'nyi balans protsessa elektroerozionnogo dispergirovaniya otkhodov bezvol'framovykh tverdykh splavov marki KNT16 v vode distillirovannoi [Material balance of the process of electroerosive dispersion of waste of tungsten-free

hard alloys of the KNT16 brand in distilled water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 8–19.

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

3. Ageev E. V., Ageeva E. V., Sabelnikov B. N. Sposob polucheniya bezvol'framovykh tverdosplavnykh poroshkovykh materialov v vode distillirovannoi [Method for obtaining tungsten-free carbide powder materials in distilled water]. Patent RF, no. 2763431, 2021.

4. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektroanaliza tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov [Conducting X-ray spectral microanalysis of carbide electroerosion powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 1, pp. 99–102.

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

6. Ageev E. V., Sabelnikov B. N. Iznosostoikiye bezvol'framovye tverdosplavnye poroshkovye materialy dlya vosstanovleniya iznoshennykh detalei avtomobilei [Wear-resistant tungsten-free carbide powder materials for the restoration of worn car parts]. *Mir transporta i tekhnologicheskikh mashin = World of Transport and Technological Machines*, 2020, no. 1 (68), pp. 11–17.

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

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

9. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie 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 = Proceedings of the Southwest State University* 2013, no. 5 (50), pp. 116–125.

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

11. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Metod polucheniya nanostrukturnykh poroshkov na osnove sistemy WC-Co i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [A method for obtaining nanostructured powders based on the WC-Co system and a device for its implementation]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii = Fundamental and Applied Problems of Engineering and Technology*, 2010, no. 5 (283), pp. 39–42.

12. Ageev E. V., 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 Moskovskogo gosudarstvennogo agroinzhenernogo universiteta imeni V. P. Goryachkina = Bulletin of the V. P. Goryachkin Moscow State Agroengineering University*, 2011, no. 1 (46), pp. 78–80.

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

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

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

16. Ageev E. V., Ageeva A. E. Sostav, struktura i svoistva tverdosplavnykh poroshkov, poluchennykh elektrodispergированием splava T5K10 v vode [Composition, structure and

properties of carbide powders obtained by electrodispersion of T5K10 alloy in water]. *Metallurg = Metallurgist*, 2022, no. 2, pp. 90–94.

17. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes. *Russian metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018, no. 6, pp. 573–575.

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

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

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

Информация об авторах / Information about the Authors

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

Сабельников Борис Николаевич, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: sabelnikovborisl@mail.ru

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

Макаренко Павел Александрович, студент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pachtet2001@mail.ru

Pavel A. Makarenko, Student of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pachtet2001@mail.ru

Манаенков Михаил Григорьевич, студент
кафедры технологии материалов и транспорта,
Юго-Западный государственный университет,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: mihail-manaenkov@mail.ru

Mikhail G. Manaenkov, Student
of the Department of Materials Technology
and Transport, Southwest State University,
Kursk, Russian Federation,
e-mail: mihail-manaenkov@mail.ru

Степанов Михаил Юрьевич, студент
кафедры технологии материалов и транспорта,
Юго-Западный государственный университет,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: 79107303502@yandex.ru

Mikhail Yu. Stepanov, Student
of the Department of Materials Technology
and Transport, Southwest State University,
Kursk, Russian Federation,
e-mail: 79107303502@yandex.ru

Ефимов Антон Евгеньевич, студент кафедры
технологии материалов и транспорта,
Юго-Западный государственный университет,
г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: toni_mail@mail.ru

Anton E. Yefimov, Student of the Department
of Materials Technology and Transport,
Southwest State University, Kursk,
Russian Federation,
e-mail: toni_mail@mail.ru

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-52-66>



Изучение параметров электродиспергирования отходов сплава ССуЗ

Е. В. Агеева¹ ✉, О. В. Кругляков¹, М. С. Королев¹

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

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

Целью настоящего исследования является изучение влияния параметров экспериментальной установки для электроэрозионного диспергирования, а именно напряжение на концах электродов, частота следования электрических импульсов и ёмкость разрядных конденсаторов на производительность процесса получения шихты сплава ССуЗ пластины кислотного аккумулятора.

Методы. Для выполнения исследования выполнили ряд опытов на экспериментальной установке для электроэрозионного диспергирования. Процесс диспергирования производился при следующих параметрах установки: напряжении 100–200 В, ёмкости 25,5–65,5 мкФ, частоте 25–75 Гц, постоянными параметрами в данном исследовании были: расстояние между электродами 100 мм, время диспергирования 300 мин. На данном оборудовании была получена шихта свинцово-сурьмянистого сплава в виде порошка. Далее полученная шихта взвешивалась на лабораторных весах "MASSA K", модель BK-1500.

Результаты. При проведении исследования было установлено, что производительность шихты в виде порошка свинцово-сурьмянистого сплава выше, когда выше показатель изменяемого параметра. При изменении частоты следования импульсов максимальный выход порошка был получен при наивысшем параметре частоты 75 Гц. Также в ходе исследования была установлена зависимость выхода порошка в процессе электродиспергирования свинцово-сурьмянистого сплава ССу-З с таким параметром установки, как напряжение на электродах. При одинаковых значениях частоты и ёмкости отмечается, что чем выше показатель напряжения, тем выше производительность процесса, а соответственно и производство свинцово-сурьмянистого порошка. Исследование производительности свинцово-сурьмянистого порошка при изменении параметра ёмкости разрядных конденсаторов показало прямую зависимость, самый большой выход порошка достигается на максимально допустимой на данной установке ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ.

Заключение. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего изучения и совершенствования состава и структуры сплава, а также для подбора оптимальных режимов работы установки в дальнейших исследованиях.

Ключевые слова: свинцово-сурьмянистый сплав; электроэрозионное диспергирование; материальный баланс; параметры.

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

Для цитирования: Агеева Е. В., Кругляков О. В., Королев М. С. Изучение параметров электродиспергирования отходов сплава ССуЗ // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 52–66. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-52-66>.

Поступила в редакцию 20.03.2022

Подписана в печать 22.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Study of Parameters of Electrodispersion of SSu3 Alloy Waste

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Oleg V. Kruglyakov¹, Mikhail S. Korolev¹

¹ Southwest State University

50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Abstract

The purpose of this study is to study the influence of the parameters of an experimental installation for electroerosive dispersion, namely, the voltage at the ends of the electrodes, the frequency of electrical pulses and the capacity of discharge capacitors on the productivity of the process of obtaining the charge of the SSu3 alloy of the acid battery plate

Methods. To carry out the study, a number of experiments were performed on an experimental installation for electroerosive dispersion. The dispersion process was carried out at the following installation parameters: voltage 100–200 V, 25.5–65.5 UF, 25–75 Hz, constant parameters in this study were: the distance between the electrodes 100 mm, dispersion time 300 min. On this equipment, a charge of lead-antimony alloy was obtained in the form of powder. Then the resulting charge was weighed on a laboratory scale "MASSA K", model VK-1500.

Results. During the study, it was found that the productivity of the charge in the form of lead-antimony alloy powder is higher when the indicator of the variable parameter is higher. When changing the pulse repetition frequency, the maximum powder output was obtained at the highest frequency parameter – 75 Hz. Also in the course of the study, the dependence of the powder yield during the electrodispersion of the lead-antimony alloy SSu-3 with such an installation parameter as the voltage on the electrodes was established, with the same values of frequency and capacitance, it is noted that the higher the voltage index, the higher the productivity of the process, and, accordingly, the production of lead-antimony powder. A study of the performance of lead-antimony powder when changing the capacitance parameter of discharge capacitors showed a direct relationship, the largest powder yield is achieved at the maximum allowable capacity of discharge capacitors at this installation – 65.5 UF.

Conclusion. The obtained results can be used for further study and improvement of the composition and structure of the alloy, as well as for the selection of optimal operating modes of the installation in further studies.

Keywords: lead-antimony alloy; electroerosive dispersion; material balance, parameters.

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

For citation: Ageeva E. V., Kruglyakov O. V., Korolev M. S. Study of Parameters of Electrodispersion of SSu3 Alloy Waste. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 52–66. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-52-66>

Received 20.03.2022

Accepted 22.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

В современной гальванотехнике, в частности производстве аккумуляторных батарей, наибольшее распространение получил свинец и его сплавы, в частности сплав ССуЗ [1–4]. Данный сплав обладает особыми литейными свойствами, высокой коррозионной стойкостью, хорошим сопротивлением к растворению в кислотах и щелочах и при этом достаточно прочен для того, чтобы держать форму изделий, все это позволяет изготавливать из данного сплава токоотводы для аккумуляторов. Но также свинец относится к первому классу опасности. Одной из проблем использования данных сплавов является переработка их отходов в порошковые материалы (ПМ) с целью их повторного использования.

Порошок сплава ССуЗ может быть использован для повторного применения при производстве спечённых пластин, в качестве намазываемой пасты на пластины аккумуляторов для дополнительного легирования и рафинирования, также порошок может быть использован в изготовлении коррозионно-стойкой аппаратуры.

Одним из перспективных и мало изученных методов переработки металлических сплавов в порошковые материалы является электродиспергирование (ЭД) [5–10].

Проведенные предварительные исследования по электродиспергированию свинцово-сурьмянистых сплавов показали влияние электрических параметров установки на процесс электродиспергирования.

Целью настоящего исследования является изучение влияния параметров экспериментальной установки для электроэрозионного диспергирования, а именно напряжение на концах электродов, частота следования электрических импульсов и ёмкость разрядных конденсаторов на производительность получения шихты сплава ССуЗ из отходов пластин кислотного аккумулятора.

Материалы и методы

В ходе исследования применялась экспериментальная установка для электроэрозионного диспергирования токопроводящих материалов [5], в эксикатор установки погружались измельченные отходы пластин кислотного аккумулятора, выполненных из сплава ССуЗ , в качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду [11–15]. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами произошло разрушение отходов свинцово-сурьмянистого сплава с образованием мелкодисперсных частиц [16–20].

На рисунке 1 представлена блок-схема процесса ЭД отходов сплава ССуЗ в воде дистиллированной.

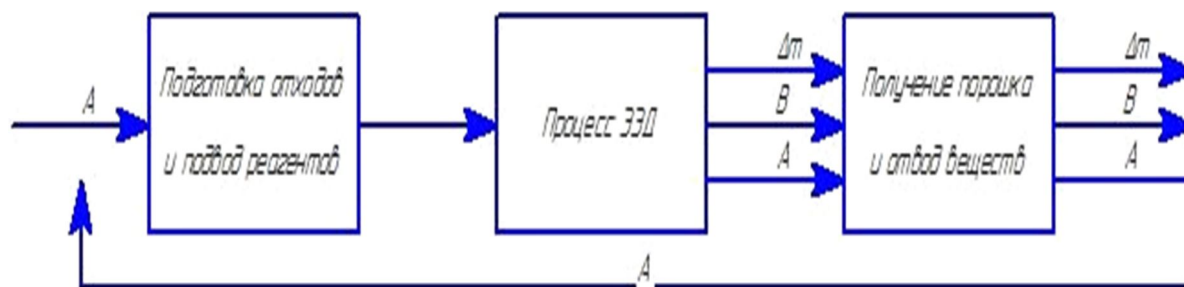


Рис. 1. Принципиальная схема процесса электродиспергирования отходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ: А – реагент (измельченные пластины из свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ); В – разрушенный материал (порошок); Δm – потери при ЭЭД

Fig. 1. Schematic diagram of the process of electro-dispersion of waste of lead-antimony alloy SSu3: A – reagent (crushed plates of lead-antimony alloy ССуЗ); В – destroyed material (powder); Δm – EED losses

Из данной схемы видно, что в результате процесса ЭЭД образуются 3 продукта: А – оставшиеся после производственного цикла крупные части разрушаемого материала, которые по завершении производственного процесса можно повторно использовать для диспергирования; В – частицы разрушенного материала в виде порошка, пригодного для промышленного применения, а именно изготовления из него изделий методом прессования, или получение изделий посредством аддитивных техно-

логий; Δm – потери материала и рабочей жидкости при электроэрозионном диспергировании.

В ходе исследования в реактор установки загружали измельченную пластину из свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3 (ГОСТ 1292-81), рабочей средой являлась вода дистиллированная (ГОСТ Р 58144-2018). Параметры процесса электроэрозионного диспергирования сплава ССуЗ и масса полученного порошкового материала (ПМ) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры процесса ЭЭД свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

Table 1. Main parameters of the EED process of lead-antimony alloy SSu3

Номер опыта	Напряжение U , В	Емкость C , мкФ	Частота ν , Гц	Масса порошка m , г
1	100	25,5	25	3,4
2	150	25,5	25	5,4
3	200	25,5	25	7,7
4	200	45,5	25	16,1
5	200	65,5	25	24
6	200	65,5	50	46
7	200	65,5	75	51,2

Для того чтобы установить, каким образом изменяется производительность процесса при различных параметрах установки, были приняты два параметра неизменными и проведены три

опыта с одним изменяемым параметром. В таблице 2 представлены результаты трёх опытов, в которых изменяемым параметром стала ёмкость конденсаторов.

Таблица 2. Параметры и массовая производительность процесса ЭЭД сплава ССу3 при изменяемом параметре емкости разрядных конденсаторов

Table 2. Parameters and mass productivity of the EED process of the SSu3 alloy with a variable capacitance parameter of discharge capacitors

Номер опыта	Ёмкость, мкФ	Напряжение, В	Частота, Гц	Масса полученного ПМ, г
1	25,5	200	25	7,7
2	45,5	200	25	16,1
3	65,5	200	25	24

Из данных, полученных в таблице 2, видно, что производительность процесса увеличивается с увеличением ёмкости разрядных конденсаторов, на основе данных построим график зависимости

производительности от величины ёмкости. На рисунке 2 представлен график зависимости массы полученного порошкового материала от ёмкости разрядных конденсаторов.

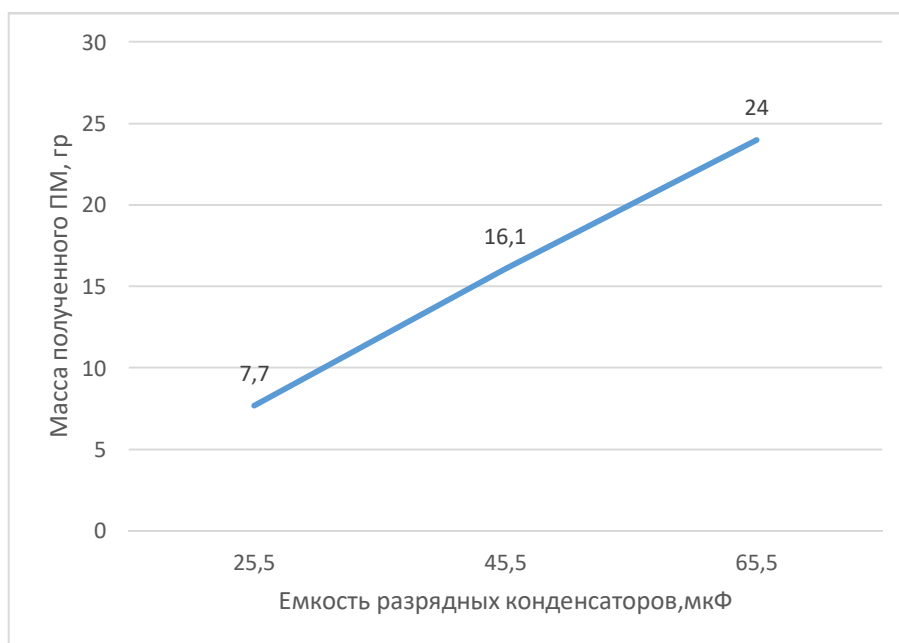


Рис. 2. График зависимости массы полученного порошкового материала от емкости разрядных конденсаторов

Fig. 2. Graph of the dependence of the mass of the obtained powder material on the capacity of the discharge capacitors

Следующим изменяемым параметром взяли частоту следования импульсов. Параметры процесса электроэрозии-

онного диспергирования сплава ССу3 и масса полученного порошкового материала представлены в таблице 3 [21–24].

Таблица 3. Параметры и массовая производительность процесса ЭЭД сплава ССу3 при изменяемом параметре частоты следования импульсов

Table 3. Parameters and mass productivity of the EED process of the SSu3 alloy with a variable parameter of the pulse repetition rate

Номер опыта	Емкость, мкФ	Напряжение, В	Частота, Гц	Масса полученного ПМ, г
1	65,5	200	25	24
2	65,5	200	50	46
3	65,5	200	75	52,1

Из данных, полученных в таблице 3, следует, что выход порошкового материала увеличивается с увеличением частоты следования импульсов между

электродами. На рисунке 3 представлен график зависимости массы полученного порошкового материала от частоты следования импульсов.

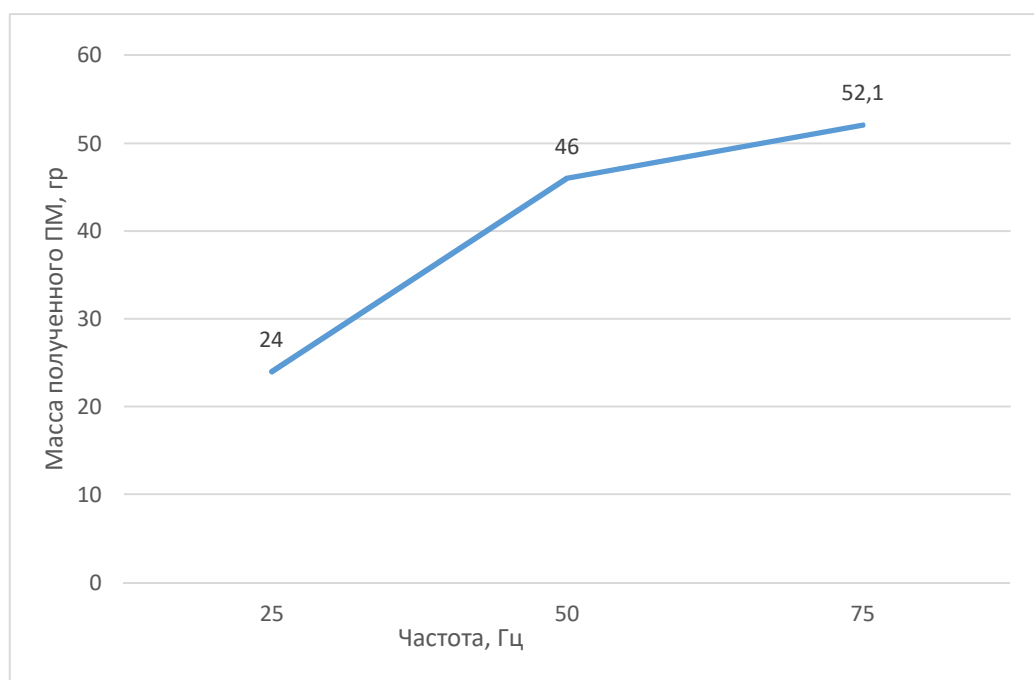


Рис. 3. График зависимости массы полученного порошкового материала от частоты следования импульсов

Fig. 3. Graph of the dependence of the mass of the obtained powder material on the pulse repetition rate

Для того чтобы выяснить зависимость выхода порошка от напряжения, произвели три опыта, в которых пара-

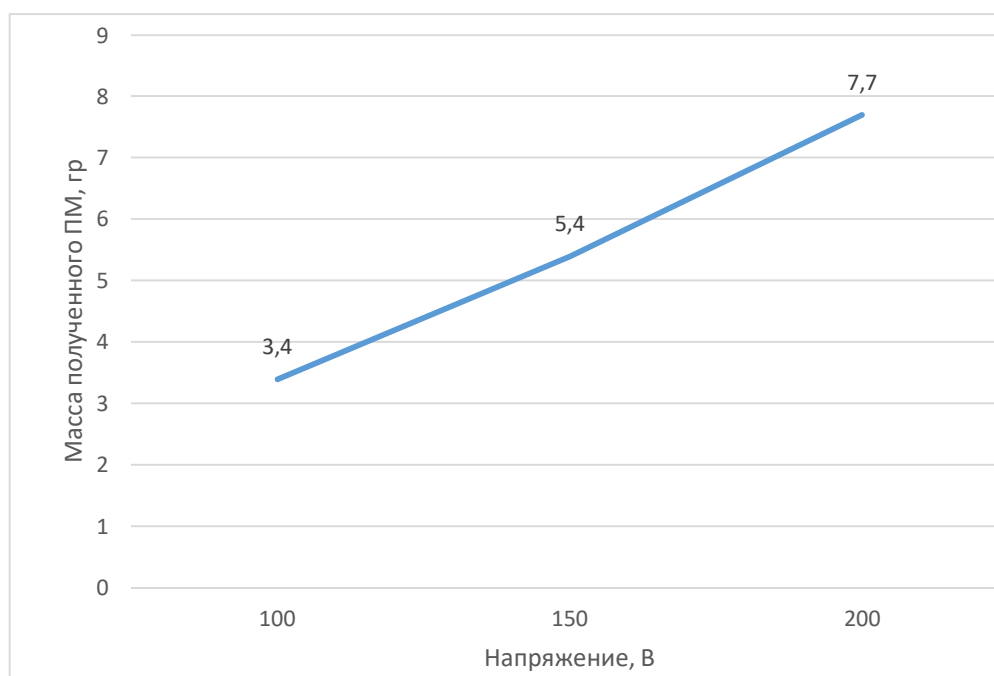
метр напряжения изменялся в интервале 100–200 В, на основе полученных данных составили таблицу 4.

Таблица 4. Параметры и массовая производительность процесса ЭЭД сплава SSu3 при изменяемом параметре напряжения**Table 4.** Parameters and mass productivity of the EED process of the SSu3 alloy with a variable voltage parameter

Номер опыта	Емкость, мкФ	Напряжение, В	Частота, Гц	Масса полученного ПМ, г
1	25,5	100	25	3,4
2	25,5	150	25	5,4
3	25,5	200	25	7,7

Из данных, полученных в таблице 4, построим график зависимости массы полученного порошкового материала

от напряжения на концах электродов (рис. 4).

**Рис. 4.** График зависимости массы полученного порошкового материала от напряжения на концах электродов**Fig. 4.** Graph of the dependence of the mass of the obtained powder material on the voltage at the ends of the electrodes

Материальный баланс любого технологического процесса или части его составляется на основании закона сохранения веса (массы) вещества:

$$\sum G_{\text{исх}} = \sum G_{\text{кон}}, \quad (1)$$

где $\sum G_{\text{исх}}$ – сумма весов (масс) исходных

продуктов процесса; $\sum G_{\text{кон}}$ – сумма весов (масс) конечных продуктов процесса.

В таблице 5 представлены основные характеристики процесса электроэрозийного диспергирования при различных режимах работы.

Таблица 5. Материальный баланс процесса ЭЭД сплава ССуЗ**Table 5.** Material balance of the EED process of the SSu3 alloy

Номер опыта	Приход			Расход		
	Наименование	<i>m</i> , г	%	Наименование	<i>m</i> , г	%
1	Электроды	19,1	8,1	Электроды	16,3	6,9
	Материал	216	91,9	Материал	212,2	90,2
				Порошок	3,4	1,6
				Потери	3,2	1,3
	Итого	235,1	100	Итого	235,1	100
2	Электроды	20,3	8,1	Электроды	19,1	7,6
	Материал	228,7	91,9	Материал	220	88,3
				Порошок	5,4	2,4
				Потери	4,5	1,7
	Итого	249	100	Итого	249	100
3	Электроды	20,4	7,6	Электроды	20,3	7,6
	Материал	246,6	92,4	Материал	236,7	88,7
				Порошок	7,7	2,9
				Потери	2,3	0,8
	Итого	267	100	Итого	267	100
4	Электроды	16,3	7,2	Электроды	12,1	5,3
	Материал	208,2	92,8	Материал	194	86,5
				Порошок	16,1	7,1
				Потери	2,3	1,1
	Итого	224,5	100	Итого	224,5	100
5	Электроды	24,2	10	Электроды	20,1	8,9
	Материал	201	90	Материал	178,4	79,3
				Порошок	24	10,6
				Потери	2,7	1,2
	Итого:	225,2	100	Итого	225,2	100
6	Электроды	20,1	9,3	Электроды	9,2	4,3
	Материал	194	90,7	Материал	152,9	71,4
				Порошок	46	21,5
				Потери	6	2,8
	Итого	214,1	100	Итого	214,1	100
7	Электроды	17,2	8,1	Электроды	11,1	5,2
	Материал	195	91,9	Материал	144,8	68,3
				Порошок	52,1	24,6
				Потери	4,2	1,9
	Итого	212,2	100	Итого	212,2	100

Первым этапом составления материального баланса происходит взвешивание электродов, материала, подвергающегося диспергированию, в данном исследовании это измельченные пластины кислотного аккумулятора, изготовленные из свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ. Следующим этапом является проведение самого эксперимента. И третий этап – взвешивание полученного порошкового материала, электродов и остатков разрушаемого материала.

Результаты и их обсуждение

При проведении исследования было установлено, что производительность шихты в виде порошка свинцово-сурьмянистого сплава выше, когда выше показатель изменяемого параметра. При изменении частоты следования импульсов максимальный выход порошка был получен при наивысшем параметре частоты 75 Гц, достоверность результатов подтверждается тремя исследованиями при параметрах 25; 50; 75 Гц и выходе порошка 24; 45; 51,2 соответственно. Также в ходе исследования была установлена зависимость выхода порошка в процессе электродиспергирования свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3 с таким параметром установки, как напряжение на электродах. При одинаковых значениях частоты и емкости отмечается, что чем выше показатель напряжения, тем выше производительность процесса, а соответственно и производство свинцово-сурьмянистого порошка. Максимальная

производительность достигается при напряжении 200 В. Достоверность результатов подтверждается тремя исследованиями при параметрах 100; 150; 200 В и выходе порошка 3,4; 5,4; 7,7 соответственно. Исследование производительности свинцово-сурьмянистого порошка при изменении параметра ёмкости разрядных конденсаторов показало прямую зависимость, самый большой выход порошка достигается на максимально допустимой на данной установке ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, достоверность результатов подтверждается тремя исследованиями при параметрах 25,5; 45,5; 65,5 мкФ и выходе порошка 7,7; 16,1; 24 соответственно. Однако следует заметить, что на максимальных параметрах установки, а именно напряжении 200 В, емкости 65,5 мкФ, частоте 75 Гц, процесс диспергирования идет нестабильно, он сопряжен с повышенным искрообразованием, контактным свариванием измельченных отходов свинцово-сурьмянистой пластины и требует постоянного фрикционно-направленного движения электродов.

В данной работе экспериментально установлено, что масса получаемого порошкового материала свинцово-сурьмянистого сплава из отходов пластины кислотного аккумулятора в процессе электроэрозионного диспергирования напрямую зависит от емкости разрядных конденсаторов. В ходе исследования выявлено, что сумма масс поступающих в

процесс электроэрозионного диспергирования составляющих оказывается равной сумме масс расходуемых составляющих, независимо от того, каким изменениям они подверглись в данном аппарате. Потери в опытах составляют не более 2,8% от общей массы материала в опыте, что позволяет рекомендовать данный метод получения порошкового материала свинцово-сурьмянистого сплава для промышленного применения.

Выводы

Подсчет материального баланса процесса электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистого спла-

ва ССuЗ в воде дистиллированной позволяет сделать вывод, что данный процесс отличается малыми потерями вещества и его можно рекомендовать к использованию в качестве способа получения шихты в виде свинцово-сурьмянистого порошка промышленным путем. Из исследования становится понятно, что изменение параметров работы установки электроэрозионного диспергирования напрямую влияет на производительность порошкового материала и производительность тем выше, чем выше значения параметров в варьируемом интервале исследований.

Список литературы

1. Анодное поведение свинцового сплава ССuЗ с кадмием в среде электролита NaCl / И. Н. Ганиев, М. С. Аминбекова, Б. Б. Эшов, У. Ш. Якубов, Н. М. Муллоева // Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22, № 1. С. 42–46.
2. Потенциодинамическое исследование сплава ССuЗ, легированного кальцием в среде электролита NaCl / О. Х. Ниёзов, И. Н. Ганиев, Н. М. Муллоева, С. У. Худойбердизода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2018. № 1 (23). С. 37–41.
3. Влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССuЗ / И. Н. Ганиев, О. Х. Ниёзов, А. Г. Сафаров, Н. М. Муллоева // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018, № 47 (73). С. 36–42.
4. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССuЗ с кальцием / О. Х. Ниёзов, И. Н. Ганиев, А. Г. Сафаров, Н. М. Муллоева, У. Ш. Якубов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. 2019. Т. 19, № 3. С. 33–43.
5. Патент 2449859 Российская Федерация, МПК В22F 9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпаов Р. А., Аниканов В. И.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.

6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Ageeva E. V, Horyakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // Russian Engineering Research. 2014. Vol. 34, No. 11. P. 694–696.
11. Пикалов С. В., Агеев Е. В., Агеева А. Е. Разработка и исследование высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава Р6М5 // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11. № 4. С. 53–67.
12. Агеева Е. В., Хардилов С. В., Агеева А. Е. Структура и свойства спеченных образцов из электроэрозионных хромсодержащих порошков, полученных в бутиловом спирте // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6 (39). С. 4–13.
13. 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.
14. 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.
15. 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.

16. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes / R. A. Latypov, G. R. Latypova, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // *Russian metallurgy (Metally)*. 2018. Vol. 2018. № 6. P. 573–575.

17. Патент Российская Федерация 2563609, МПК В22F 3/14, В22F 3/087, В22F 3/105. Способ получения заготовок из порошковой быстрорежущей стали / Агеев Е. В., Карпенко В. Ю., Гвоздев А. Е., Агеева Е. В. № 2014137211/02; заявл. 16.09.2014; опубл. 20.09.2015.

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

19. Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А. Метод получения наноструктурных порошков на основе системы WC-Co и устройство для его осуществления // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. 2010. № 5 (283). С. 39–42.

20. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Исследование формы и морфологии электроэрозионных медных порошков, полученных из отходов // *Вестник машиностроения*. 2014. № 8. С. 73–75.

Reference

1. Ganiev I. N., Aminbekova M. S., Eshov B. B., Yakubov U. S., Mulloeva N. M. Anodnoe povedenie svintsovogo splava SSu3 s kadmiem v srede elektrolita NaCl [Anodic behavior of a lead alloy SSu3 with cadmium in a NaCl electrolyte medium]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 42–46.

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

3. Ganiev I. N., Niezov O. H., Safarov A. G., Mulloeva N. M. Vliyanie strontsiya na teploemkost' i izmenenie termodinamicheskikh funktsii svintsovogo splava SSu3 [The influence of strontium on the heat capacity and the change in the thermodynamic functions of the lead alloy SSu3]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Izvestiya of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2018, no. 47 (73), pp. 36–42.

4. Niezov O. H., Ganiev I. N., Safarov A. G., Mulloeva N. M., Yakubov U. S. Temperaturaya zavisimost' teploemkosti i izmenenie termodinamicheskikh funktsii svintsovogo

splava SSu3 s kal'tsiem [Temperature dependence of heat capacity and change of thermodynamic functions of lead alloy SSu3 with calcium]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya = Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 33–43.

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

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

7. 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 = Proceedings of the Southwest State University*, 2013, no. 5 (50), pt. 1, pp. 116–125.

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

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

10. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrosark dispersion from waste. russian engineering research. *Russian Engineering Research*, 2014, vol. 34, no. 11, pp. 694–696.

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

12. Ageeva E. V., Khardikov S. V., Ageeva A. E. Struktura i svoistva spechennykh obraz-tsov iz elektroerozionnykh khromsoderzhashchikh poroshkov, poluchennykh v butilovom spirte [Structure and properties of sintered samples from the erosion of chromium-containing powders produced in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologi = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 4–13.

13. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdosplavnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledo-vanie [Obtaining hard-alloy products by cold isostatic pressing of electroerosive powders and their research]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2013, no. 5 (50), pp. 116–125.

14. Ageev E. V., Gadlov 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 voss-tanovlenii 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.

15. 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. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 4 (67), pp. 39–56.

16. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes [Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes]. *Russian metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018, no. 6, pp. 573–575.

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

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

19. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Metod polucheniya nanostrukturnykh poroshkov na osnove sistemy WC-Co i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [Method of obtaining nanostructured powders based on the WC-Co system and a device for its implementation]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii = Fundamental and applied problems of engineering and technology*, 2010, no. 5 (283), pp. 39–42.

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

Информация об авторах / Information about the Authors

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

Ekaterina V. Ageeva, 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

Кругляков Олег Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: o.kruglyakov@tmholding.ru

Oleg V. Kruglyakov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: o.kruglyakov@tmholding.ru

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

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-67-80>



Свойства композиционных электрохимических покрытий на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы

Е. В. Агеев¹ ✉, В. И. Серебровский², А. С. Переверзев¹

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 состава, структуры и свойств композиционных электрохимических покрытий на основе электроэрозионной свинцовой бронзы.

Методы. Для получения шихты применялась установка для измельчения металлических отходов, в качестве металлоотходов применялся лом свинцовой бронзы марки БрС30, рабочей средой диспергирования выступала вода дистиллированная ГОСТ 6709-72.

В соответствии с экспериментальной технологией образцы получали на установке L1 DIGIT путем добавления универсального сернокислого электролита меднения в суспензию полученных электроэрозионных частиц, предварительно проведя подготовку образцов.

С помощью оптического инвертированного микроскопа «OLYMPUS GX51», оснащенного системой автоматизированного анализа изображений «SIMAGIS Photolab», проводили металлографические исследования (микроструктура, пористость).

На высокотемпературном трибометре производства фирмы «CSM Instruments» определяли показатели износостойкости спеченных образцов и покрытий.

Испытания твердости образцов по поверхности и поперечному шлифу проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микроВиккерса.

Результаты. В ходе проведенных исследований свойств полученных покрытий было установлено, что добавление суспензии частиц свинцовой бронзы в сернокислый электролит меднения в концентрации 0,05 г/л приводит к увеличению твердости покрытий на 12%. Исследование микроструктуры поперечного шлифа образцов показало, что получены покрытия без видимых дефектов на границе «покрытие/подложка». Установлено, что имеет место увеличение износостойкости композиционного электролитического покрытия. Наличие свинцовых включений, выполняющих роль смазки, способствует снижению коэффициента трения на 10%.

Заключение. Исходя из представленных результатов исследований можно сделать вывод о том, что благодаря закалке паров металла в рабочей жидкости при диспергировании электроэрозионные частицы свинцовой бронзы способствуют увеличению износостойкости покрытий, наличие свинцовых включений ведет к снижению коэффициента трения, что позволяет рекомендовать разработанную технологию при восстановлении и упрочнении подшипников скольжения, работающих в условиях граничного трения.

Ключевые слова: свинцовая бронза; электроэрозионное диспергирование; композиционное электрохимическое покрытие.

© Агеев Е. В., Серебровский В. И., Переверзев А. С., 2022

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

Для цитирования: Агеев Е. В., Серебровский В. И., Переверзев А. С. Свойства композиционных электрохимических покрытий на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 67–80. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-67-80>

Поступила в редакцию 24.03.2022

Подписана в печать 27.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Properties of Composite Electrochemical Coatings Based on Edm Lead Bronze Charge

Evgeny V. Ageev¹, Vladimir I. Serebrovskii², Anton S. Pereverzev¹ ✉

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 of research. Study of the composition, structure and properties of composite electrochemical coatings based on electroerosive lead bronze.

Methods. To obtain the charge, an installation for grinding metal waste was used, scrap lead bronze of the BrS30 brand was used as metal waste, distilled water GOST 6709-72 acted as the working medium for dispersion.

In accordance with the experimental technology, samples were obtained at the L1 DIGIT installation by adding a universal copper sulphate electrolyte to a suspension of the obtained electroerosive particles, having previously prepared the samples.

Metallographic studies (microstructure, porosity) were carried out using the OLYMPUS GX51 optical inverted microscope equipped with the SIMAGIS Photolab automated image analysis system.

The wear resistance of sintered samples and coatings was determined on a high-temperature tribometer manufactured by CSM Instruments.

The hardness tests of the samples on the surface and the transverse section were carried out using the DM-8 automatic microhardness analysis system using the micro-Vickers method.

Results. In the course of studies of the properties of the coatings obtained, it was found that the addition of a suspension of lead bronze particles to a copper sulphate electrolyte at a concentration of 0.05 g / l leads to an increase in the hardness of the coatings by 12%. The study of the microstructure of the transverse section of the samples showed that coatings were obtained without visible defects at the "coating/substrate" boundary. It is established that there is an increase in the wear resistance of the composite electrolytic coating. The presence of lead inclusions acting as a lubricant helps to reduce the coefficient of friction by 10%.

Conclusion. Based on the presented research results, it can be concluded that due to the hardening of metal vapors in the working fluid during dispersion, electroerosive particles of lead bronze contribute to an increase in the wear resistance of coatings, the presence of lead inclusions leads to a decrease in the coefficient of friction, which allows us to recommend the developed technology for the restoration and hardening of sliding bearings operating under boundary friction conditions.

Keywords: *lead bronze, electroerosion dispersion, composite electrochemical coating.*

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., Serebrovskii V. I., Pereverzev A. S. Properties of Composite Electrochemical Coatings Based on Edm Lead Bronze Charge. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 67–80. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-67-80>

Received 24.03.2022

Accepted 27.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Ограниченность применения свинцовой бронзы БрС30 при производстве подшипников скольжения объясняется довольно низкими физико-механическими свойствами сплава. Наличие свинцовых включений в структуре сплава (27–31%) снижает его твердость. Этот факт обуславливает применение БрС30 только при производстве биметаллических конструкций подшипников скольжения с более твердой стальной подложкой [1–3].

Однако бронза марки БрС30 обладает низким коэффициентом трения в паре со сталью (0,165), что обуславливает её применение в высоконагруженных ответственных подшипниках, работающих в условиях значительных знакопеременных нагрузок. Данный сплав обладает высокой коррозионной износостойкостью, высоким сопротивлением заеданию.

Производство биметаллических подшипников основывается на технологических процессах литья, что влечет за собой повышенные ресурсозатраты и, как следствие, удорожание стоимости конечных изделий. В этой связи наиболее

перспективным является использование прогрессивных технологических процессов восстановления и упрочнения изношенных подшипников скольжения с целью снижения затрат на производство и продление срока их службы.

Одним из наиболее перспективных способов восстановления изношенных поверхностей подшипников скольжения является нанесение композиционных электрохимических покрытий на основе электроэрозионной шихты [5–9]. Однако состав, структура и свойства электрохимических покрытий, полученных на основе свинцовой бронзы, практически не изучены.

Целью настоящей работы являлось изучение свойств композиционных электрохимических покрытий на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы.

Материалы и методы

Для получения экспериментальной шихты применялась установка (рис. 1) для измельчения металлических отходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы [10–16], в качестве металлоотходов применялся лом свинцовой бронзы марки

БрС30 в виде стружки (ГОСТ 493-79) (рис. 2), рабочей средой диспергирования выступала вода дистиллированная

ГОСТ 6709-72 (кислородсодержащая среда).



Рис. 1. Внешний вид оборудования для переработки металлоотходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы

Fig. 1. Appearance of the plant for the production of nanodisperse powders from conductive materials



Рис. 2. Отходы свинцовой бронзы марки БрС30 в виде стружки

Fig. 2. Waste lead bronze grade BrS30 in the form of shavings

В соответствии с промышленной технологией образцы получали на установке L1 DIGIT из универсального сернокислого электролита меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200–250 г/л, H_2SO_4 35–70 г/л, NaCl 0,01 г/л, лимонная кислота 0,01 г/л), предварительно проводя подготовку в растворах одновременного обезжиривания и травления (NaOH 10–30 г/л, Na_3PO_4 40–50 г/л, KI 40–50 г/л, Na_2SiO_3 4–6 г/л), химической активации (H_2SO_4 50–100 г/л, лимонная кислота 0,05 г/л).

В соответствии с экспериментальной технологией образцы получали на установке L1 DIGIT путем добавления универсального сернокислого электролита меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200–250 г/л, H_2SO_4 35–70 г/л, NaCl 0,01 г/л, лимонная кислота 0,01 г/л) в суспензию полученных электроэрозионных частиц, предварительно проводя подготовку образцов.

Блок-схема приготовления электролита-суспензии представлена на рисунке 3. Подготовка необходимых материа-

лов к нанесению покрытий осуществлялась согласно блок-схеме, представленной на рисунке 4.

С помощью оптического инвертированного микроскопа "OLYMPUS GX51", оснащенного системой автоматизированного анализа изображений "SIMAGIS Photolab", проводили металлографические исследования (микроструктура).

На высокотемпературном трибометре производства фирмы "CSM Instruments" определяли показатели износостойкости спеченных образцов и покрытий.

Испытания твердости образцов по поверхности и поперечному шлифу проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микроВиккерса при нагрузке на индентор 100 г по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников». Время нагружения индентора составило 15 с.

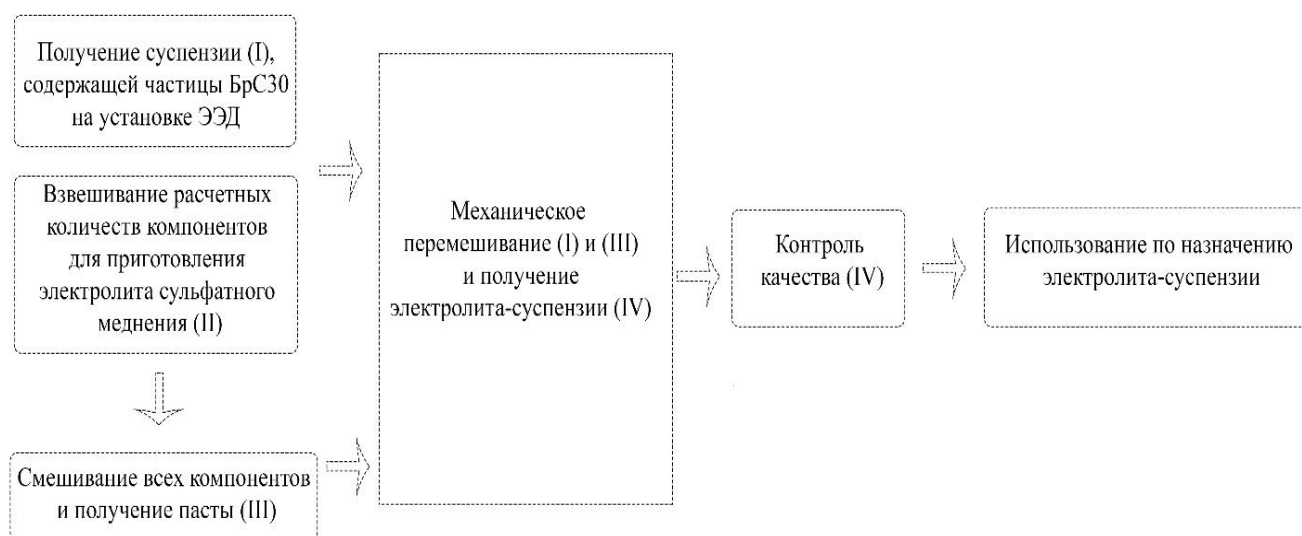


Рис. 3. Блок-схема приготовления электролита-суспензии

Fig. 3. Block diagram of the preparation of electrolyte-suspension



Рис. 4. Отходы свинцовой бронзы марки БрС30 в виде стружки

Fig. 4. Flowchart of the Composite Electrolytic Coating Process

Принцип получения композиционного электрохимического покрытия (КЭП) заключается в том, что совместно с металлами из электролита-суспензии на поверхность осаждаются дисперсные частицы [17–21].

В качестве подложки для нанесения покрытия использовали пятаки из стали марки 30 ХГСА.

На этапе подготовки материалов стальные пятаки подвергались механической обработке – шлифовке и полировке. Шлифование проводили с целью

избавления от различных дефектов поверхностного слоя детали (забоины, царапины). Полирование – с целью удаления мельчайших неровностей и получения блестящей (зеркальной) поверхности.

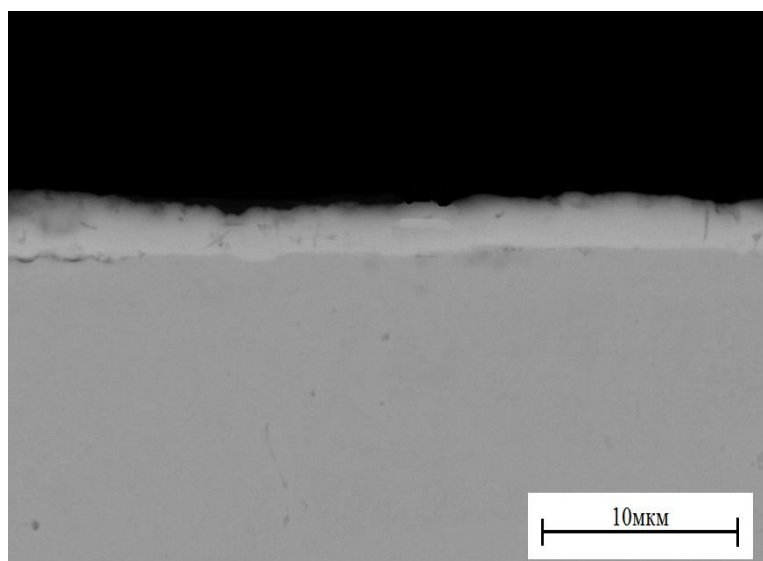
Осаждение покрытий проводили на гальванической установке L1 DIGIT при следующих параметрах:

- материал анода – анодная медь марки АМФ;
- соотношение площадей анод-катод 1:1;
- материал ванны – химстекло;

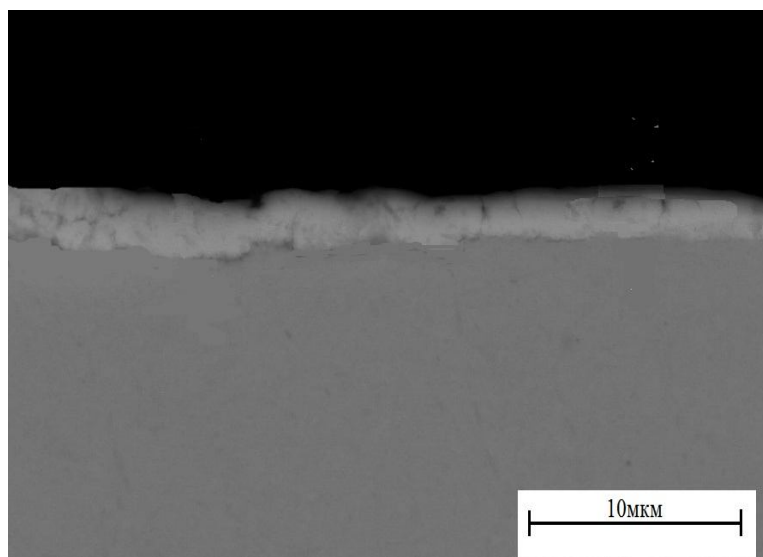
- рабочая температура 18–25°C;
- напряжение 2–5 В;
- диапазон плотности тока 5–10 А/дм²;
- скорость осаждения – от 1 мкм 1 мин (при 5 А/дм²);
- перемешивание обязательно.

Результаты и их обсуждение

Методом растровой электронной микроскопии было проведено исследование микроструктуры образцов (по поперечному шлифу). Микроструктура полученных покрытий представлена на рисунке 5.



а)



б)

Рис. 5. Микроструктура полученных электролитических покрытий на медной основе:
а – из универсального электролита меднения; б – из электролита-суспензии

Fig. 5. The microstructure of the obtained copper-based electrolytic coatings:
а – from a universal copper-plating electrolyte; в – from a suspension electrolyte

Обобщенные результаты исследования износостойкости экспериментальных образцов представлены в таблице 1.

Обобщенные результаты исследования микротвердости экспериментальных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 1. Трибологические характеристики гальванических покрытий

Table 1. Tribological characteristics of electroplated coatings

Образец	Коэффициент трения, μ	Интенсивность изнашивания	
		статистического партнера (шарик Al_2O_3 Ø6 мм), $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	образца, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
Образец из универсального электролита меднения	0,668	3,107	50,94
Образец из электролита-суспензии	0,585	1,753	37,90

Таблица 2. Микротвердость образцов

Table 2. Sample microhardness

Твердость по Виккерсу	Образец из универсального электролита меднения	Образец из электролита-суспензии
1	17,1	20,5
2	18,9	21,5
3	19,5	21,1
4	21,7	21,0
5	20,3	21,6
6	19,2	25,7
7	20,1	24,4
8	21,3	24,3
9	19,7	23,0
10	22,2	24,9
Среднее значение (единицы измерения) HV	20,0	22,8
МПа	200	228
ГПа	0,200	0,228

В ходе проведенных исследований свойств полученных покрытий было установлено, что добавление суспензии частиц свинцовой бронзы в сернокислый электролит меднения в концентрации 0,05 г/л приводит к увеличению твердости покрытий на 12% (0,200 ГПа и 0,228 ГПа соответственно). Исследование микроструктуры поперечного шлифа образцов показало, что получены покрытия без видимых дефектов на границе «покрытие/подложка». Установлено, что имеет место увеличение износостойкости композиционного электролитического покрытия. Наличие свинцовых включений, выполняющих роль

смазки, способствует снижению коэффициента трения на 10%.

Выводы

Исходя из представленных результатов исследований можно сделать вывод о том, что благодаря закалке паров металла в рабочей жидкости при диспергировании электроэрозионные частицы свинцовой бронзы способствуют увеличению износостойкости покрытий, наличие свинцовых включений ведет к снижению коэффициента трения, что позволяет рекомендовать разработанную технологию при восстановлении и упрочнении подшипников скольжения, работающих в условиях граничного трения.

Список литературы

1. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Инновационное машиностроение, 2016. 359 с.
2. Петриченко В. К. Антифрикционные материалы и подшипники скольжения: справочник. М.: Машгиз, 1954. 383 с.
3. Шестопалова Л. П. Конструкционные и защитно-отделочные материалы транспортных средств. М.: МАДИ, 2019. 216 с.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. 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.

8. Повышение качественных показателей и электроэрозионного диспергирования металлов с учетом взаимного влияния характеристик источника питания и технологического аппарата / А. К. Шидловский [и др.] // Совершенствование электрооборудования и средств автоматизации технологических процессов промышленных предприятий. Комсомольск-на-Амуре: КНАПИ, 1986. С. 98–99.

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

10. Патент 2449859 Рос. Федерация, МПК В22 F9/14. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes / R. A. Latypov, G. R. Latypova, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // Russian metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018, no. 6. P. 573–575.

15. 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.

16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Исследование алюминиевого порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, Е. П. Новиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 4. С. 19–22.
20. X-ray analysis of the powder of micro- and nanometer fractions, obtained from wastes of alloy T15K6 in aqueous medium / E. V. Ageeva, E. V. Ageev, S. V. Pikalov, E. A. Vorobiev, A. N. Novikov // Журнал нано- и электронной физики. 2015. Т. 7, № 4. С. 04058.
21. Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеев Е. В. Исследование формы и морфологии электроэрозионных медных порошков, полученных из отходов // Вестник машиностроения. 2014. № 8. С. 73–75.

References

1. Osintsev O. E., Fedorov V. N. Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki [Copper and copper alloys]. 2th ed., reprint. and additional. Moscow, Innovatsionnoe mashinostroenie Publ., 2016. 359 p.
2. Petrichenko V. K. Antifriktsionnye materialy i podshipniki skol'zheniya [Antifriction materials and sliding bearings]. Moscow, Mashgiz Publ., 1954. 383 p.
3. Shestopalova L. P. Konstruktsionnye i zashchitno-otdelochnye materialy transportnykh sredstv [Structural and protective and finishing materials of vehicles]. Moscow, MADI Publ., 2019. 216 p.
4. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava [Investigation of the chemical composition of powders obtained by electroerosive dispersion of a hard alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2011, no. 5 (38), pt. 1, pp. 138a–144.

5. 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 = Proceedings of the Southwest State University*, 2013, no. 5 (50), pp. 116–125.

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

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

8. Shidlovsky A. K., eds. Povyshenie kachestvennykh pokazatelei 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* [Improvement of electrical equipment and automation of technological processes of industrial enterprises]. Komso-molsk-on-Amur, KnAPI Publ., 1986, pp. 98–99.

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

10. Ageev E. V. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovod-yashchikh materialov [Installation for the production of nanodisperse powders from conduc-tive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2012.

11. 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. Goryach-kina" = Bulletin of the Federal State Educational Institution of Higher Professional Education*

"Moscow State Agroengineering University named after V. P. Goryachkin", 2011, no. 1 (46), pp. 78–80.

12. 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.

13. 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.

14. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes. *Russian metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018, no. 6, pp. 573–575.

15. 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 vostanovlenii 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.

16. 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.

17. 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 the powder obtained from aluminum waste by the method of electroerosive dispersion]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2015, no. 4 (17), pp. 13–17.

18. 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.

19. Latypov R. A., Ageev E. V., Ageeva E. V., Novikov E. P. Issledovanie alyuminievogo poroshka, poluchennogo metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya v distillirovannoi vode [Investigation of aluminum powder obtained by the method of electroerosive dispersion in distilled water]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik = All materials. Encyclopedic reference*, 2016, no. 4, pp. 19–22.

20. Ageeva E. V., Ageev E. V., Pikalov S. V., Vorobiev E. A., Novikov A. N. X-ray analysis of the powder of micro- and nanometer fractions, obtained from wastes of alloy T15K6 in aqueous medium. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04058.

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

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: ageeva-ev@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8457-6565

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

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

Переверзев Антон Сергеевич, кандидат технических наук, инженер НОЦ «Порошковая металлургия и функциональные покрытия», Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: chaser-93@yandex.ru

Anton S. Pereverzev, Cand. of Sci. (Engineering), Engineer REC "Powder Metallurgy and Functional Coatings", Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: chaser-93@yandex.ru

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-81-95>

Влияние операции спекания на свойства дисперсно-упрочненных сплавов на основе железа

М. С. Егоров¹ ✉, Р. В. Егорова¹

¹ Донской государственный технический университет
пл. Гагарина 1, г. Ростов-на-Дону 344000, Российская Федерация

✉ e-mail: aquavdonsk@mail.ru

Резюме

Цель. Определение зависимости параметров предварительного спекания на формирование структуры и свойств высокоплотных дисперсно-упрочненных легированных сплавов для дальнейшего эффективного использования термической обработки с целью повышения их механических и эксплуатационных свойств.

Рассмотрены технологические особенности при формировании качественного межчастичного сращивания дисперсно-упрочненных материалов. Качественное сращивание в первую очередь определяется механическими свойствами сплавов, которые показывают степень его завершенности при спекании, в зависимости от плотности материалов, температуры спекания и процентного содержания углерода, который вводится в шихту сплава.

Для решения поставленной цели потребовалось установить закономерности формирования свойств и создания качественных связей между частицами дисперсно-упрочненных сплавов при введении в шихту углерода.

Методы. В настоящей работе приводится подробное описание термической обработки сплавов, рассматривается изменение структурных особенностей по сравнению с компактными материалами. Спекание проводили в среде диссоциированного аммиака при различных температурах. Полученные образцы подвергались механическим испытаниям.

Результаты. Экспериментальным путем установлено следующее: определены прочностные и пластические характеристики спеченных сплавов от плотности образцов, а также от вводимого в шихту углерода. По данным настоящей работы следует, что спекание в течение 30 минут для чистых железных сплавов является минимальным временем, при котором происходит гомогенизация углерода в металлической матрице. Температура спекания в 1100°C для таких материалов является абсолютно обоснованной и повышение температуры спекания не будет иметь значения для ускорения процесса спекания.

Выводы. В работе показаны прочностные свойства рассматриваемых сплавов в зависимости от процентного содержания углерода в исходной шихте. Для сплава ПЛ-Н4Д2М оптимальной температурой спекания является 1200°C, что на 100°C превышает температуру спекания для железных сплавов.

Ключевые слова: спекание; углерод; сплавы; пределы прочности; предел текучести; относительное удлинение; микроструктура поверхности; фактография поверхности разрушения.

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

Для цитирования: Егоров М. С., Егорова Р. В. Влияние операции спекания на свойства дисперсно-упрочненных сплавов на основе железа // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 81–95. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-81-95>

Поступила в редакцию 24.03.2022

Подписана в печать 27.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Influence of the Sintering Operation on the Structure and Properties of Dispersion-Hardened Iron-Based Alloys

Maxim S. Egorov¹✉, Rimma V. Egorova¹

¹ Don State Technical University
pl. Gagarina 1, Rostov-on-Don 344000, Russian Federation

✉ e-mail: aquavdonsk@mail.ru

Abstract

Purpose of research. To determine the dependence of the pre-sintering parameters on the formation of the structure and properties of high-density dispersed-hardened alloy alloys for further efficient use of heat treatment in order to improve their mechanical and operational properties.

Technological features in the formation of high-quality interparticle fusion of dispersed-hardened materials are considered. Qualitative splicing is primarily determined by the mechanical properties of the alloys, which show the degree of its completeness during sintering. Depending on the density of the materials, the sintering temperature and the percentage of carbon that is introduced into the alloy charge.

To achieve this goal, it was necessary to establish the regularities of the formation of properties and the creation of qualitative bonds between the particles of dispersed-hardened alloys when carbon was introduced into the charge.

Methods. This paper provides a detailed description of the heat treatment of alloys and examines the change in structural features compared to compact materials. The test was carried out in a medium of dissociated ammonia at various temperatures. The obtained samples were subjected to mechanical tests.

Results. The following has been experimentally established – The strength and plastic characteristics of sintered alloys are determined from the density of the samples, as well as from the carbon introduced into the charge. According to the data of this work, it follows that sintering for 30 minutes for pure iron alloys is the minimum time at which carbon homogenization occurs in the metal matrix. The sintering temperature of 1100°C for such materials is absolutely reasonable and an increase in the sintering temperature will not matter to accelerate the sintering process.

Conclusions. The paper shows the strength properties of the alloys under consideration, depending on the percentage of carbon content in the initial charge. For the PL-N4D2M alloy, the optimal sintering temperature is 1200°C, which is 100°C higher than the sintering temperature for iron alloys.

Keywords: sintering; carbon; alloys; strength limits; yield strength; relative extension; surface microstructure; fracture surface factography.

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

For citation: Egorov M. S., Egorova R. V. Influence of the Sintering Operation on the Structure and Properties of Dispersion-Hardened Iron-Based Alloys. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 81–95. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-81-95>

Received 24.03.2022

Accepted 27.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Спекание играет определяющую роль в процессе формирования комплекса физико-механических свойств сложнолегированных порошковых сталей. В металлических порошковых материалах в процессе их спекания формируется структура, значительно отличающаяся от структуры литых и кованных материалов. Прежде всего спечённые прессы – это пористые изделия, в которых количество пор может изменяться от 0,5–2 до 80–90%. Таким образом, для порошковых материалов и сплавов пористость выступает в качестве структурной составляющей. Формой пор, их величиной, морфологией и объемным содержанием определяются физико-химические, механические и другие свойства изделий, а также область их применения. При спекании особую роль играет в составе шихты наличие углерода, который добавляется различными способами. Процентное содержание углерода выбирается от требуемых свойств, которыми должны обладать изделия после операции спекания. В нашем случае количе-

ство углерода бралось в процентном соотношении от общего объема материала и составляло 0,5 и 0,8% соответственно [1–5].

Спекание является достаточно важной операцией в порошковой металлургии и от выбора ее технологических режимов зависит качество получаемых изделий.

Целесообразно рассматривать процесс спекания состоящим из двух последовательных этапов: образования и роста межчастичных контактов (начальная, ранняя стадия процесса) и повышения плотности спекаемого тела вследствие уменьшения числа и объема пор (промежуточная и поздняя стадии). В реальных условиях оба процесса нельзя полностью разделить, они переплетаются и в значительной мере протекают параллельно [6–10].

Частицы, которые проходят стадию спекания радиусом r_0 , обнаруживают тенденцию к образованию общей сферы радиусом $r_f = r_0 \cdot \sqrt[3]{2}$ путем уменьшения их суммарной поверхности на промежуточных стадиях.

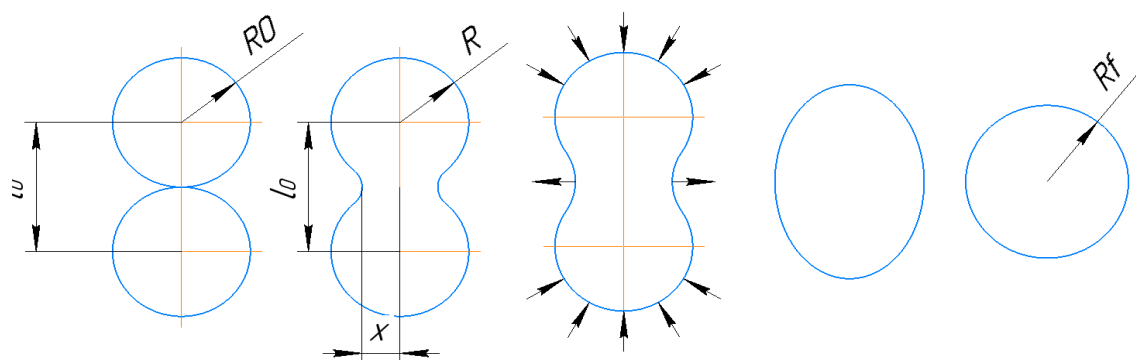


Рис. 1. Основные этапы спекания частиц сплава

Fig. 1. The main stages of sintering of alloy particles

Формирование качественного сращивания между частицами приводит к образованию дополнительного объема материала в виде вытянутой области, что происходит под действием капиллярных сил Лапласа, которые определяются по формуле

$$p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right), \quad (1)$$

где γ – поверхностное натяжение или свободная поверхностная энергия; a_1 , a_2 – максимальный и минимальный радиусы кривизны поверхности. Для выпуклой (положительной кривизны) поверхности сферы или для внутреннего давления сферической поры величина p принимает вид

$$p = 2\gamma/r. \quad (2)$$

Спеченная область полученной шейки, которая имеет отрицательный радиус кривизны, определяется по формуле

$$p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (3)$$

Поскольку процесс гомогенизации не успевает полностью произойти во время спекания сталей, полученных из шихты компонентов, это должно повлечь за собой образование неоднородной структуры. Наличие такой структуры наряду с пористостью в целом делает систему неравновесной, что должно оказывать специфическое влияние на характер процессов, протекающих при нагреве и охлаждении порошковых ста-

лей. Определяющими технологическими параметрами спекания прессовок являются температурный режим, продолжительность спекания, параметры предварительной обработки частиц материала давлением и др. Кроме них, необходимо учитывать определенные особенности, присущие процессам спекания однокомпонентных и многокомпонентных материалов [11–15].

При спекании однокомпонентных материалов диффузионные процессы в большинстве случаев способствуют уплотнению тел, а в многокомпонентных системах может возникнуть торможение процесса уплотнения и даже расширение спекаемого объема вследствие неравномерности диффузии. Снижение свободной энергии многокомпонентной системы при спекании может происходить не только в результате уменьшения поверхности и числа пор, рекристаллизации и сокращения плотности дефектов кристаллического строения, но и вследствие образования сплавов. При этом использование низкоокисленных и мелкодисперсных частиц сплавов, высокая температура спекания перед прессованием и максимально возможное уплотнение прессовок давлением способствует процессу сплавообразования [16–18].

Анализируя факторы, влияющие на процесс спекания и, соответственно, на качество получаемых материалов и изделий из них, нельзя не учитывать такой важный параметр, как фактор времени.

Строение порошковых сталей оказывает влияние не только на температуру, но и на кинетику аустенизации. В условиях скоростного нагрева не только снижается температура начала превращения, но и уменьшается инкубационный период, увеличиваются температурные и временные интервалы превращения. С увеличением пористости, содержания неметаллических включений, повышением дефектности частиц порошка указанные особенности процесса аустенизации усиливаются.

Таблице. Химический состав сплавов

Table. Chemical composition of alloys

Марка сплава	Массовое содержание компонентов, %									
	Mo	Ni	C	O	H	Cu	Si	Mn	P	S
ПЖРВ 2.200.26	–	–	0,09	0,14	–	–	0,014	0,087	0,012	0,005
ПЛ-Н4Д2М	0,45– 0,55	3,5– 4,5	0,02	0,2	–	1,3– 1,7	–	ч	0,02	0,02

Химический состав сплавов выбирали исходя из состава легирующих элементов и оценки влияния этих элементов на пластические и прочностные характеристики. В этой связи в работе с целью изучения влияния строения частиц и их химического состава на пластические и прочностные характеристики: были рассмотрены два вида сплава, которые

Чтобы получить качественное межчастичное сращивание, которое характеризует высокие механические свойства, необходимо добиться полного растворения углерода в шихте сплава.

Материалы и методы

В настоящей работе были применены современные порошковые смеси марок ПЖРВ 2.200.28, ПЛ-Н4Д2М производства ПАО Северсталь (г. Череповец). Данные о химическом составе приведены в таблице.

наиболее часто используются при производстве конструкционных изделий. На рисунке 2 показаны внешние развернутые поверхности частиц, которые обеспечивают высокую связуемость и высокую межчастичную связь в процессе спекания, однако отличающиеся химическим составом, способом получения (распыление, восстановление) и внутренним строением частиц [9–12].

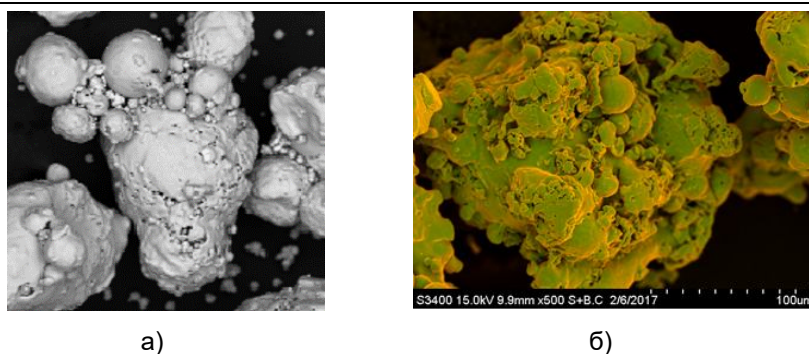


Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ частиц сплава: а – ПЛ-Н4Д2М; б – ПЖРВ 2.200.26

Fig. 2. X-ray diffraction analysis of alloy particles: a – PL-N4D2M; b - PZHRV 2.200.26

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим зависимости механических свойств сплава марки ПЛ-Н4Д2М от плотности изготовленных образцов и количества вводимого в шихту углерода.

Спекание проводили при температуре 1200°C в течение 30 минут. В шихту добавляли соответственно 0,5 и 0,8% углерода.

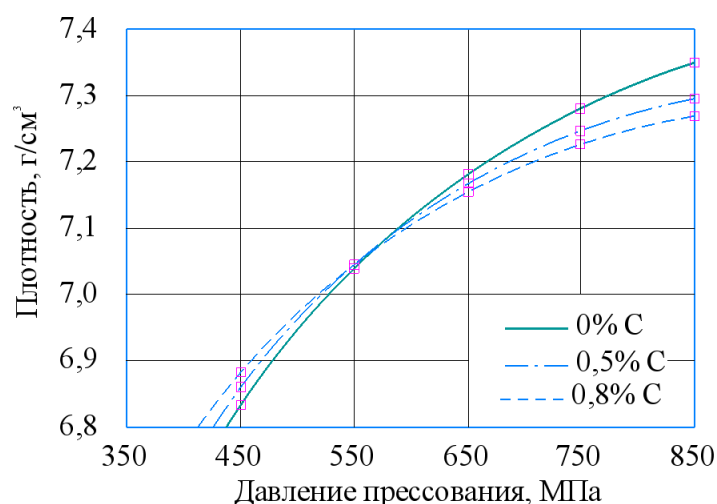


Рис. 3. Уплотняемость шихты сплава ПЛ-Н4Д2М в зависимости от давления прессования и количества вводимого углерода

Fig. 3. Compaction of the PL-N4D2M alloy charge depending on the pressing pressure and the amount of carbon introduced

Образцы для растяжения были выполнены с различной плотностью (от 6,7 до 7,6 г/см³), с различным содержанием углерода и спекались в среде диссоции-

рованного аммиака в течение 30 минут при температуре 1200°C.

Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 4.

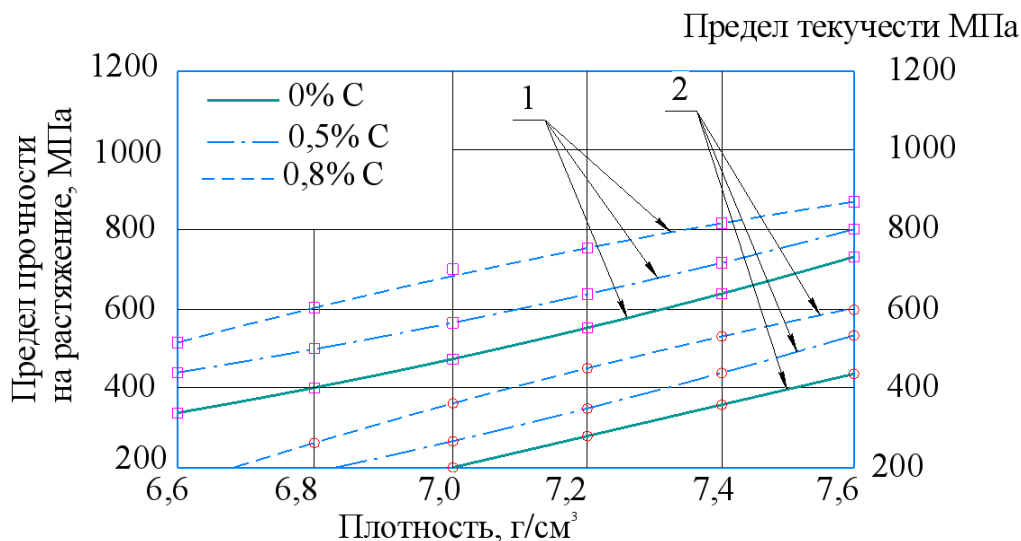


Рис. 4. Зависимости предела прочности на растяжение (прямые 1) и предела текучести (прямые 2) от плотности образцов при спекании при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 30 минут сплава ПЛ-Н4Д2М

Fig. 4. Dependences of the tensile strength (straight lines 1) and yield strength (straight lines 2) on the density of the samples during sintering at $T = 1200^\circ\text{C}$ for 30 minutes of the PL-N4D2M alloy

Результаты проведенного эксперимента показывают, что предел прочности рассматриваемого чистого сплава ПЛ-Н4Д2М показывает при плотности $7,6 \text{ г/см}^3$ значение 750 МПа , а при добав-

лении углерода в количестве $0,8\%$ значение возрастает до 900 МПа .

Далее рассмотрим зависимость твердости для сплава ПЛ-Н4Д2М от плотности образцов и содержания углерода (рис. 5).

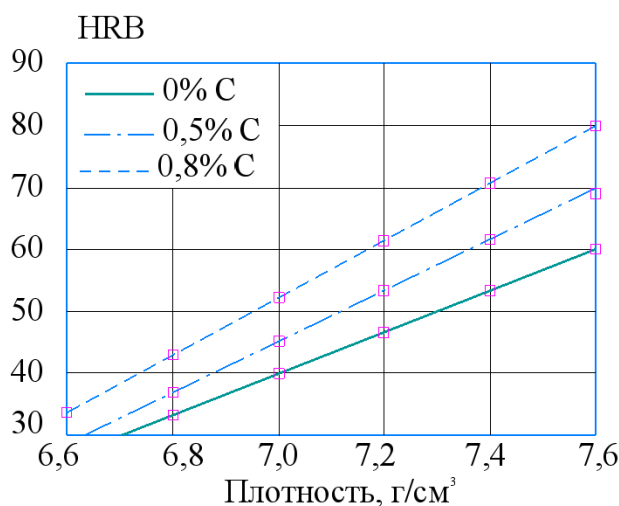


Рис. 5. Зависимость твердости HV10 (прямые 1) и твердости HRC (прямые 2) от плотности образцов при спекании при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 30 минут сплава ПЛ-Н4Д2М

Fig. 5. Dependence of hardness HV10 (straight lines 1) and hardness HRC (straight lines 2) on the density of samples during sintering at $T = 1200^\circ\text{C}$ for 30 minutes of alloy PL-N4D2M

Рассмотрим изменение относительного удлинения образцов при разрыве в

зависимости от их плотности и количества в шихте углерода (рис. 6).

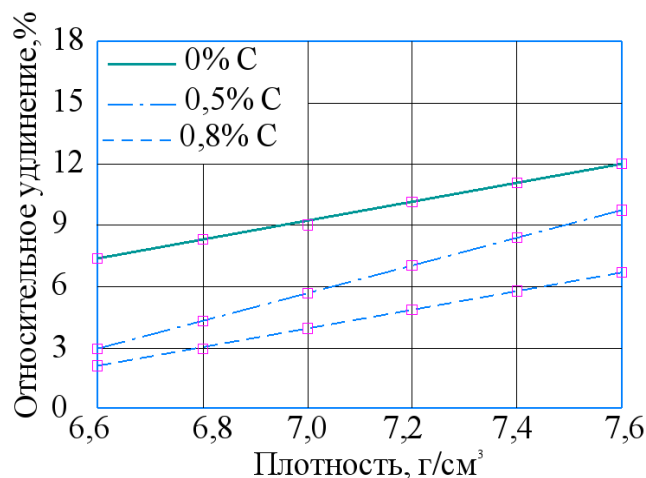


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения при растяжении от плотности образцов при спекании при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 30 минут сплава ПЛ-Н4Д2М

Fig. 6. Dependence of the relative elongation in tension on the density of the samples during sintering at $T = 1200^\circ\text{C}$ for 30 minutes of the alloy PL-N4D2M

Результаты, представленные на рисунке 6, показывают, что данный сплав обладает лучшими пластическими характеристиками при растяжении по

сравнению со сплавами шведской фирмы Хеганес [14; 20].

Далее рассмотрим зависимость усадки образцов от плотности и количества вводимого в шихту углерода (рис. 7).

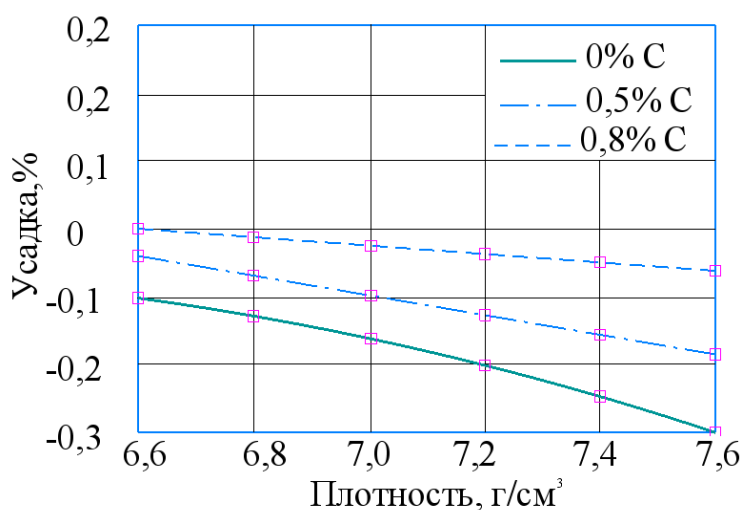


Рис. 7. Зависимость усадки от плотности образцов при спекании при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 30 минут сплава ПЛ-Н4Д2М

Fig. 7. Dependence of shrinkage on the density of samples during sintering at $T = 1200^\circ\text{C}$ for 30 minutes of the alloy PL-N4D2M

Далее рассмотрим зависимости механических свойств сплава марки ПЖРВ 2.200.26 от плотности изготовленных образцов и количества вводимого в

шихту углерода. Спекание проводили при температуре 1100°C в течение 30 минут. В шихту добавляли соответственно 0,5 и 0,8% углерода.

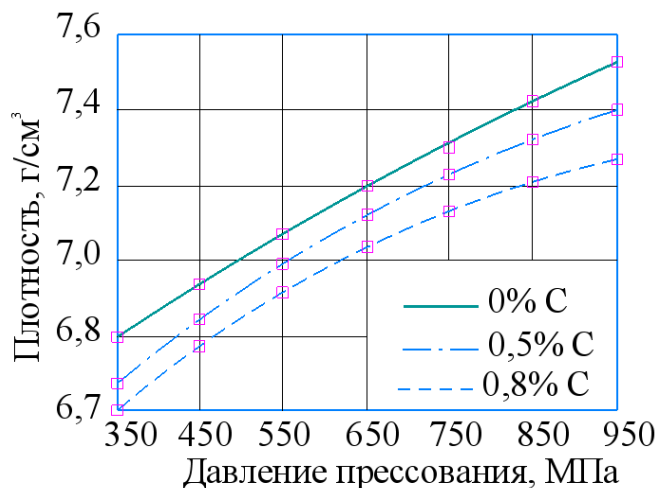


Рис. 8. Уплотняемость шихты сплава ПЖРВ 2.200.26 в зависимости от давления прессования и количества вводимого углерода

Fig. 8. Compaction of the charge of the PZhrV 2.200.26 alloy depending on the pressing pressure and the amount of carbon introduced

Образцы для растяжения были выполнены с различной плотностью (от 6,7 до $7,6 \text{ г/см}^3$), с различным содержанием углерода и спекались в среде диссоции-

рованного аммиака в течение 30 минут при температуре $T = 1100^{\circ}\text{C}$. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 9.

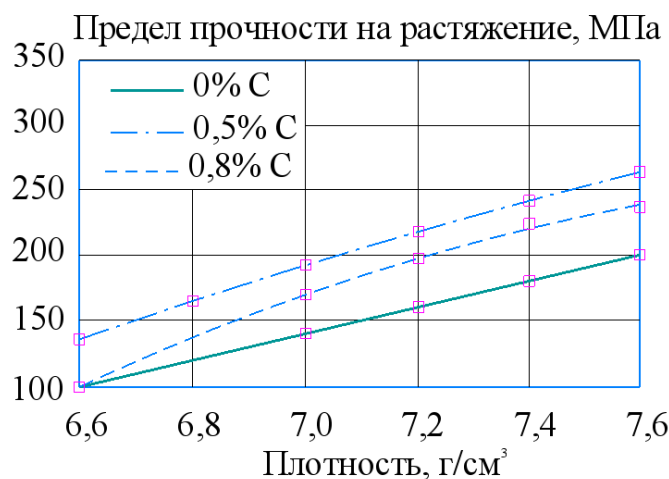


Рис. 9. Зависимости предела прочности на растяжение от плотности образцов при спекании при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут сплава ПЖРВ 2.200.26

Fig. 9. Dependences of the tensile strength on the density of the samples during sintering at $T = 1100^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes of the PZHRV 2.200.26 alloy

Прочностные характеристики данного сплава уступают показателям сплава ПЛ-Н4Д2М. Так при плотности $7,6 \text{ г/см}^3$ предел прочности чистого сплава ПЖРВ 2.200.26 составляет всего 200 МПа.

Далее рассмотрим зависимость твердости для сплава ПЖРВ 2.200.26 от плотности образцов и содержания углерода (рис. 10).

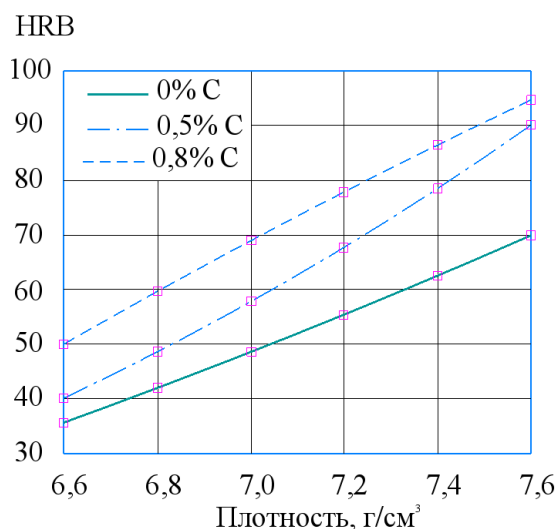


Рис. 10. Зависимость твердости HRB от плотности образцов при спекании при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 30 минут сплава ПЖРВ 2.200.26

Fig. 10. Dependence of HRB hardness on sample density during sintering at $T = 1100^\circ\text{C}$ for 30 minutes of PZhRV 2.200.26 alloy

Рассмотрим изменение относительного удлинения образцов при разрыве в

зависимости от их плотности и количества в шихте углерода (рис. 11).

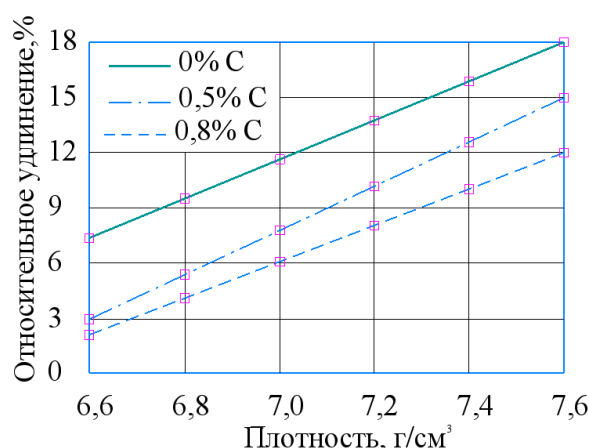


Рис.11. Зависимость относительного удлинения при растяжении от плотности образцов при спекании при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 30 минут сплава ПЖРВ 2.200.26

Fig. 11. Dependence of the relative elongation in tension on the density of the samples during sintering at $T = 1100^\circ\text{C}$ for 30 minutes of the PZHRV 2.200.26 alloy

Результаты, представленные на рисунке 11, показывают, что данный сплав обладает лучшими пластическими характеристиками при растяжении, чем сплав марки ПЛ-Н4Д2М. При содержании углерода 0,8% в сплаве с плотностью 7,6 г/см³ показатель относительного удлинения составляет 12%.

Оценка механических свойств рассматриваемых сплавов после спекания показала, что с повышением вводимого в шихту углерода прочностные свойства увеличиваются на 25–30% по сравнению с чистыми сплавами. Увеличение плотности также сильно влияет на прочностные и пластические свойства рассматриваемых материалов [19; 20].

Выводы

Экспериментальным путем установлено следующее: определены прочност-

ные и пластические характеристики спекённых сплавов от плотности образцов, а также от вводимого в шихту углерода. По данным настоящей работы следует, что спекание в течение 30 минут для чистых железных сплавов является минимальным временем, при котором происходит гомогенизация углерода в металлической матрице. Температура спекания в 1100°C для таких материалов является абсолютно обоснованной и повышение температуры спекания не будет иметь значения для ускорения процесса спекания. Показаны прочностные свойства рассматриваемых сплавов в зависимости от процентного содержания углерода в исходной шихте. Для сплава ПЛ-Н4Д2М оптимальной температурой спекания является 1200°C, что на 100°C превышает температуру спекания для железных сплавов.

Список литературы

1. Егоров М. С., Еремеева Ж. В., Егорова Е. В. Методы получения железных и стальных порошков и конструкционных материалов на их основе. Ростов н/Д: Дон. гос. техн. ун-т, 2021. 250 с.
2. Волков Г. М. Исторические предпосылки и перспективы нанотехнологии // Нанотехнологии: наука и производство. 2017. № 2. С. 23–31.
3. Волкогон Г. М., Гаврилин О. С., Ратнер А. Д. Производство металлических нанопорошков химическими способами // Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века. М.: Изд-во МГОУ, 2006. С. 127–129.
4. Егоров М. С., Егоров С. Н. Горячедеформированные порошковые низколегированные конструкционные стали. Новочеркасск: Волгодонский ин-т (филиал) ЮРГТУ (НПИ), 2008. 54 с.
5. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Базылева О. А. Материалы для высокотемпературных нагруженных деталей газотурбинных двигателей // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 13–19.

6. Robert-Perron E., Blais C., Pelletier S. Tensile properties of sinter hardened powder metallurgy components machined in their green state // Powder Metallurgy. 2009. Vol. 52, No. 1. P. 80–83.
7. Kondo H., Hegedus M. Current trends and challenges in the global aviation industry // Acta Metall. Slovaca. 2020. Vol. 26. P. 141–143.
8. Chang I., Zhao Y. Automotive applications of powder metallurgy in advanced in powder metallurgy. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Series, 2013. P. 493–519.
9. Анциферова В. Н. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь: Пермский гос. тех. ун-т, 1995. 196 с.
10. Дорофеев В. Ю., Кочкарова Х. С. Горячая штамповка высокохромистого порошкового белого чугуна, микролегированного кальцием // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сборник докладов 10-го Международного симпозиума: в 2 ч. Ч. 1 / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. Минск: Беларуская навука, 2017. С. 93–104.
11. Chagnon Fr. Effect of Ni addition route on static and dynamic properties of Fe-2Cu-1.8Ni-0.5Mo-0.65C and Fe-2Cu-1.8Ni-0.5Mo-0.85C PM steels // Adv. Powder Metall. Part. Mater. 2012. Vol. 2. P. 10.73–10.84.
12. Анциферов В. Н., Перельман В. Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Грааль, 2001. 628 с.
13. The influence of silicon on the mechanical properties and hardenability of PM steels / C. Schade, T. Murphy, A. Lawley, R. Doherty // Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials – 2013: Proceedings of the 2013 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet. Chicago, Illions, USA, 2013. P. 754–772.
14. Исследование процессов термической обработки порошковых сталей, легированных наноразмерными добавками / Ж. В. Еремеева, Н. М. Никитин, Н. П. Коробов, Ю. С. Тер-Ваганянц // Нанотехнологии: наука и производство. 2016. № 1 (38). С. 63–74.
15. Порошковая металлургия в автомобилестроении и других отраслях промышленности / В. Ю. Лопатин, Ж. В. Еремеева, Г. Х. Шарипзянова, Н. М. Никитин. М.: Университет машиностроения, 2014. 276 с.
16. Износостойкие композиционные материалы / Ю. Г. Гуревич, В. Н. Анциферов, Л. М. Савиных, С. А. Оглезнева, В. Я. Буланов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 215 с.
17. Скорилов Р. А. Электроимпульсное спекание порошковой углеродистой стали, упрочненной наночастицами // Нанотехнологии: наука и производство. 2015. № 2 (34). С. 34–40.
18. Дьячкова Л. Н., Дечко М. М. Влияние нанодисперсных добавок на структуру и свойства порошковой углеродистой и высокохромистой стали // Нанотехнологии: наука и производство. 2015. № 3 (35). С. 5–14.

19. Панов В. С., Скориков Р. А. Влияние наноразмерных легирующих добавок на структуру и свойства порошковых углеродистых сталей // Нанотехнологии: наука и производство. 2015. № 3 (35). С. 40–45.

20. Егоров М. С., Егорова Р. В. Пластичность композиционных материалов с определением температурных режимов горячей штамповки, исключающих появление дефектов в структуре материала // Заготовительные производства в машиностроении. 2019. Т. 17, № 2. С. 66–72.

References

1. Egorov M. S., Ereemeeva Zh. V., Egorova E. V. Metody polucheniya zheleznykh i stal'nykh poroshkov i konstruktsionnykh materialov na ikh osnove [Methods for obtaining iron and steel powders and structural materials based on them]. Rostov-on-Don, Don St. Techn. Univ. Publ., 2021. 250 p.

2. Volkov G. M. Istoricheskie predposylki i perspektivy nanotekhnologii [Historical background and prospects of nanotechnology]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2017, no. 2, pp. 23–31.

3. Volkogon G. M., Gavrilin O. S., Ratner A. D. Proizvodstvo metallicheskih nanoporoshkov khimicheskimi sposobami [Production of metal nanopowders by chemical methods]. *Nanotekhnologii i informatsionnye tekhnologii – tekhnologii XXI veka = Nanotechnologies and information technologies - technologies of the XXI century*. Moscow, MGOU Publ., 2006, pp. 127–129.

4. Egorov M. S., Egorov S. N. Goryachedeformirovannye poroshkovye nizkolegirovannye konstruktsionnye stali [Hot-wrought powder low-alloy structural steels]. Novocherkassk, Volgodonsk in-t (branch) URGTU (NPI), 2008. 54 p.

5. Kablov E. N., Ospennikova O. G., Bazyleva O. A. Materialy dlya vysokoteplonagruzhenykh detalei gazoturbinnnykh dvigatelei [Materials for highly heat-loaded parts of gas turbine engines]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N. E. Baumana. Seriya: Mashinostroenie = Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Series: Mechanical Engineering*, 2011, no. SP2, pp. 13–19.

6. Robert-Perron E., Blais C., Pelletier S. Tensile properties of sinter hardened powder metallurgy components machined in their green state. *Powder Metallurgy*, 2009, vol. 52, no. 1, pp. 80–83.

7. Kondo H., Hegedus M. Current trends and challenges in the global aviation industry. *Acta Metall. Slovaca*, 2020, vol. 26, pp. 141–143.

8. Chang I., Zhao Y. Automotive applications of powder metallurgy in advanced in powder metallurgy. *Cambridge, UK. Woodhead Publishing Series*, 2013, pp. 493–519.

9. Antsiferova V. N. Problemy sovremennykh materialov i tekhnologii [Problems of modern materials and technologies]. Perm, Perm St. Univ. Publ., 1995. 196 p.
10. Dorofeev V. Yu., Kochkarova Kh. S. [Hot stamping of high-chromium powder white cast iron microalloyed with calcium]. *Poroshkovaya metallurgiya: inzheneriya poverkhnosti, novye poroshkovye kompozitsionnye materialy. Sbornik dokladov 10-go Mezhdunarodnogo simposiuma* [Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials. Welding. Sat. report 10th Intern. symp.]; ed. By A. F. Ilyushchenko, eds. Minsk, Belaruskaya Navuka Publ., 2017, pp. 93–104. (In Russ.)
11. Chagnon Fr. Effect of Ni addition route on static and dynamic properties of Fe-2Cu-1.8Ni-0.5Mo-0.65C and Fe-2Cu-1.8Ni-0.5Mo-0.85C PM steels. *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, 2012, vol. 2, pp. 10.73–10.84.
12. Antsiferov V. N., Perelman V. E. Mekhanika protsessov pressovaniya poroshkovykh i kompozitsionnykh materialov [Mechanics of the processes of pressing powder and composite materials]. Moscow, Graal Publ., 2001. 628 p.
13. Schade C., Murphy T., Lawley A., Doherty R. The influence of silicon on the mechanical properties and hardenability of PM steels. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials – 2013. Proceedings of the 2013 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet*. Chicago, Illions, 2013, pp. 754–772.
14. Ereemeeva Zh. V., Nikitin N. M., Korobov N. P., Ter-Vaganyants Yu. S. Issledovanie protsessov termicheskoi obrabotki poroshkovykh stalei, legirovannykh nanorazmernymi do-bavkami [Investigation of the processes of heat treatment of powder steels alloyed with nanosized additives]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2016, no. 1 (38), pp. 63–74.
15. Ereemeeva Zh. V., Sharipzyanova G. Kh., Nikitin N. M. Poroshkovaya metallurgiya v avtomobilestroenii i drugikh otraslyakh promyshlennosti [Powder metallurgy in the automotive industry and other industries]. Moscow, Universitet Mashinostroeniya Publ., 2014. 276 p.
16. Gurevich Yu. G., Antsiferov V. N., Savinykh L. M., Oglezneva S. A., Bulanov V. Ya. Iznosostoikie kompozitsionnye materialy [Wear-resistant composite materials]. Yekaterin-burg, UrO RAN, 2005. 215 p.
17. Skorikov R. A. Elektroimpul'snoe spekanie poroshkovoi uglerodistoi stali, uprochnennoi nanochastitsami [Electropulse sintering of carbon steel powder hardened with nanoparticles]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2015, no. 2 (34), pp. 34–40.
18. Dyachkova L. N., Dechko M. M. Vliyanie nanodispersnykh dobavok na strukturu i svoistva poroshkovoi uglerodistoi i vysokokhromistoi stali [Influence of nanodispersed additives on the structure and properties of powdered carbon and high-chromium steels]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2015, no. 3 (35), pp. 5–14.

19. Panov V. S., Skorikov R. A. Vliyanie nanorazmernykh legiruyushchikh dobavok na strukturu i svoistva poroshkovykh uglerodistykh stalei [Influence of nanosized alloying additives on the structure and properties of powdered carbon steels]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2015, no. 3 (35), pp. 40–45.

20. Egorov M. S., Egorova R. V. Plastichnost' kompozitsionnykh materialov s opredeleniem temperaturnykh rezhimov goryachei shtampovki, isklyuchayushchikh poyavlenie defektov v strukture materiala [Plasticity of composite materials with the determination of temperature regimes of hot stamping, excluding the appearance of defects in the structure of the material]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Procurement production in mechanical engineering*, 2019, vol. 17, no. 2, pp. 66–72.

Информация об авторах / Information about the Authors

Егоров Максим Сергеевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Инженерная и компьютерная графика», Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация,
e-mail: aquavdonsk@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-4289-1601

Maxim S. Egorov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Engineering and Computer Graphics, Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation,
e-mail: aquavdonsk@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-4289-1601

Егорова Римма Викторовна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Физическое и прикладное материаловедение», Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация,
e-mail: aquavdonsk@icloud.com

Rimma V. Egorova, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physical and Applied Materials Science, Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation,
e-mail: aquavdonsk@icloud.com

Волны на свободной поверхности магнитной жидкости на жидкой подложке, возбуждаемые вертикальным переменным магнитным полем

К. А. Хохрякова¹ ✉, Е. В. Колесниченко¹

¹ Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
ул. Ак. Королева 1, г. Пермь 614013, Российская Федерация

✉ e-mail: bca@icmm.ru

Резюме

Целью работы являлось экспериментальное исследование пространственных характеристик волн, образующихся на свободной поверхности слоя магнитной жидкости, плавающего на несмачиваемой жидкой подложке, под действием вертикально осциллирующего пространственно однородного магнитного поля. Данная работа является продолжением цикла исследований деформации свободной поверхности магнитной жидкости, расположенной на жидкой подложке, под действием вертикального пространственно однородного магнитного поля.

Методы. В основе метода исследования лежала стандартная экспериментальная установка, состоящая из катушек Гельмгольца, питаемых переменным током. С ее помощью была исследована устойчивость двухслойной системы жидкостей в переменном вертикальном поле. Для эффективной обработки результатов опытов была произведена модернизация оптической части экспериментальной установки, для чего поверхность исследуемой жидкости освещалась светодиодным круговым источником света. Для обработки полученных в ходе эксперимента профилей поверхности магнитной жидкости на основе GNU Octave был разработан авторский алгоритм, позволяющий определить длину генерируемых волн.

Результаты. Представлены, обработаны и обобщены результаты эксперимента с разными толщинами слоев магнитной жидкости в кюветах разного диаметра. Показано, что длина возникающей стоячей волны уменьшается с ростом частоты переменного магнитного поля, увеличивается с ростом диаметра кюветы и не зависит от толщины слоя МЖ. Волновое число стоячих волн монотонно возрастает с ростом безразмерной частоты колебаний магнитного поля. Все рассмотренные параметры и зависимости справедливы для случая глубокой воды.

Заключение. В качестве вывода отметим, что полученные в ходе эксперимента результаты расширяют представление о поведении многофазных систем с магнитной жидкостью в магнитном поле.

Ключевые слова: магнитная жидкость; двухслойная система; вертикально осциллирующее магнитное поле; параметрические колебания.

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

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственной темы «Структурообразование, гидродинамика и магнитомеханика дисперсий нано- и микрочастиц ферромагнетика в жидких и вязкоупругих матрицах (коллоиды, полимерные растворы, гели)» № АААА-А20-120020690030-5.

Для цитирования: 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. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-96-110>

Поступила в редакцию 31.03.2022

Подписана в печать 29.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Surface Waves in a Floating Magnetic Fluid Layer under Vertically Oscillating Magnetic Field

Christina A. Khokhryakova ¹ ✉, Ekaterina V. Kolesnichenko ¹

¹ Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Science
1 Ak. Koroleva str., Perm 614013, Russian Federation

✉ e-mail: bca@icmm.ru

Abstract

Purpose. Standing waves arising in a magnetic fluid layer in the presence of a vertically oscillating magnetic field were investigated experimentally. This paper is a continuation of our previous work aimed to study the free surface deformation of a magnetic fluid layer lying on a liquid substrate in a vertically oscillating spatially uniform magnetic field.

Methods. The research method was based on a standard experimental setup consisting of Helmholtz coils powered by alternating current. It was used to study the stability of a two-layer system of liquids in an alternating vertical field. To effectively process the results of the experiments, the optical part of the experimental setup was modernized, for which the surface of the liquid under study was illuminated by an LED circular light source. To process the profiles of the surface of the magnetic fluid obtained during the experiment, based on GNU Octave, an author's algorithm was developed that allows determining the length of the generated waves.

Results. The results of an experiment with different thicknesses of magnetic fluid layers in cuvettes of different diameters are presented, processed, and generalized. It is shown that the length of the emerging standing wave decreases with increasing frequency of the alternating magnetic field, increases with increasing cell diameter, and does not depend on the thickness of the MF layer. The wave number of standing waves increases monotonically with the growth of the dimensionless frequency of magnetic field oscillations. All the parameters and dependences considered in the problem are valid for the case of deep water.

Conclusion. As a conclusion, we note that the results obtained in the course of the experiment expand the understanding of the behavior of multiphase systems with a ferrofluid in a magnetic field.

Keywords: magnetic fluid; two-layered system; vertically oscillating magnetic field; parametric oscillations.

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

Funding: The work was carried out within the framework of the state budget topic "Structure formation, hydrodynamics and magnetomechanics of dispersions of nano- and microparticles of a ferromagnet in liquid and viscoelastic matrices (colloids, polymer solutions, gels)" No. AAAA-A20-120020690030-5.

For citation: Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V. Surface Waves in a Floating Magnetic Fluid Layer under Vertically Oscillating Magnetic Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 96–110. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-96-110>

Received 31.03.2022

Accepted 29.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Свободная поверхность магнитной жидкости (МЖ) является хорошим объектом для изучения различных видов неустойчивости под действием таких факторов, как гравитация [1], электрические и магнитные поля различной ориентации и однородности [2; 3], акустические эффекты [4] и др. Хорошо известная неустойчивость Розенцвейга [5] в виде периодической структуры поверхности для слоя магнитной жидкости описана с точки зрения дисперсионного соотношения $\omega(k)$ для гравитационно-капиллярных волн [6], амплитуду которых усиливает приложенное внешнее магнитное поле. Когда напряженность магнитного поля достигает критического значения H_c , дисперсионная кривая обращается в ноль по частоте при ненулевом значении волнового числа k_c [7; 8]. В том случае, когда слой магнитной жидкости, расположенный поверх несмешивающейся с ним жидкой подложки, имеет две свободные поверхности, суммарная амплитуда свободной поверхности и границы раздела слоя может превышать толщину

слоя [9]. При такой конфигурации неустойчивость поверхности МЖ возникает при меньшей критической напряженности поля H_c^* [10]. Таким образом, нормальное к слою магнитной жидкости пространственно-однородное магнитное поле приводит к неустойчивости изначально сплошного слоя с его последующим распадом на упорядоченную систему капель [11].

Другой тип неустойчивости слоя МЖ на жидкой подложке возникает под действием вертикально осциллирующего пространственно-однородного магнитного поля [12]. Периодически меняющееся во времени магнитное поле возбуждает на свободной поверхности магнитной жидкости периодическое движение, поскольку давление в любой ее точке пропорционально напряженности поля [13]. При периодическом изменении напряженности свободная поверхность МЖ, будучи поверхностью постоянного давления, будет преобразовываться в систему холмов и впадин, соответствующих максимуму и минимуму магнитного поля [14]. Таким образом, порожденная осциллирующим магнитным полем периодически меняющаяся

пондеромоторная сила провоцирует отклик слоя МЖ в виде периодических колебаний поверхности [15]. Показано, что осциллирующее магнитное поле с амплитудным значением напряженности H_m ниже H_c в диапазоне низких частот (1–4 Гц) приводит к разрушению слоя, а более высокий диапазон частот (6–15 Гц) стабилизирует слой при значениях H_m выше H_c . Полученные в работе [16] карты устойчивости слоя магнитной жидкости различной толщины в разных

кюветах позволили определить диапазон частот и амплитуд переменного поля, при которых слой остается сплошным, но возмущенным стоячими волнами на свободной поверхности (рис. 1). В данной работе представлены результаты исследования возникающих в слое МЖ стоячих волн в области докритических значений H_m and $\omega = 2\pi\nu$. Определены длины волн λ и их зависимость от частоты осцилляций поля ν , а также от толщины слоя МЖ h .

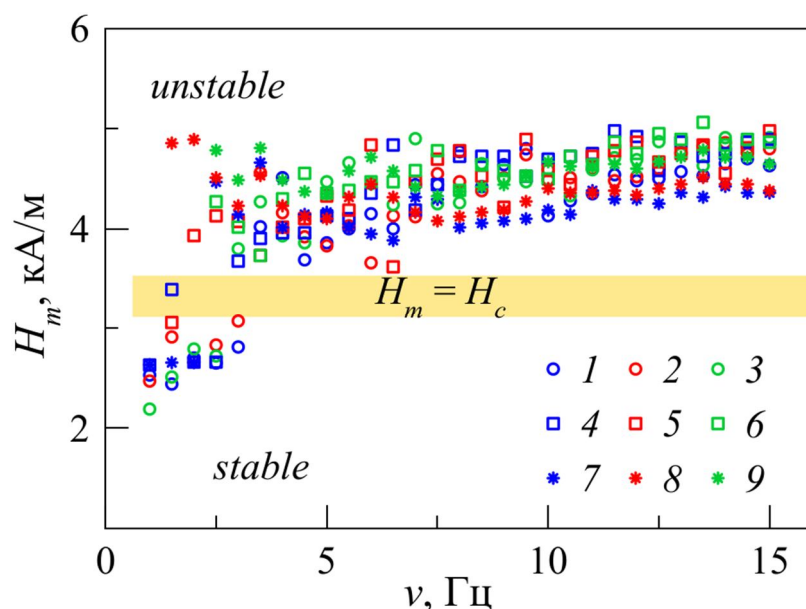


Рис. 1. Карта устойчивости, показывающая зависимость амплитуды переменного магнитного поля H_m от его частоты ν , при которой слой МЖ толщиной $h = 3,5$ мм испытывает неустойчивость в кюветах разного диаметра D

Fig. 1. Stability maps, showing the dependence of the amplitude H_m of the alternating magnetic field on its frequency ν , at which the MF layer of the thickness $h = 3.5$ mm experiences instability in a cuvettes of different diameters D

Материалы и методы

Подробно установка и методика эксперимента, а также алгоритм обработки результатов эксперимента описаны в предыдущих статьях [16; 17]. В эксперименте использовались невысокие стек

лянные кюветы круглого сечения различного диаметра: $D_1 = 42,8$ мм, $D_2 = 59,4$ мм, $D_3 = 89,0$ мм, в которых создавалась двухслойная система жидкостей (рис. 2). Кювета располагалась в центре системы катушек Гельмгольца с неоднородностью магнитного поля

вдоль радиуса кюветы не более 2%. Обмотки катушек Гельмгольца через генератор сигналов специальной формы Г6-15 питались от усилителя постоянного тока Emotiva A-300, создавая таким образом переменное магнитное поле. Последовательно с катушкой включался

резистор небольшой величины, выходной сигнал с которого подавался на вход аналого-цифрового преобразователя АЦП ЛА-И24 USB. Обработка сигнала с АЦП осуществлялась посредством стандартного комплекта программного обеспечения для данной платы.

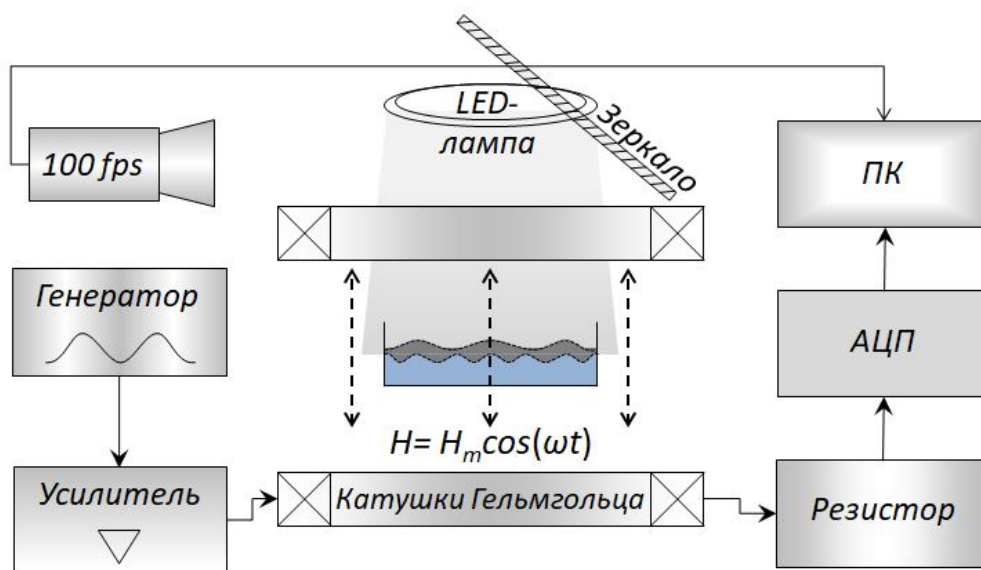


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Fig. 2. Scheme of the experimental setup

Изображение свободной поверхности феррожидкости, отраженной от зеркала (установленного над системой катушек под углом около 45°), регистрировалось высокоскоростной цифровой видеокамерой, расположенной рядом с катушками. Чтобы облегчить количественный анализ характеристик бегущих волн, слой МЖ освещался круговым светодиодным источником рассеянного света, визуализируя таким образом рельеф свободной поверхности. Это обеспечивало лучшую контрастность холмов и впадин на поверхности слоя для определения длины волны.

Двухслойная жидкостная система создавалась с помощью магнитной жидкости на основе керосина (плотность $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$, динамическая вязкость $\eta = 6,1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, поверхностное натяжение $\sigma = 25 \text{ мН/м}$, начальная магнитная восприимчивость $\chi_0 = 7,1$, намагниченность насыщения $M_s = 61 \text{ кА/м}$), расположенной поверх несмешивающейся жидкой подложки из перфтороктана C_8F_{18} ($\rho_s = 1,76 \text{ г/см}^3$, $\sigma_s = 15,8 \text{ мН/м}$, $\eta_s = 1,4 \text{ мПа}\cdot\text{с}$).

Толщина слоя жидкости в эксперименте определялась по формуле $h = 4m/\pi\rho D^2$, где масса жидкости m с точ-

ностью до 0,01 г измерялась с помощью электронных аналитических весов Веста АВ. Так, толщина слоя МЖ в эксперименте $h = (2...5 \pm 0,1)$ мм, в то время как жидкая подложка была в несколько раз толще и варьировалась от 10 до 25 мм. Температура окружающей среды в ходе опытов поддерживалась на уровне $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Периодически меняющаяся поперечная сила, действующая на слой магнитной жидкости, вызывает периодические колебания его поверхности, которое развивается сначала в пристеночной зоне кюветы. Вблизи границы кюветы действуют касательные напряжения, возникающие из-за неоднородности поля [18], а размагничивающий фактор в этой зоне меньше, чем в центре кюветы, благодаря мениску. Таким образом, колеблющийся мениск является источником бегущих по поверхности слоя МЖ волн в виде концентрических окружностей. С ростом частоты колебаний внешнего магнитного поля бегущая волна сменяется на стоячую. Согласно классическому дисперсионному соотношению [6]

$$\omega^2 = gk + \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)k^3 - \frac{k^2 \mu_0 H^2}{\rho} \left(\frac{\chi^2}{(1+\chi)(2+\chi)} \right),$$

с учетом физико-химических параметров МЖ, используемой в данном эксперименте, критические параметры неустойчивости слоя:

$$H_c = \sqrt{\frac{2(1+\chi)(2+\chi)\sqrt{\rho g \sigma}}{\chi^2 \mu_0}}; \\ \omega_c = 2\pi\nu_c = 2\left(\frac{\rho g^3}{\sigma}\right)^{1/4}; \quad \lambda_c = \frac{2\pi}{k_c},$$

в данной работе составили $H_c = 6,5$ кА/м, $\nu_c = 27$ Гц, $\lambda_c = 8,5$ мм, что в целом соответствует неустойчивости слоя МЖ на твердой подложке. Учитывая, что распад слоя данной МЖ на жидкой подложке происходит при значении $H^* = 3,2$ кА/м $= 0,5$ Нс, а при условии наложения периодических возмущений малой частоты (< 20 Гц) H^* увеличивается до $4-5$ кА/м $= 0,6-0,8$ Нс (рис. 3), для получения устойчивой картины стоячих волн на поверхности слоя МЖ были выбраны соответствующие параметры осциллирующего магнитного поля.

Амплитуда колебаний напряженности магнитного поля в экспериментах использовалась в диапазоне от 0,4 Нс до 0,9 Нс (рис. 4), частота колебаний при этом менялась в диапазоне от 6 Гц до 15 Гц. Таким образом удавалось избежать наступления неустойчивости двухслойной системы в ходе эксперимента, но при этом поддерживать достаточную амплитуду для четкого рельефа свободной поверхности слоя магнитной жидкости. Рост амплитуды напряженности поля приводит к увеличению амплитуды колебаний свободной поверхности, но не влияет при этом на пространственный период колебаний частиц жидкости (на длину волны).

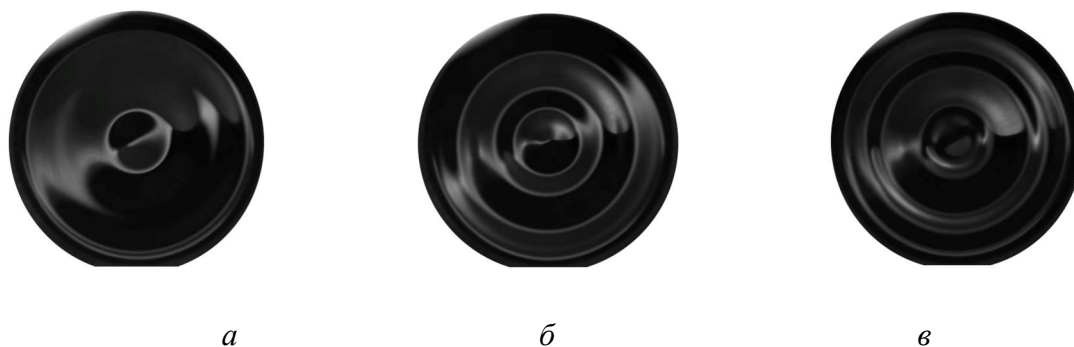


Рис. 3. Волны на свободной поверхности слоя МЖ на жидкой подложке при частоте изменения $\nu = 6$ Гц и амплитуде напряженности магнитного поля H_m : а – $1,9 \text{ кА/м} = 0,3 H_c$; б – $2,7 \text{ кА/м} = 0,45 H_c$; в – $3,6 \text{ кА/м} = 0,55 H_c$. Диаметр кюветы $59,4 \text{ мм}$; толщина слоя МЖ $h = 5 \text{ мм}$

Fig. 3. Oscillations of the MF layer free surface on a liquid substrate at a frequency $\nu = 6 \text{ Hz}$ and an amplitude of the magnetic field strength H_m : а – $1.9 \text{ kA/m} = 0.3 H_c$ (a); б – $2.7 \text{ kA/m} = 0.45 H_c$; в – $3.6 \text{ kA/m} = 0.55 H_c$ (c). Vessel diameter $D = 59.4 \text{ mm}$; MF layer thickness $h = 5 \text{ mm}$

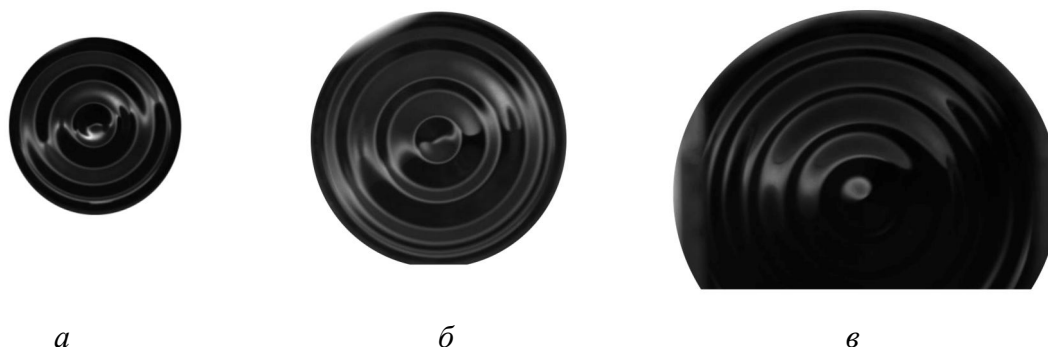


Рис. 4. Рельеф свободной поверхности слоя МЖ толщиной $h = 5 \text{ мм}$ на жидкой подложке при амплитуде напряженности магнитного поля $H_m = 2.7 \text{ кА/м} = H_c$ и частоте $\nu = 8 \text{ Гц}$. Диаметр кювет D , мм: 4а – $2,8$; б – $59,4$; в – $89,0$

Fig. 4. The free surface relief of the MF layer of a thickness $h = 5 \text{ mm}$ on a liquid substrate at the amplitude of the magnetic field strength $H_m = 2.7 \text{ kA/m} = H_c$ and frequency $\nu = 8 \text{ Hz}$. Vessels' diameter D , mm: а – $42.8,0$; б – 59.4 ; в – 89.0

Подобрав оптимальный режим «частота – амплитуда», а также вариант освещения поверхности слоя для усиления контрастности между холмами и впадинами, удалось проанализировать несколько реализаций эксперимента. Длина волны определялась как пространственный период волнового процесса, который оставался неизменным по мере распространения волны от периферии к центру полости. Измерение

длин волн на поверхности слоя МЖ осуществлялось одновременно двумя методами: 1) ручным методом, с помощью программы Comef; 2) с помощью специально разработанного для данной задачи алгоритма, написанного в системе для математических вычислений GNU Octave [17]. Для применения алгоритма отбирались кадры с выраженным волновым рисунком, на которых определялся наиболее удачный по освещению сектор

поверхности. Проходя по радиусу выбранного сектора от центра к периферии, составлялся график усредненной интенсивности, соответствующей отклонению поверхности от равновесия в данный момент времени. Применение Фурье-анализа позволяло определить период наиболее ярко выраженного периодического возмущения. Таким образом, получался массив данных по длинам волн на свободной поверхности слоя МЖ.

Установление того или иного режима колебаний поверхности слоя феррожидкости определяется не только параметрами внешнего магнитного поля, но также собственными геометрическими характеристиками двухслойной системы, в частности диаметром кюветы. На рисунке 4 приведен вид свободной поверхности слоя МЖ с толщиной

5 мм в кюветах различного диаметра в условиях действия переменного магнитного поля с амплитудой $H_m = 2,7$ кА/м и частотой $\nu = 8$ Гц. Из анализа видеосъемки следует, что не только рельеф свободной поверхности слоя, но и его динамика существенно зависит от протяженности слоя.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 5 показана зависимость длины как бегущей, так и стоячей волны от частоты осцилляции поля. Хорошо видно, что длина волны уменьшается с ростом частоты колебаний магнитного поля. Отметим, что вид зависимости $\lambda(\nu)$ определяется диаметром кюветы (кривые 1, 2, 3 и 4, 5 описываются одним корневой законом) и практически не зависит от амплитуды напряженности поля.

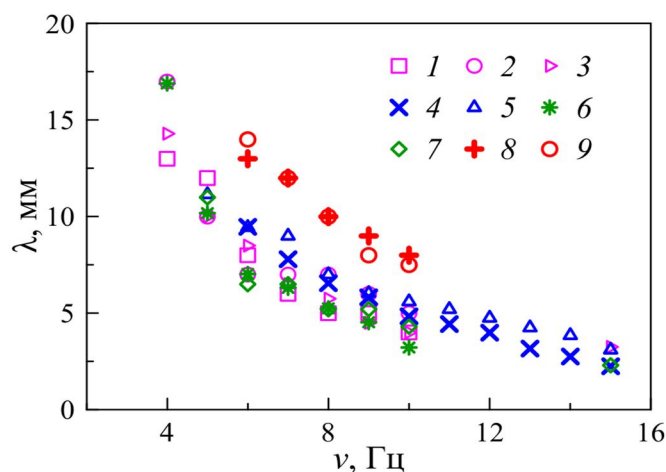


Рис. 5. Длина волны λ в зависимости от частоты магнитного поля ν для слоя МЖ толщиной $h = 2,7$ мм (4–9) и 3,2 мм (1–3) при амплитуде колебаний магнитного поля H_m , кА/м: 0,75 Гс (1); 0,8 Гс (2, 5, 7, 9), 0,9 Гс (3, 4, 6, 8). Диаметр кюветы D , мм: 42,8 (2, 4, 5); 59,4 (1, 3, 6, 7); 89,0 (8, 9)

Fig. 5. The wavelength λ versus the frequency of the magnetic field ν for the MF layer with a thickness $h = 2.7$ mm (4–9) and 3.2 mm (1–3) at the amplitude of magnetic field oscillations H_m , kA/m: 0.75 Hc (1); 0.8 Hc (2, 5, 7, 9), 0.9 Hc (3, 4, 6, 8). Vessel diameter D , mm: 42.8 (2, 4, 5); 59.4 (1, 3, 6, 7); 89.0 (8, 9)

Таким образом, при амплитуде напряженности вплоть до 0,9 Нс и в диапазоне частот от 4 до 15 Гц мы наблюдаем волны на поверхности слоя феррожидкости без нарушения его сплошности.

На рисунке 6 показана зависимость длины стоячей волны от частоты колебаний напряженности поля для слоев МЖ различной толщины. На данном графике

видно, что длина волны уменьшается с ростом частоты колебаний магнитного поля. Чтобы более наглядно представить и оценить зависимость длины волны от толщины слоя феррожидкости, были взяты значения длины волны в слоях различной толщины при одной и той же частоте. Таким образом были получены срезы данных по нескольким частотам: 7, 10 и 14 Гц (рис. 7).

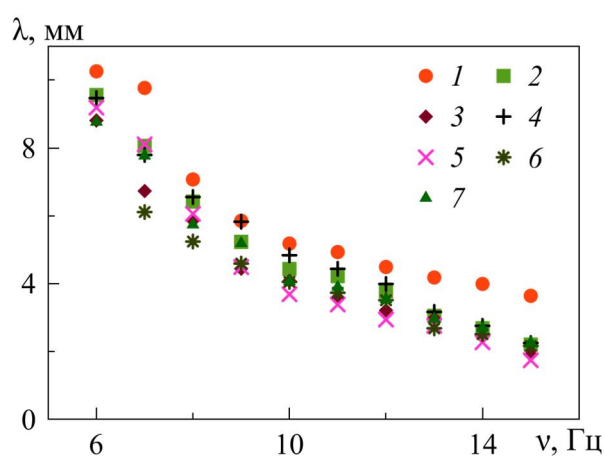


Рис. 6. Длина волны λ в зависимости от частоты магнитного поля ν для слоя МЖ толщиной h , мм: 1,42 (1); 1,89 (2); 2,36 (3); 2,7 (4); 3,38 (5); 3,78 (6); 4,26 (7). Диаметр кюветы $D = 42,8$ мм

Fig. 6. The dependence of the wavelength λ on the frequency of the magnetic field ν for a layer of ferrofluid with a thickness h , mm: 1.42 (1); 1.89 (2); 2.36 (3); 2.7 (4); 3.38 (5); 3.78 (6); 4.26 (7). Vessel diameter $D = 42.8$ mm

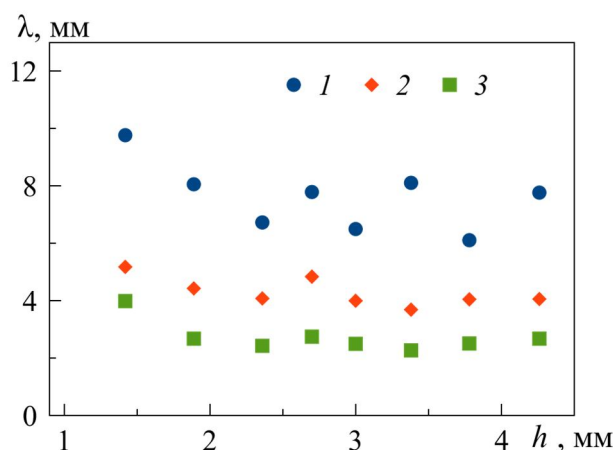


Рис. 7. Длина волны λ в зависимости от толщины слоя МЖ h при фиксированной частоте колебаний ν , Гц: 7 (1), 10 (2), 14 (3). Диаметр кюветы $D = 42,8$ мм

Fig. 7. The dependence of the λ on the thickness of the MF layer h at a fixed oscillation frequency ν , Hz: 7 (1), 10 (2), 14 (3). Vessel diameter $D = 42.8$ mm

По данным рисунка 7 видно, что длина волны уменьшается с ростом толщины слоя феррожидкости вплоть до достижения ею величины 2 мм, а затем кривая выходит на насыщение. По оценкам [19], свыше 2 мм в слое феррожидкости формируются гравитационно-капиллярные волны, которые определяют спектр существующих в слое возмущений, усиливаемых действующим на него магнитным полем. В слое феррожидкости толщиной до 2 мм, таким образом, преобладают капиллярные волны, которые и влияют на зависимость длины волны от частоты колебаний.

Для спектра полученных в эксперименте стоячих волн в кюветах диаметром 42,8 и 59,4 мм наблюдается идентичный вид зависимости безразмерного волнового числа $k = 2\pi h/\lambda$ от безразмерной частоты магнитного поля $G = 2\pi\nu\sqrt{h/g}$ [20], где ν – частота изменения напряженности магнитного поля, h – толщина слоя МЖ; λ – длина волны; g – ускорение свободного падения (рис. 8). Экспериментальные точки для различных толщин слоя МЖ в кюветах разного диаметра следуют общей монотонной зависимости $k(G)$.

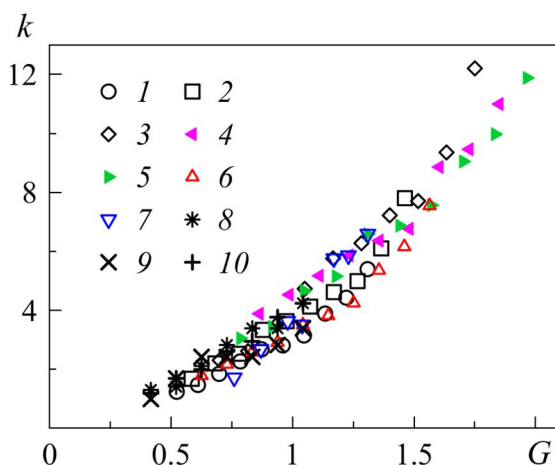


Рис. 8. Волновое число k в зависимости от частоты колебаний магнитного поля в безразмерном виде G в кювете диаметром $D = 42,8$ мм при $H_m = 0,9$ Нс слой МЖ толщиной h , мм: 1,42 (1), 1,89 (2), 2,36 (3), 2,70 (4), 3,38 (5), 3,78 (6), 4,26 (7); в кювете диаметром $D = 59,4$ мм слой МЖ толщиной $h = 2,70$ мм при H_m : 0,75 Нс (8), 0,8 Нс (9), 0,9 Нс (10)

Fig. 8. The wave number k versus the frequency of the magnetic field oscillations in dimensionless form G in a cell with a diameter $D = 42.8$ mm at $H_m = 0.9$ Hc for the MF layer of thickness h , mm: 1.42 (1), 1.89 (2), 2.36 (3), 2.70 (4), 3.38 (5), 3.78 (6), 4.26 (7); in the vessel of diameter $D = 59.4$ mm the MF layer of thickness $h = 2.70$ mm at H_m : 0.75 Hc (8), 0.8 Hc (9), 0.9 Hc (10)

Влияние толщины слоя на дисперсионное уравнение зависит от значения длины волны. Если длина волны мала по сравнению с толщиной, т.е. при $kh \gg 1$ [6], мы находимся в асимптотическом

режиме бесконечной толщины слоя. В нашей работе $kh \gg 1$ во всех опытах, что наглядно продемонстрировано на рисунке 9.

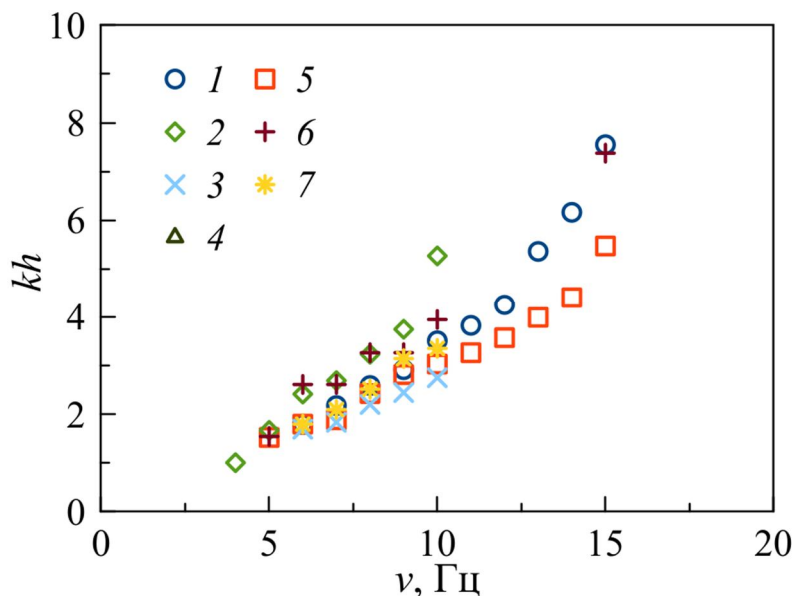


Рис. 9. Безразмерный параметр kh , определенный для слоев МЖ толщиной $h = 2,7$ мм при амплитуде колебаний магнитного поля H_m , кА/м: 0,75 Нс (1); 0,8 Нс (2, 4), 0,9 Нс (3, 5). Диаметр кюветы D , мм: 59,4 (1, 2, 3); 42,8 (4, 5)

Fig. 9. The dimensionless parameter kh defined for the for the MF layer with a thickness $h = 2.7$ mm at the amplitude of magnetic field oscillations H_m , kA/m: 0.75 Нс (1); 0.8 Нс (2, 4), 0.9 Нс (3, 5). Vessel diameter D , mm: 59.4 (1, 2, 3); 42.8 (4, 5)

Выводы

В работе представлены результаты эксперимента по исследованию гармонических колебаний горизонтального слоя феррожидкости на жидкой подложке под действием вертикально осциллирующего магнитного поля. Показано, что длина возникающей стоячей волны уменьшается с ростом частоты осцилляций напряженности магнитного поля, увеличивается с ростом диаметра

кюветы и не зависит от толщины слоя МЖ для случая $kh \gg 1$. Полученные в ходе эксперимента результаты расширяют представление о поведении многофазных систем с магнитной жидкостью в магнитном поле. Кроме того, полученный набор экспериментальных данных может быть использован для верификации существующих математических моделей динамики слоя МЖ с двумя свободными границами в гравитационном и магнитном полях.

Список литературы

1. Muller H. W. Parametrically driven surface waves on viscous ferrofluids // Phys. Rev. E. 1998. Vol 58, No 5. P. 6199–6205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.6199>

2. Cowley M. D., Rosensweig R. E. The interfacial stability of a ferromagnetic fluid // J. Fluid Mech. 1967. Vol. 30. P. 671. <https://doi.org/10.1017/S0022112067001697>
3. Richter R., Lange A. Surface instabilities of ferrofluids // Lect. Notes Phys. 2009. No. 763. P. 157–247. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85387-93>
4. Polunin V. M., Storozhenko A. M., Ryapolov P. A. Study of the interaction of physical fields in the acoustomagnetic effect for a magnetic fluid // Russian Physics Journal. 2012. Vol. 55. P. 536–543. <https://doi.org/10.1007/s11182-012-9845-y>
5. Rosensweig R. E. Ferrohydrodynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 344 p.
6. Surface waves in ferrofluids under vertical magnetic field / J. Browaeys, J.-C. Bacri, C. Flament, S. Neveu, R. Perzynski // Eur. Phys. J. B. 1999. Vol. 9, is. 2. P. 335–341. <https://doi.org/10.1007/s100510050773>
7. Bashtovoi V. G. Instability of a thin layer of a magnetic fluid with two free boundaries // Magnetohydrodynamics. 1977. Vol. 13, no. 3. P. 277–281.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VI: Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 736 с.
9. Rannacher D., Engel A. Double Rosensweig instability in a ferrofluid sandwich structure // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 69, is. 6. P. 066306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.066306>
10. Bushueva C. A. Drop structures formed by ferrofluid in the uniform magnetic field // Magnetohydrodynamics. 2013. Vol. 49, no. 3–4. P. 598–602. <https://doi.org/10.22364/mhd.49.3-4.64>
11. Lebedev A. V. Entrainment of a thin film of ferrocolloid by a rotating magnetic field // Magnetohydrodynamics. 1991. Vol. 27, no. 4. P. 461–462.
12. The effect of an oscillating vertically oriented magnetic field on the ferrofluid layer located on a perfluorooctane substrate / C. A. Khokhryakova (Bushueva), K. G. Kostarev, A. V. Lebedev, M. O. Denisova // Magnetohydrodynamics. 2018. Vol. 54, no. 1–2. P. 39–44. <https://doi.org/10.22364/mhd>
13. Berkovsky B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. Magnetic fluids: engineering applications. Oxford, Oxford University Press, 1993. 243 p.
14. Bacri J.-C., d’Ortona U., Salin D. Magnetic-fluid oscillator: observation of nonlinear period doubling // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67, no. 1. P. 50–53. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.50>
15. Bashtovoi V. G., Rosensweig R. E. Excitation and study of subcritical waves on a magnetic fluid surface // JMMM. 1993. Vol. 122. P. 234–240.

16. Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V. Stability of a ferrofluid layer on a liquid substrate // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1809. Art. No. 12021(6).
17. Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V. Waves on a free surface of ferrofluid layer, laying on a liquid substrate // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1945. Art. no. 012016 (6 p).
18. Лебедев А. В. Увлечение тонкой пленки ферроколлоида вращающимся магнитным полем // *Magnetohydrodynamics*. 1991. № 4. С. 115–131.
19. Бушуева К. А., Костарев К. Г., Лебедев А. В. Капельные структуры, образуемые феррожидкостью в однородном магнитном поле // *Конвективные течения*. 2011. № 5. С. 159–170.
20. Interfacial waves of the magnetic fluid in vertical alternating magnetic fields / M. Okubo, Y. Ishibashi, S. Oshima, H. Katakura, R. Yamane // *JMMM*. 1990. Vol. 85, is. 1–3. P. 163–166. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90044-Q](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90044-Q)

References

1. Muller H. W. Parametrically driven surface waves on viscous ferrofluids. *Phys. Rev. E*, 1998, vol. 58, no. 5, pp. 6199–6205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.6199>
2. Cowley M. D., Rosensweig R. E. The interfacial stability of a ferromagnetic fluid. *J. Fluid Mech.*, 1967, vol. 30, pp. 671. <https://doi.org/10.1017/S0022112067001697>
3. Richter R., Lange A. Surface instabilities of ferrofluids. *Lect. Notes Phys.*, 2009, no. 763, pp. 157–247. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85387-93>
4. Polunin V. M., Storozhenko A. M., Ryapolov P. A. Study of the interaction of physical fields in the acoustomagnetic effect for a magnetic fluid. *Russian Physics Journal*, 2012, vol. 55, pp. 536–543. <https://doi.org/10.1007/s11182-012-9845-y>
5. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1985. 344 p.
6. Browaeys J., Bacri J.-C., Flament C., Neveu S., Perzynski R. Surface waves in ferrofluids under vertical magnetic field. *Eur. Phys. J. B*, 1999, vol. 9, is. 2, pp. 335–341. <https://doi.org/10.1007/s100510050773>
7. Bashtovoi V. G. Instability of a thin layer of a magnetic fluid with two free boundaries. *Magnetohydrodynamics*, 1977, vol. 13, no. 3, pp. 277–281.
8. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Teoreticheskaya fizika. T. 6. Gidrodinamika* [Theoretical physics. Vol. 6. Hydrodynamics]. 3th. Moscow, Nauka Publ., 1986. 736 p.

9. Rannacher D., Engel A. Double Rosensweig instability in a ferrofluid sandwich structure. *Phys. Rev. E*, 2004, vol. 69, is. 6, pp. 066306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.066306>
10. Bushueva C. A. Drop structures formed by ferrofluid in the uniform magnetic field. *Magnetohydrodynamics*, 2013, vol. 49, no. 3–4, pp. 598–602. <https://doi.org/10.22364/mhd.49.3-4.64>
11. Lebedev A. V. Entrainment of a thin film of ferrocolloid by a rotating magnetic field. *Magnetohydrodynamics*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 461–462.
12. Khokhryakova (Bushueva) C. A., Kostarev K. G., Lebedev A. V., Denisova M. O. The effect of an oscillating vertically oriented magnetic field on the ferrofluid layer located on a perfluorooctane substrate. *Magnetohydrodynamics*, 2018, vol. 54, no. 1–2, pp. 39–44. <https://doi.org/10.22364/mhd>
13. Berkovsky B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. *Magnetic Fluids: Engineering Applications*. Oxford, Oxford University Press, 1993. 243 p.
14. Bacri J.-C., d’Ortona U., Salin D. Magnetic-fluid oscillator: observation of nonlinear period doubling. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, vol. 67, no. 1, pp. 50–53. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.50>
15. Bashtovoi V. G., Rosensweig R. E. Excitation and study of subcritical waves on a magnetic fluid surface. *JMMM*, 1993, vol. 122, pp. 234–240.
16. Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V. Stability of a Ferrofluid layer on a liquid substrate. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1809, art. no. 12021(6)
17. Khokhryakova C. A., Kolesnichenko E. V. Waves on a free surface of ferrofluid layer, laying on a liquid substrate. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1945, art. no. 012016 (6 p).
18. Lebedev A. V. Uvlechenie tonkoi plenki ferro-kolloida vrashchayushchimsya magnitnym polem [Entrainment of a thin film of ferrocolloid by a rotating magnetic field]. *Magnetohydrodynamics*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 461–462.
19. Bushueva K. A., Kostarev K. G., Lebedev A. V. Kapel'nye struktury, obrazuemye ferrozhidkost'yu v odnorodnom magnitnom pole [Drop structures formed by ferrofluid in the uniform magnetic field]. *Konvektivnye techeniya = Konvektivnyie techeniia*, 2011, no. 5, pp. 159–170 (In Rus.).
20. Okubo M., Ishibashi Y., Oshima S., Katakura H., Yamane R. Interfacial waves of the magnetic fluid in vertical alternating magnetic fields. *JMMM*, 1990, vol. 85, is. 1–3, pp. 163–166. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90044-Q](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90044-Q)

Информация об авторах / Information about the Authors

Хохрякова Кристина Андреевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: bca@icmm.ru, ORCID: 0000-0002-9880-6111

Christina A. Khokhryakova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Researcher at the Laboratory of Disperse Systems Dynamics, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science, Perm, Russian Federation, e-mail: bca@icmm.ru, ORCID: 0000-0002-9880-6111

Колесниченко Екатерина Владимировна, студент физического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; инженер лаборатории дисперсных систем, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: kolesnichenkoev@gmail.com, ORCID: 0000-0002-6494-0574

Ekaterina V. Kolesnichenko, Student of the Faculty of Physics, Perm State National Research University; Engineer of the Laboratory of Dispersed Systems, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation, e-mail: kolesnichenkoev@gmail.com, ORCID: 0000-0002-9880-6111

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-111-129>

Моделирование динамики зарядообразования в ЭГД-системах с различными электродами

А. А. Прибылов¹ ✉, А. П. Кузьменко¹, А. Е. Кузько¹, А. В. Кузько¹,
В. М. Пауков¹, М. О. Зубарева¹, К. К. Новиков¹

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

✉ e-mail: pribylovaleksandr99@mail.ru

Резюме

Цель. Провести численное моделирование электрогидродинамических теплообменных процессов для диэлектрических жидкостей в различных системах электродов. Получить математическую модель численных расчетов электрогидродинамических течений и теплообменных свойств электрогидродинамических систем методом конечных элементов; разработать программу на языке программирования C++, реализующую полученную модель; провести численное моделирование электрогидродинамических течений для диэлектрических жидкостей в различных системах электродов.

Методы. Численное моделирование ЭГД-процессов производилось посредством метода конечных элементов с использованием библиотеки «FreeFem++» для языка программирования C++, реализующей основные алгоритмы данного численного метода решения дифференциальных уравнений в частных производных. В качестве теоретической модели, описывающей ЭГД-процессы, была выбрана трехионная модель. В качестве модели вычислительной гидродинамики была использована к-ε-модель турбулентности.

Результаты. Получена программа, реализующая трехионную модель ЭГД-процессов в численных расчетах электрогидродинамических течений методом конечных элементов для двумерного случая, проведено численное моделирование электрогидродинамических течений, а также расчет плотности инжекционного и примесного заряда, для диэлектрических жидкостей в системах электродов типа «два параллельных провода», «игла над плоскостью» и «плоский конденсатор».

Вывод. Полученная программная реализация применения трехионной модели для численных расчетов ЭГД-процессов позволяет проводить моделирование ЭГД-течений в различных системах электродов, что может быть полезно для теоретического анализа перспектив применения той или иной геометрии электродов в практических целях.

Ключевые слова: электрогидродинамика; электроконвекция; диэлектрические жидкости; инжекция; численное моделирование; трехионная модель; метод конечных элементов.

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

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).

© Прибылов А. А., Кузьменко А. П., Кузько А. Е., Кузько А. В., Пауков В. М., Зубарева М. О.,
Новиков К. К., 2022

Для цитирования: Моделирование динамики зарядообразования в ЭГД-системах с различными электродами / А. А. Прибылов, А. П. Кузьменко, А. Е. Кузько, А. В. Кузько, В. М. Пауков, М. О. Зубарева, К. К. Новиков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 111–129. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-111-129>

Поступила в редакцию 27.03.2022

Подписана в печать 27.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Simulation of Charge Formation Dynamics in EHD Systems with Different Electrodes

Alexandr A. Pribylov¹ ✉, Alexandr P. Kuzmenko¹, Andrey E. Kuzko¹,
Anna V. Kuzko¹, , Vladimir M. Paukov¹, Maria O. Zubareva¹, Kirill K. Novikov¹

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

✉ e-mail: pribylovaaleksandr99@mail.ru

Abstract

Purpose. Carry out numerical simulation of electrohydrodynamic heat exchange processes for dielectric liquids in various electrode systems. Obtain a mathematical model for numerical calculations of electrohydrodynamic flows and heat transfer properties of electrohydrodynamic systems using the finite element method; develop a program in the C++ programming language that implements the resulting model; carry out numerical simulation of electrohydrodynamic flows for dielectric liquids in various electrode systems.

Methods. Numerical modeling of EHD processes was carried out using the finite element method using the FreeFem++ library for the C++ programming language, which implements the main algorithms of this numerical method for solving partial differential equations. The three-ion model was chosen as a theoretical model describing EHD processes. As a model of computational fluid dynamics, the $k-\epsilon$ turbulence model was used.

Results. A program has been obtained that implements the three-ion model of EHD processes in numerical calculations of electrohydrodynamic flows by the finite element method for the two-dimensional case, numerical simulation of electrohydrodynamic flows has been carried out, as well as the calculation of the density of the injection and impurity charge, for dielectric liquids in systems of electrodes of the type "two parallel wires", "needle over plane" and "plate capacitor".

Conclusion. The obtained software implementation of the application of the three-ion model for numerical calculations of EHD processes makes it possible to simulate EHD flows in various electrode systems, which can be useful for a theoretical analysis of the prospects for using one or another electrode geometry for practical purposes.

Keywords: electrohydrodynamics; electroconvection; dielectric fluids; injection; numerical modeling; three-ion model, finite element method.

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

Funding: The study was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (g/w 2020 No. 0851-2020-0035) and as part of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority 2030" (Agreement No. 075-15-2021-1213).

For citation: Pribylov A. A., Kuzmenko A. P., Kuzko A. E., Kuzko A. V., Paukov V. M., Zubareva M. O., Novikov K. K. Simulation of Charge Formation Dynamics in EHD Systems with Different Electrodes. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 111–129. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-111-129>

Received 27.03.2022

Accepted 27.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

На сегодняшний момент системы, напрямую преобразующие энергию электрического поля в механическую энергию движения жидкой среды, не нашли широкого практического применения, несмотря на наличие огромных перспектив их использования в качестве исполнительных устройств в системах автоматики, а также для разработки перспективных систем терморегуляции, теплообмена, массообмена, прокачки углеводородов и др. В частности, технические аспекты разработки проволоочного конвекционного теплообменника обсуждались в работе [1], а перспективы развития сеточных ЭГД-насосов рассматривались в [2]. Еще более перспективными являются исследования влияния поверхностного микро- и наноструктурирования электродов на инжекционные свойства ЭГД-систем [3; 4], а также возможность добавления в диэлектрическую жидкость различных примесей, способствующих появлению наиболее интенсивной электроконвекции [5].

С другой стороны, сложность осуществления качественных экспериментальных измерений часто не позволяет сделать выводы о преимуществах или недостатках той или иной ЭГД-системы.

Решение этой проблемы может быть получено численным моделированием ЭГД-процессов для различных электродных систем и выявлением наиболее перспективных для практического применения. Фактически численная модель электрогидродинамических течений может дать предварительные данные о характеристиках теплообменных систем без необходимости проведения экспериментальных измерений.

Материалы и методы

Система уравнений электрогидродинамики, хотя и может быть точно решена в очень редких случаях, позволяет проводить моделирование ЭГД-процессов посредством приближенного (численного) решения. Гидродинамическая часть этой системы включает в себя уравнение Навье – Стокса с учетом действия на диэлектрическую жидкость пондеромоторных сил, уравнение непрерывности (в приближении несжимаемости жидкости), а также уравнение теплопроводности в случае рассмотрения задачи о теплопереносе [6]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \vartheta_i}{\partial t} + \vartheta_k \frac{\partial \vartheta_i}{\partial x_k} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_k} (\sigma_{ik} + T_{ik}), \\ \frac{\partial \vartheta_i}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{\partial \vartheta_i}{\partial x_i} &= 0,\end{aligned}\quad (1)$$

где σ_{ik} – тензор механических напряжений; T_{ik} – тензор максвелловских напряжений; ρ – плотность жидкости; k_T – коэффициент теплопроводности; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; E_i – компоненты вектора напряженности электрического поля; ε – диэлектрическая проницаемость жидкости;

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right);$$

$$T_{ik} = - \left(\frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_0 E^2 - \frac{\varepsilon_0}{2} \rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_m} E^2 \right) \delta_{ik} + \varepsilon \varepsilon_0 E_i E_k.$$

Таким образом, система уравнений (2), кроме компонент скорости, давления и температуры, также содержит неизвестные компоненты электрического поля, т. е. нуждается в замыкании некоторыми дополнительными уравнениями. Таковыми являются уравнения, описывающие поведение плотности электрических зарядов в диэлектрической жидкости. Наиболее подробной является трехионная модель, учитывающая как диссоциацию и рекомбинацию ионных пар согласно реакции $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$, так и инжекцию на одном из электродов (катоде) по реакции $X + e^- \rightarrow X^-$. При этом также допускается рекомбинация ионов по схеме $X^- + A^+ \rightarrow X + A$ [7].

Таким образом, трехионная модель состоит из уравнений непрерывности для концентрации ионов, приближения Нернста – Планка для частичных потоков ионов [8], а также выражений, посту-

лирующих скорости изменения концентраций ионов в результате диссоционно-рекомбинационных процессов [9]:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial J_j^i}{\partial x_j} = \dot{\xi}_i, \quad (2)$$

$$J_j^i = -q_i b_i c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} - D_i \frac{\partial c_i}{\partial x_j} + c_i v_j,$$

$$\dot{\xi}_1 = \dot{\xi}_2 + \dot{\xi}_3,$$

$$\dot{\xi}_2 = k_d N - \alpha_1 n_1 n_2,$$

$$\dot{\xi}_3 = -\alpha_2 n_1 n_3,$$

где n_1, n_2, n_3 – концентрации ионов A^+, B^-, X^- соответственно; N – концентрация молекул AB , J_j^i – j -я компонента частичного потока ионов i -го сорта; q_i – заряд ионов i -го сорта; b_i – их подвижность; D_i – коэффициент диффузии; c_i – их концентрация; $\dot{\xi}_i$ – скорость изменения концентрации ионов i -го сорта вследствие диссоционно-рекомбинационных процессов; α_1 – константа рекомбинации реакции $A^+ + B^- \rightarrow AB$; α_2 – константа рекомбинации реакции $X^- + A^+ \rightarrow X + A$. Концентрации ионов связаны с компонентами электрического поля через уравнение Пуассона

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right] = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho_e,$$

где ρ_e – суммарная плотность электрического заряда

$$\rho_e = q_1 n_1 + q_2 n_2 + q_3 n_3.$$

Усреднение уравнений электрогидродинамики по Рейнольдсу, к-ε-модель турбулентности

Как правило, прямое численное решение уравнений классической гидро-

динамики представляет собой вычислительно тяжелую задачу, требующую огромных временных затрат на решение, т. к. для получения достоверных результатов требуется использование сеток с очень мелким разбиением, так же как и малых временных шагов. Обычно прямое решение уравнений Навье – Стокса производится на мощных распределенных вычислительных системах или суперкомпьютерах. Для того чтобы сделать процесс численного моделирования динамики жидкости более простым с вычислительной точки зрения, в настоящее время разработан ряд полуэмпирических моделей, допускающих использование более грубых сеток, а значит, существенно ускоряющих вычислительные процессы. Данные модели широко используются в инженерных задачах вычислительной гидродинамики и реализуются в прикладном программном обеспечении [10].

Практически все приближенные модели вычислительной гидродинамики основаны на усреднении уравнения Навье – Стокса по времени – усреднении по Рейнольдсу («Reynolds-averaged Navier–Stokes equations», RANS). Смысл

данного усреднения состоит в том, что компоненты скорости жидкости и функции давления и температуры разбиваются на две компоненты: первая представляет собой усреднение по некоторому временному промежутку, а вторая – добавку, носящую флуктуационный характер [10]:

$$\begin{aligned}\vec{\vartheta}(\vec{r}, t) &= \vec{V}(\vec{r}, t) + \vec{u}'(\vec{r}, t), \\ p(\vec{r}, t) &= P(\vec{r}, t) + p'(\vec{r}, t), \\ T(\vec{r}, t) &= \bar{T}(\vec{r}, t) + \theta'(\vec{r}, t),\end{aligned}\quad (3)$$

где $\vec{V}$, P и $\bar{T}$ – усредненные по времени компоненты скорости, давление и температура соответственно; $\vec{u}'$, p' и θ' – их флуктуационные составляющие, средние значения которых равны нулю.

В данном случае усреднению подвергается только гидродинамическая часть ЭГД-уравнений (1), т. к. именно для уравнений такого вида возможно применение методов вычислительной гидродинамики. При подстановке разложений (3) в систему уравнений (1) и усреднении по времени получаются следующие выражения для усредненных компонент, называемые "Reynolds-averaged Navier–Stokes equations" [10]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial V_i}{\partial t} + V_j \frac{\partial V_i}{\partial x_j} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \times \\ &\times \left[-P \delta_{ij} + \eta \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) - \rho \overline{u'_i u'_j} + T_{ij} \right], \\ \frac{\partial V_i}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + V_j \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{k_T}{\rho C_p} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} - \overline{\theta' u'_j} \right).\end{aligned}\quad (4)$$

Как видно из уравнений (4), они не являются замкнутыми, т. к. содержат слагаемые $\overline{\rho u'_i u'_j}$ и $\overline{\theta' u'_j}$, включающие флуктуационные компоненты, для которых требуются дополнительные выражения. Таким образом, любая приближенная модель вычислительной гидродинамики, основанная на усреднении по Рейнольдсу, должна предлагать некоторые дополнительные уравнения, замыкающие систему (4).

Среди таких моделей наибольшей распространенностью пользуется так называемая k - ε -модель, популярность которой во многом обусловлена не только относительной простотой, но и способностью достаточно хорошо описывать поведение реальных жидкостей, что обуславливает ее широкую применимость для решения практических инженерных задач. Данная модель дополняет систему (4) двумя уравнениями:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + V_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] - \varepsilon + \frac{\eta_t}{2\rho} \left| \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right|^2, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + V_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] - C_2 \frac{\varepsilon^2}{k} + C_1 \frac{\varepsilon}{k} \frac{\eta_t}{2\rho} \left| \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right|^2. \quad (7)$$

Все константы, присутствующие в уравнениях (5)–(7) и необходимые для

первое (k -слагаемое) описывает турбулентную кинетическую энергию движения жидкости, а второе (ε -слагаемое) – скорость диссипации турбулентной кинетической энергии. В рамках модели предполагаются следующие выражения для флуктуационных слагаемых [11]:

$$\begin{aligned} -\overline{\rho u'_i u'_j} &= \eta_t \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right), \\ -\overline{\theta' u'_j} &= \frac{\eta_t}{\rho \text{Pr}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\eta_t = C_\mu \frac{\rho k^2}{\varepsilon}$ – так называемая вихревая вязкость (eddy viscosity); C_μ – модельная константа, Pr – число Прандтля. Для нахождения функций k - и ε -слагаемых стандартная k - ε -модель предлагает использование следующих дифференциальных уравнений (существует также ряд других модификаций данной модели, однако приведенная здесь является наиболее общепринятой и часто используемой) [11]:

численных расчетов по приведенной модели, представлены в таблице [12].

Таблица. Константы k - ε -модели

Table. Constants of the k - ε -model

Константы	Значение	Константы	Значение
C_μ	0,09	σ_k	1,00
C_1	1,44	σ_ε	1,30
C_2	1,92	Pr	0,9

Дискретизация и линеаризация системы ЭГД-уравнений

Существует множество методов дискретизации и линеаризации уравнений классической гидродинамики с целью их приближенного решения методом конечных элементов. В частности,

можно использовать способ, использующий метод характеристик. Тогда уравнения (1), а также уравнения (5)–(7) для k - ε -модели записываются в виде следующей дискретной и линейной системы [13]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\delta t} (V_i^{m+1} - V_i^m \circ X^m) + \frac{1}{\rho^m} \frac{\partial}{\partial x_i} P^{m+1} - \frac{1}{\rho^m} (\eta + \eta_t^m) \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 V_i^{m+1}}{\partial x_j^2} - \rho_e^m E_i^{m+1} \\ - \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[E^{m2} \frac{\partial \varepsilon^m}{\partial \rho} \rho^m \right] + \frac{\varepsilon_0}{2} E^{m2} \frac{\partial \varepsilon^m}{\partial x_i} = 0, \\ \frac{\partial V_i^{m+1}}{\partial x_i} = 0, \\ \frac{1}{\delta t} (k^{m+1} - k^m \circ X^m) + k^{m+1} \frac{\varepsilon^m}{k^m} - \frac{1}{\rho^m} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t^m}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k^{m+1}}{\partial x_j} \right] = \\ = \frac{\eta_t^m}{2\rho^m} \left| \frac{\partial V_i^m}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j^m}{\partial x_i} \right|^2, \\ \frac{1}{\delta t} (\varepsilon^{m+1} - \varepsilon^m \circ X^m) + C_2 \varepsilon^{m+1} \frac{\varepsilon^m}{k^m} - \frac{1}{\rho^m} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t^m}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon^{m+1}}{\partial x_j} \right] = \\ = C_1 \frac{\varepsilon^m}{k^m} \frac{\eta_t^m}{2\rho^m} \left| \frac{\partial V_i^m}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j^m}{\partial x_i} \right|^2, \\ \frac{1}{\delta t} (\bar{T}^{m+1} - \bar{T}^m \circ X^m) - \frac{1}{\rho^m C_p} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(k_T + \frac{C_p \eta_t^m}{\text{Pr}} \right) \frac{\partial \bar{T}^{m+1}}{\partial x_j} \right] = 0, \\ \eta_t^{m+1} = C_\mu \frac{\rho^{m+1} k^{m+12}}{\varepsilon^{m+1}}, \\ \rho^{m+1} = \rho_0 [1 - \alpha (\bar{T}^{m+1} - T_0)], \end{aligned} \quad (8)$$

где δt – временной шаг; $X^m(\vec{r}) = \vec{r} - \vec{V}^m(\vec{r})\delta t$; m – номер итерации; ρ_e – объемная плотность заряда; T_0 – начальная температура (например, 273 K); ρ_0 – плотность при начальной температуре; α – коэффициент термического расширения жидкости. Так как специфика рассматриваемой задачи подразу-

мевает изучение процессов теплообмена, система (8) также учитывает эффект термического расширения жидкости в приближении, аналогичном приближению Буссинеска [11].

Далее, необходимо отдельно определить систему уравнений, описывающих распределение заряда и конфигурацию электрического поля в системе. Во-

первых, напряженность электрического поля может быть наиболее просто связана с объемной плотностью заряда через уравнение Пуассона, являющееся прямым следствием уравнений

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varepsilon \frac{\partial}{\partial x_i} \varphi \right] = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho_e.$$

Так как в этом случае поверхности металлических тел являются эквипотен-

циальными, для этого уравнения можно легко задать соответствующие граничные условия, обеспечивающие заданную разность потенциалов между электродами. В качестве уравнений, определяющих распределение объемных зарядов, используется система (2), где была проведена замена концентраций на соответствующие плотности заряда ($\rho_i = q_i n_i$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\varepsilon^m \frac{\partial}{\partial x_j} \varphi^{m+1} \right] + \frac{1}{\varepsilon_0} \rho_e^{m+1} &= 0, \\ \frac{1}{\delta t} (\rho_i^{m+1} - \rho_i^m \circ X^m) - q_i b_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho_i^{m+1} \frac{\partial}{\partial x_j} \varphi^m \right] - D_i \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 \rho_i^{m+1}}{\partial x_j^2} - q_i \xi_i^m &= 0, \\ \dot{\xi}_1^{m+1} &= k_d N - \alpha_1 \rho_1^{m+1} \rho_2^{m+1} - \alpha_2 \rho_1^{m+1} \rho_3^{m+1}, \\ \dot{\xi}_2^{m+1} &= k_d N - \alpha_1 \rho_1^{m+1} \rho_2^{m+1}, \\ \dot{\xi}_3^{m+1} &= -\alpha_2 \rho_1^{m+1} \rho_3^{m+1}, \\ \rho_e^{m+1} &= \rho_1^{m+1} + \rho_2^{m+1} + \rho_3^{m+1} \\ \varepsilon^{m+1} &= \varepsilon \left[1 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} (\rho^{m+1} - \rho_0) \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где также учитывается влияние термического расширения на диэлектрическую проницаемость среды (за счет коэффициента α_ε), а также на объемную плотность заряда в уравнении Пуассона и Навье – Стокса, но не в других уравнениях, т. к. в них поправки, вносимые термическим расширением, имеют более высокий порядок малости, поэтому могут не учитываться.

Таким образом, в данном исследовании ЭГД-явления моделируются по-

средством численного решения системы, состоящей из уравнений (8) и (9), методом конечных элементов.

Начальные и граничные условия

Выбор начальных и граничных условий для уравнений (8) и (9) также является достаточно сложной задачей, часто основанной на допущении некоторых предположений относительно характера течения жидкости. Как правило, некорректный выбор начальных условий приводит к тому, что в течении жидкости начинаются переходные про-

цессы, на установление которых требуется некоторое время. Предположения о начальных значениях функций k и ε связаны с выбором параметра l_0 (default mixing length), обычно равного среднему размеру вихря в течении. Тогда начальные значения k и ε [12]

$$k_0 = c_{bc} \vartheta_0^2, \quad \varepsilon_0 = C_\mu \frac{k_0^{3/2}}{l_0}, \quad (10)$$

где $c_{bc} \in [0,003, 0,01]$ – эмпирическая константа; ϑ_0 – характерная начальная скорость.

Граничные условия на функции k и ε обычно выбираются с использованием так называемых "wall functions", т. е. эмпирических функций, описывающих течение жидкости вблизи стенок, где уравнения k – ε -модели, как и других приближенных моделей, недостаточно корректны. Данные функции задают следующие значения на границах жидкости [12]:

$$k = \frac{u_\tau^2}{\sqrt{C_\mu}}, \quad \varepsilon = \frac{u_\tau^3}{k y}, \quad (11)$$

где $u_\tau = \sqrt{\frac{\eta}{\rho} \frac{\partial V_{||}}{\partial n}}$; $V_{||}$ – компонента скорости, параллельная стенке; n – внутренняя нормаль к стенке; $k = 0,41$ – константа Кармана; y – расстояние от стенки до слоя жидкости, где k – ε -модель уже корректно применима. Для расстояния y справедлива оценка, основанная на использовании приведенной длины: $y = \frac{\eta y_+}{\rho u_\tau}$, где $y_+ \approx 11,06$. С другой

стороны, значение y_+ также часто является в некоторой степени неопределенным (в некоторых случаях для корректного воспроизведения поведения жидкости значение y_+ может достигать 300) [13].

Результаты и их обсуждение

Численное решение полученной системы уравнений (8)–(9) проводилось с помощью библиотеки FreeFEM v3 для языка программирования C++. Данная библиотека предоставляет набор алгоритмов решения систем линейных уравнений, возникающих в задачах метода конечных элементов, алгоритмы автоматической триангуляции области определения решаемых уравнений, численного дифференцирования и интегрирования, а также составление матрично-векторной формы системы по ее слабой форме [14].

Численное моделирование ЭГД-процессов было проведено для следующих систем электродов: «два параллельных провода», «игла над плоскостью» и «параллельные плоскости» в кювете квадратной формы. Указанные системы имеют следующие геометрические характеристики:

1) кювета: длина – 10 см, ширина – 10 см; для генерации сетки на каждой из сторон разбивалась на 150 узлов;

2) «два параллельных провода»: радиус первого провода – 5 мм, радиус второго провода – 5 мм, расстояние между

проводами – 5 см; катодом является правый провод; для генерации сетки окружности разбивалась на 50 узлов;

3) «игла над плоскостью»: длина плоскости – 8 см, толщина плоскости – 2 мм, длина иглы – 2 см, толщина иглы – 0.5 мм, расстояние от левой стенки до плоскости – 3 см; катодом является игла; для генерации сетки длинные стороны плоскости разбивались на 150 узлов, короткие – на 3 узла, длинные стороны иглы разбивались на 80 узлов, острие на – 20 узлов;

4) «параллельные плоскости»: длина первой плоскости – 8 см, толщина первой плоскости – 2 мм, длина второй плоскости – 8 см, толщина второй плоскости – 2 мм, расстояние между плоскостями и соответствующими стенками – 1 см; катодом является правая плоскость. Для генерации сетки длинные стороны плоскостей разбивались на 150 узлов, короткие – на 3 узла.

Во всех случаях для диэлектрической жидкости были заданы следующие физические характеристики: $\rho_0 = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\alpha_T = 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $C_p = 2 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$, $k_T = 0,1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Нужно отметить, что данные параметры не соответствуют какой-либо известной диэлектрической жидкости, а являются характерными значениями соответствующих величин.

Для реализации трехионной модели (9) были выбраны следующие значения постоянных:

$$\varepsilon = 2; \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = 0,015 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$q_1 = e \text{ Кл}; \quad q_2 = -e \text{ Кл}; \quad q_3 = -e \text{ Кл};$$

$$b_1 = \frac{10^{-8}}{|q_1|} \text{ м}^2/(\text{Дж} \cdot \text{с});$$

$$b_2 = \frac{10^{-8}}{|q_2|} \text{ м}^2/(\text{Дж} \cdot \text{с});$$

$$b_3 = \frac{10^{-8}}{|q_3|} \text{ м}^2/(\text{Дж} \cdot \text{с});$$

$D_1 = D_2 = D_3 = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Начальные концентрации примесных ионов: $\rho_1^0 = 10^{-10} \text{ Кл/м}^3$, $\rho_2^0 = -10^{-10} \text{ Кл/м}^3$.

Для начальных (10) и граничных (11) условий k - ε -модели выбраны следующие параметры: $c_{bc} = 0,005$, $\vartheta_0 = 1 \text{ мм/с}$, $l_0 = 1 \text{ см}$, $y = 0,1 \text{ мм}$. Во всех рассматриваемых случаях численное моделирование проводилось при разности потенциалов между электродами, равной 3 кВ, постоянном инжекционном потоке, равном $10^{-10} \text{ Кл/(м}^2 \cdot \text{с)}$, с временным шагом равным 0,2 с.

Результаты моделирования для систем электродов «два параллельных провода», «игла над плоскостью» и «параллельные плоскости» представлены на рисунках 1, 2 и 3 соответственно. Во всех случаях был смоделирован процесс начала инжекции во временном интервале от 0 до 30 с, т. к. данный участок вызывает особые затруднения при экспериментальном описании. В результате были получены временные зависимости скорости диэлектрической жидкости, плотности инжекционного заряда и плотности примесного заряда.

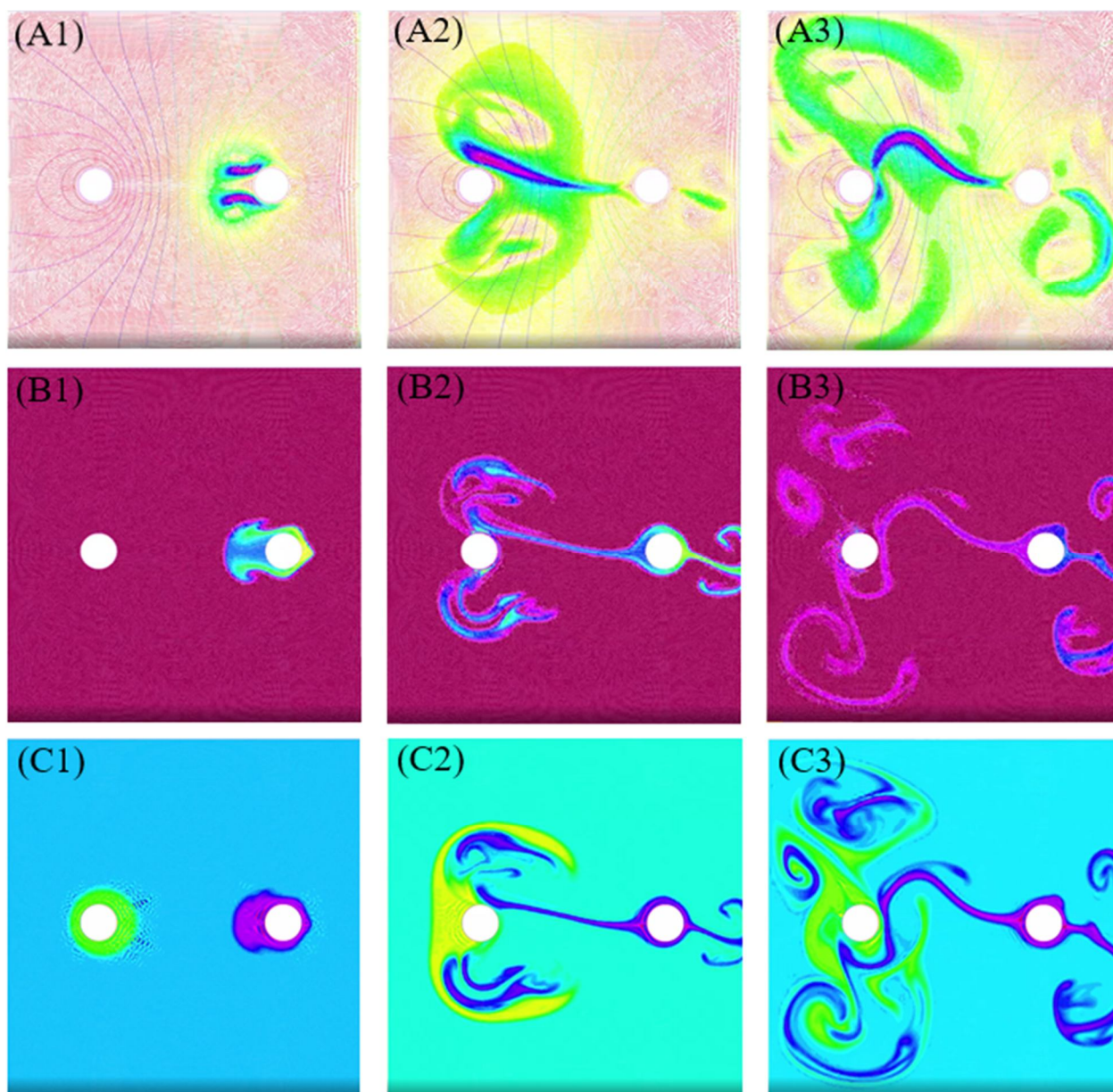


Рис. 1. Результаты численного моделирования для системы электродов «два параллельных провода»: А – распределение скорости диэлектрической жидкости; В – распределение плотности инжекционного заряда; С – распределение плотностей примесных зарядов; 1 – 5 с от начала инжекции; 2 – 15 с; 3 – 25 с

Fig. 1. Results of numerical simulation for the system of electrodes "two parallel wires": A – distribution of the velocity of the dielectric liquid; B – distribution of the density of the injection charge; C – distribution of the density of impurity charges; 1 – 5 s from the beginning of the injection; 2 – 15 s; 3 – 25 s

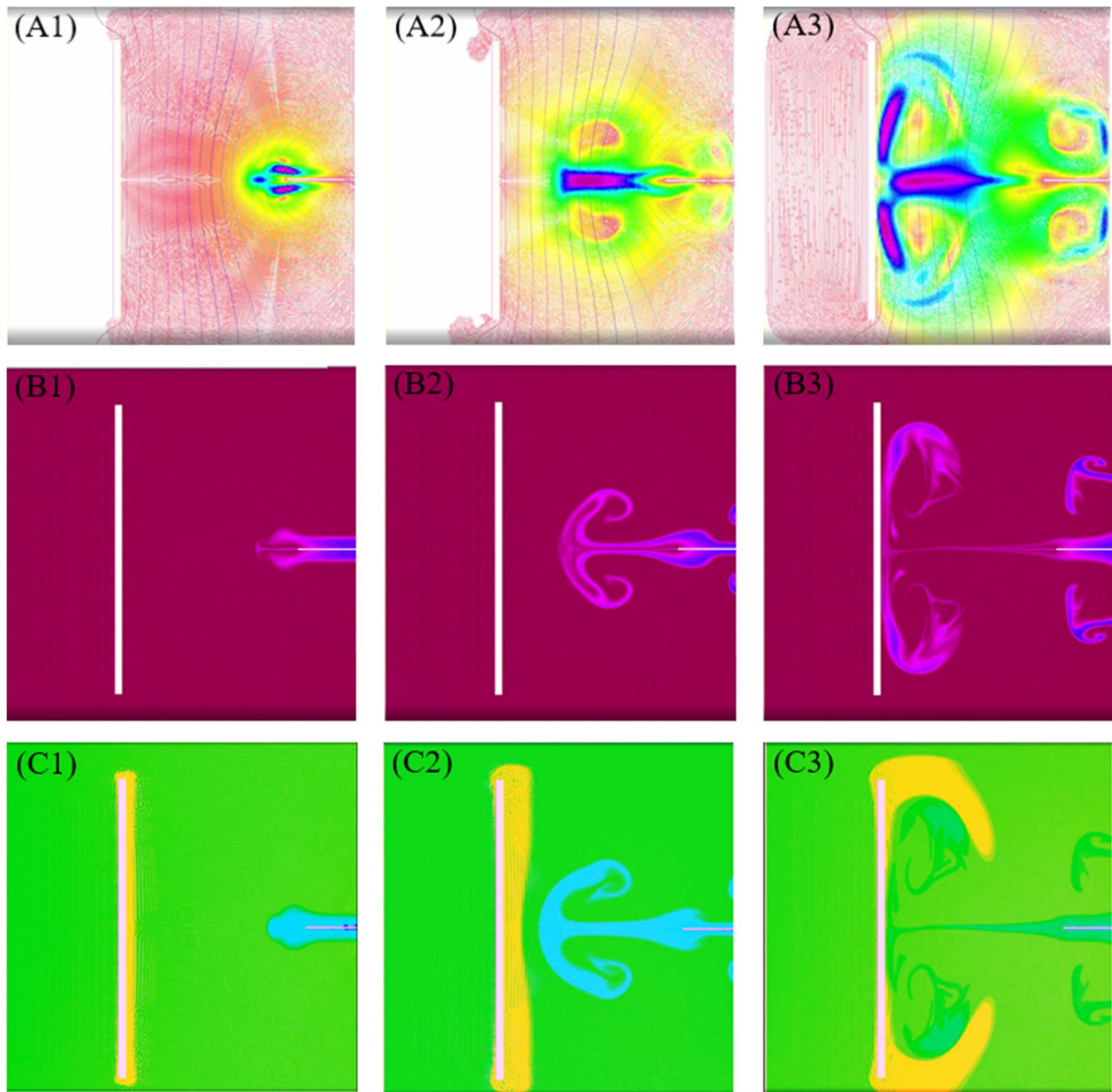


Рис. 2. Результаты численного моделирования для системы электродов «иголка над плоскостью»: А – распределение скорости диэлектрической жидкости; В – распределение плотности инъекционного заряда; С – распределение плотностей примесных зарядов; 1 – 5 с от начала инъекции; 2 – 15 с; 3 – 25 с

Fig. 2. Results of numerical simulation for the system of electrodes "needle over the plane": A – distribution of the velocity of the dielectric liquid; B – distribution of the density of the injection charge; C – distribution of the density of impurity charges; 1 – 5 s from the beginning of the injection; 2 – 15 s; 3 – 25 s

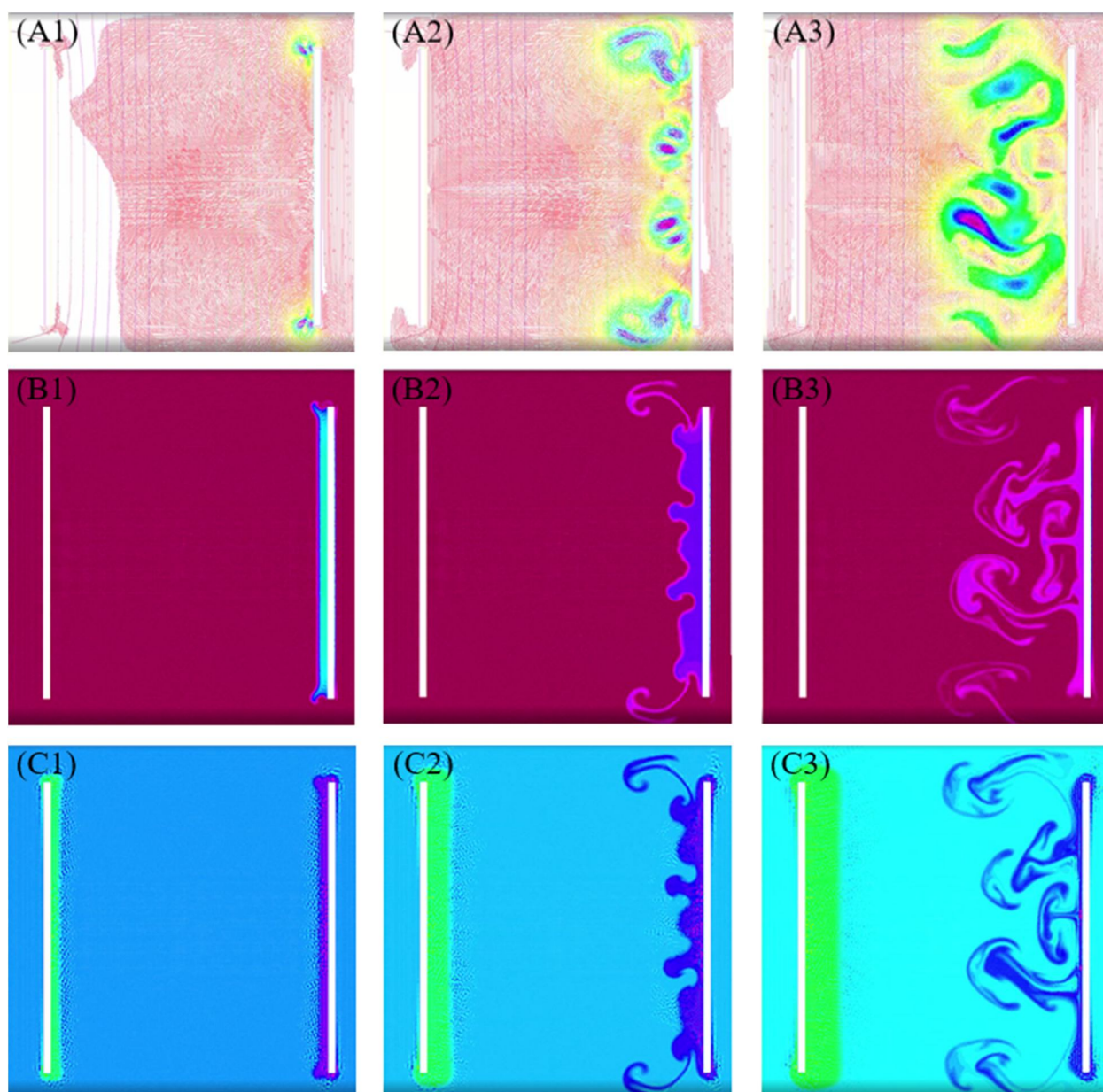


Рис. 3. Результаты численного моделирования для системы электродов «параллельные плоскости»:
 А – распределение скорости диэлектрической жидкости; В – распределение плотности
 инжекционного заряда; С – распределение плотностей примесных зарядов;
 1 – 5 с от начала инъекции; 2 – 15 с; 3 – 25 с

Fig. 3. Results of numerical simulation for the system of electrodes "parallel planes": A – distribution of the
 velocity of the dielectric liquid; B – distribution of the density of the injection charge; C – distribution of
 the density of impurity charges; 1 – 5 s from the beginning of the injection; 2 – 15 s; 3 – 25 s

Проверка корректности полученных
 численных результатов может быть вы-
 полнена посредством сопоставления с

экспериментальными данными. В част-
 ности, распределение скорости жидко-
 сти для системы электродов типа «игла

над плоскостью» было экспериментально изучено и теоретически объяснено в работах [1; 5–7; 15–18]. Результат экспериментального исследования для

системы с расстоянием между электродами $H = 10$ мм и приложенной разностью потенциалов $U = 10$ кВ представлен на рисунке 4 [1; 15].

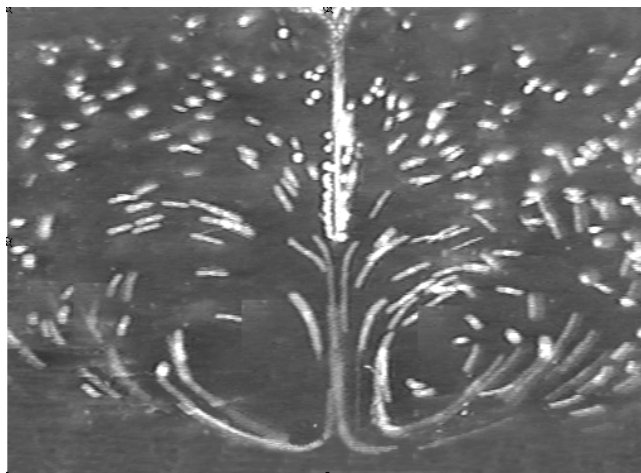


Рис. 4. Распределение скорости диэлектрической жидкости в системе «иголка над плоскостью», полученное экспериментально. $H = 10$ мм, $U = 10$ кВ

Fig. 4. Distribution of the velocity of the dielectric fluid in the "needle over the plane" system, obtained experimentally. $H = 10$ mm, $U = 10$ kV

Сравнение распределений опытно наблюдаемых скоростей, представленных на рисунке 4, четко согласуется с полученными численными расчетными для той же системы электродов для момента времени 25 с (см. рис. 2, А3). В частности, на обоих изображениях возникают два характерных устойчивых вихря с симметричным расположением между иглой и плоскостью. Характерные скорости ЭГД-течений также находятся в согласии с другими численными результатами [19]. Следует отметить, что численное моделирование позволило предсказать существование еще двух вихрей, располагаемых по обе стороны от иглы вблизи правой стенки кюветы, которое не наблюдалось экспериментально. Это может быть объяснено, в

первую очередь, длительностью переходных процессов в экспериментах, что наглядно иллюстрирует сопоставление времени начала инъекции 25 с и времени релаксации, составляющем порядка нескольких минут [20].

Вывод

Разработанная программа позволяет рассчитывать скорости, плотности инъекционного заряда и примесных зарядов и теплообменных процессов в произвольных системах электродов, осуществлять выбор физических характеристик диэлектрической жидкости (плотность, вязкость и т.д.), характеристики примесного состава (концентрацию, коэффициенты подвижности и диффузии,

переносимый заряд и т. д.) и вид инжекционной функции. Полученные результаты численного моделирования хорошо согласуются с опытно наблюдаемыми распределениями скоростей течений диэлектрической жидкости в системе «игла над плоскостью», что свидетельствует об ее адекватности и корректном

выборе систем электро-, гидро- и теплофизических уравнений, описывающих протекающие электроконвекционные процессы. Представленная программа может быть рекомендована для качественного и количественного анализа характеристик теплообменных ЭГД-систем.

Список литературы

1. Кузьменко А. П., Кузько А. Е., Тимаков Д. И. Влияние на зарядообразование электрических полей на поверхностях наноструктурированных // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, № 2. С. 91–96.
2. Барсук Е. С., Жиленкова Д. Э., Кузько А. Е. Электродные системы сеточных ЭГД-насосов и перспективы их развития // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: сборник научных трудов XVI Международной научно-практической конференции. Курск: Университетская книга, 2021. С. 55–61
3. Study of transient processes and the influence of the surface structure of electrodes on heat transfer in a wire EHD heat exchanger / A. I. Zhakin, A. E. Kuzko, P. A. Belov, A. N. Lazarev // Electronic processing of materials. 2011. Vol. 47 (3). P. 54–60.
4. Структурирование на межфазных границах в процессе электроконвекции / П. В. Абакумов, А. И. Жакин, А. П. Кузьменко, А. Е. Кузько, Д. И. Тимаков // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 1. С. 38–44.
5. Жакин А. И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках // Успехи физических наук. 2003. № 1. С. 51–68.
6. Жакин А. И. Электродинамика // Успехи физических наук. Обзоры актуальных проблем. 2012. № 5. С. 495–520.
7. Жакин А. И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках // Успехи физических наук. 2006. № 3. С. 289–310.
8. Стишков Ю. К., Чирков В. А. Особенности структуры приэлектродных диссоциационно-рекомбинационных заряженных слоев при разных уровнях низковольтной проводимости слабопроводящей жидкости // Журнал технической физики. 2013. № 83(12). С. 119–127.
9. Pohl H. Ackland some effects of nonuniform fields on dielectrics // Journal of Applied Physics. 1958. Vol. 29. P. 1182–1188.
10. Smits A. J. Lectures in fluid mechanics: Viscous flows and turbulence / Department of Mechanical Engineering. Princeton, Princeton University, 2009. 432 p.

11. Wilcox D. C. Turbulence modeling for computational fluid dynamics. Third edition. DCW Industries, inc. 2006. 536 p.
12. Jones W. P., Launder B. E. The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence // International journal of heat and mass transfer. 1972. Vol. 15(2). P. 301–314.
13. Kuzmin D., Mierka O. On the implementation of the k – ε turbulence model in incompressible flow solvers based on a finite element discretization. Dortmund, Germany, University of Dortmund, 2006. P. 1–8.
14. Hecht F. New development in FreeFem++ // Journal of numerical mathematics. 2012. Vol. 20(3–4). P. 251–266.
15. Кузько А. Е. Исследование электрофизических процессов в электрогидродинамических устройствах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2002. 167 с.
16. Жакин А. И., Кузько А. Е. Электроконвективный теплообмен через пограничные слои // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39, № 5. С. 79–89.
17. Жакин А. И. Электрогидродинамика заряженных частиц // Успехи физических наук. 2013. Т. 183, № 2. С. 153–177.
18. Кузько А. Е., Кузьменко А. П., Лазарев А. Н. Использование АСМ в расчёте инжекции зарядов при электроконвекции // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 2. С. 32–37.
19. Стишков Ю. К., Чирков В. А. Компьютерное моделирование ЭГД-течений в системе электродов игла-плоскость // Журнал технической физики. 2008. Т. 11, № 78. С. 17–23.
20. Стишков Ю. К. Электрофизические процессы в жидкостях при воздействии сильных электрических полей: монография. М.: Юстицинформ, 2019. 262 с.

References

1. Kuz'menko A. P., Kuz'ko A. E., Timakov D. I. Vliyanie na zaryadoobrazovanie elektricheskikh polei na poverkhnostyakh nanostrukturirovannykh [Effect of Electric Fields on the Surface of Nanostructured Electrodes on Charge Formation]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*, 2013, vol. 58, no. 2, pp. 239–244.
2. Barsuk E. S., Zhilenkova D. E., Kuzko A. E. [Electrode systems of grid EHD pumps and prospects for their development]. *Sovremennye instrumental'nye sistemy, informatsionnye tekhnologii i innovatsii. Sbornik nauchnykh trudov XVI Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Modern instrumental systems, information technologies and innovations. Collection of scientific papers of the XVI International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2021, pp. 55–61.

3. Zhakin A. I., Kuzko A. E., Belov P. A., Lazarev A. N. Study of transient processes and the influence of the surface structure of electrodes on heat transfer in a wire EHD heat exchanger. *Electronic processing of materials*. 2011, no. 47 (3), pp. 54–60.
4. Abakumov P. V. Zhakin A. I., Kuzmenko A. P., Kuzko A. E., Timakov D. I. Strukturovanie na mezhfaznykh granitsakh v protsesse elektrokonveksii [Structuring at interphase boundaries in the process of electroconvection]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2011, no. 1, pp. 38–44.
5. Zhakin A. I. Ionnaya elektroprovodnost' i komplekssoobrazovanie v zhidkikh dielektrikakh [Ionic electrical conductivity and complex formation in liquid dielectrics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2003, no. 1, pp. 51–68.
6. Zhakin A. I. Elektrogidrodinamika [Electrohydrodynamics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk. Obzory aktual'nykh problem = Uspekhi Fizicheskikh Nauk. Surveys of topical problems*, 2012, no. 5, pp. 495–520.
7. Zhakin A. I. Prielektrodneye i perekhodnye protsessy v zhidkikh dielektrikakh [Near-electrode and transient processes in liquid dielectrics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2006, no. 3, pp. 289–310.
8. Stishkov Yu. K., Chirkov V. A. Osobennosti struktury prielektrodneykh disotsiatsionno-rekombinatsionnykh zaryazhennykh sloev pri raznykh urovnyakh nizkovol'noi provodimosti slaboprovodyashchei zhidkosti [Features of the structure of near-electrode dissociation-recombination charged layers at different levels of low-voltage conductivity of a weakly conductive liquid]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of technical physics*, 2013, no. 83(12), pp. 119–127.
9. Pohl H. Ackland Some effects of nonuniform fields on dielectrics. *Journal of Applied Physics*. 1958, vol. 29, pp. 1182–1188.
10. Smits A. J. Lectures in fluid mechanics: Viscous flows and turbulence. Princeton, Princeton University Publ., 2009. 432 p.
11. Wilcox D. C. Turbulence modeling for computational fluid dynamics. Third edition. DCW Industries, inc., 2006. 536 p.
12. Jones W. P., Launder B. E. The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence. *International journal of heat and mass transfer*, 1972, vol. 15(2), pp. 301–314.
13. Kuzmin D., Mierka O. On the implementation of the k – ε turbulence model in incompressible flow solvers based on a finite element discretization. Dortmund, Germany, University of Dortmund Publ., 2006, pp. 1–8.
14. Hecht F. New development in FreeFem++. *Journal of numerical mathematics*, 2012, vol. 20(3-4), pp. 251–266.

15. Kuzko A. E. Issledovanie elektrofizicheskikh protsessov v elektrogidrodinamicheskikh ustroystvakh. Diss. cand. fiz.-mat. nauk [Research of electrophysical processes in electrohydrodynamic devices. Cand. physics and mathem. sci. diss.]. Kursk, 2002. 167 p.
16. Zhakin A. I., Kuzko A. E. Elektrokonvektivnyi teploobmen cherez pogranichnye sloi [Electroconvective heat transfer through boundary layers]. *Teplofizika vysokikh temperatur = Thermal physics of high temperature tour*, 2001, no. 5, vol. 39, pp. 79–89.
17. Zhakin A. I. Elektrogidrodinamika zaryazhennykh chastits [Electrohydrodynamics of charged surfaces]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2013, no. 2, vol. 183, pp. 153–177.
18. Kuzko A. E., Kuzmenko A. P., Lazarev A. N. Ispol'zovanie ASM v raschete inzhetskii zaryadov pri elektrokonveksii [The use of AFM in the calculation of charge injection during electroconvection]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2013, no. 2, pp. 32–37.
19. Stishkov Yu. K., Chirkov V. A. Komp'yuternoe modelirovanie EGD-techenii v sisteme elektrodov igla-ploskost' [Computer modeling of EHD flows in the needle-plane electrode system]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of technical physics*, 2008, no. 78, vol. 11, pp. 17–23.
20. Stishkov Yu. K. Elektrofizicheskie protsessy v zhidkostyakh pri vozdeistvii sil'nykh elektricheskikh polei [Electrophysical processes in liquids under the influence of strong electric fields]. Moscow, Yustitsinform Publ., 2019. 262 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Прибылов Александр Александрович, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pribylovaleksandr99@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7565-1874,

Alexander A. Pribylov, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pribylovaleksandr99@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7565-1874,

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 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

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

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

Пауков Владимир Митрофанович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: paukov.vm@yandex.ru

Vladimir M. Paukov, 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: paukov.vm@yandex.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

Новиков Кирилл Константинович, студент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: knk81329@gmail.com

Kirill K. Novikov, Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: knk81329@gmail.com

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-130-145>

О возможности использования углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в качестве фильтров для нужд экологии

С. В. Борознин¹ ✉

¹ Волгоградский государственный университет
пр. Университетский 100, г. Волгоград 400062, Российская Федерация

✉ e-mail: boroznin@volsu.ru

Резюме

Цель исследования. Целью данной работы является проведение модельного эксперимента по изучению возможности внешней адсорбционной способности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора в отношении фтора и хлора с применением современных квантово-химических методов расчета, а именно теории функционала плотности.

Методы. С целью уточнения механизмов адсорбции газовых атомов на поверхность бороуглеродных нанотрубок и зависимости данных процессов от концентрации примесных атомов бора были использованы результаты модельных экспериментов, проведенных с применением теории функционала плотности.

Результаты. При увеличении концентрации примесных атомов бора наблюдаются положительные эффекты, обусловленные большей электрической неоднородностью рассматриваемой структуры. Во-первых, при росте концентрации происходит исчезновение потенциального барьера, что делает реализацию адсорбции более вероятной. При этом именно при локализации адсорбционных центров для атома хлора вблизи бора (над центром связи) или непосредственно над В энергия адсорбции принимает максимальные значения, что позволяет сделать вывод об образовании стабильного комплекса, то есть гетероструктура, основанная на равновесной концентрации бора и углерода, является весьма вероятным адсорбентом хлора. Как и в случае с атомарным хлором, наиболее вероятными адсорбционными центрами при присоединении атомарного фтора выступают либо сам атом бора, либо центр связи между бором и углеродом.

Заключение. Модельные эксперименты позволили сделать вывод о том, что введение примесных атомов бора в углеродные нанотрубки делает их перспективным материалом для решения одной из ключевых проблем современного общества – защиты окружающей среды и здоровья человека от вредных газов.

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

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

Для цитирования: Борознин С.В. О возможности использования углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в качестве фильтров для нужд экологии // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 130–145. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-130-145>

Поступила в редакцию 18.03.2022

Подписана в печать 21.04.2022

Опубликована 31.05.2022

© Борознин С.В., 2022

On the Possibility of Using Carbon Nanotubes with Impurity Boron Atoms as Filters for Environmental Needs

Sergey V. Boroznin¹ ✉

¹ Volgograd State University
100 Universitetskii Ave., Volgograd 400062, Russian Federation

✉ e-mail: r-piter@yandex.ru

Abstract

Purpose of the study. The purpose of this work is to conduct a model experiment to study the possibility of external adsorption capacity of carbon nanotubes containing impurity boron atoms in relation to fluorine and chlorine using modern quantum chemical calculation methods, namely density functional theory.

Methods. In order to clarify the mechanisms of adsorption of gas atoms onto the surface of borocarbon nanotubes and the dependence of these processes on the concentration of impurity boron atoms, the results of model experiments conducted using the density functional theory (DFT) were used.

Results. With an increase in the concentration of impurity boron atoms, positive effects are observed due to the greater electrical inhomogeneity of the structure under consideration. That is, a heterostructure based on the equilibrium concentration of boron and carbon is a very likely chlorine adsorbent. As in the case of atomic chlorine, the most probable adsorption centers upon addition of atomic fluorine are either the boron atom itself or the bonding center between boron and carbon.

Conclusion. Model experiments have allowed us to conclude that the introduction of impurity boron atoms into carbon nanotubes makes them a promising material for solving one of the key problems of modern society – protecting the environment and human health from harmful gases.

Keywords: carbon nanotubes; density functional theory; sorption properties; boration; quantum chemical calculations; environmental filters.

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

For citation: Boroznin S.V. On the Possibility of Using Carbon Nanotubes with Impurity Boron Atoms as Filters for Environmental Needs. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 130–145. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-130-145>

Received 18.03.2022

Accepted 21.04.2022

Published 31.05.2021

Введение

Проблемы экологии в настоящее время находятся на переднем плане многих исследований, направленных на улучшение взаимодействия человечества с нашей планетой. При этом вода является одним из важнейших природных элементов, без которого невозможно существование жизни в целом и

многих направлений деятельности человечества в частности. Но рост промышленности негативно сказывается на всей окружающей среде, включая и воду, что за последние годы привело к ужасающему падению ее чистоты и качества. Многие попадающие в воду примеси обладают повышенной токсичностью. К ним можно отнести фтор и хлор, а поступление этих материалов в грунтовые

воды названо одной из серьезнейших проблем в сфере охраны окружающей среды [1]. Помимо этого, содержание в воде указанных элементов оказывает крайне негативное влияние на здоровье человека. Как правило, извлечение данных веществ из окружающей среды затруднительно в силу их сильной степени дисперсности и микроколичеств, которые тяжело уловить существующим фильтрующим системам. В настоящее время для улавливания этих компонентов используются такие вещества, как специально активированный алюминий [2–4], цеолит [5–6], слоистые гидроксиды [7] и наноструктурированный сферический адсорбент [8]. Однако указанные материалы обладают своими недостатками, такими как высокая растворимость и низкая пропускная способность в необходимых масштабах.

Углеродные нанотрубки являются новым материалом, чьи сорбционные свойства могут быть полезны при использовании в качестве фильтрующего материала [9], тем более в последнее время появились исследования, в которых подтверждается успешная возможность присоединения фтора и хлора к поверхности графеновых нанослоев [10]. Но для улучшения сорбционной способности исследователями предлагаются различные модификации углеродных нанотрубок, одной из самых перспективных среди которых называется реакция замещения с атомами бора [11]. Данный наноматериал был подробно теоретически исследован [12–15] и было

обнаружено, что появление гетероструктуры приводит к улучшению сорбционной активности за счет возникновения зарядового распределения на поверхности нанотрубки. Также было высказано предположение, позже подтвержденное экспериментально [16], что при введении борных примесей в нанотрубки становится возможным детектировать факт захвата вещества по изменению ВАХ, что крайне полезно при исследовании фильтрующей способности столь малых объектов в отношении микроколичеств вещества. Также уже было проверено положительное влияние на безопасность окружающей среды и человека боросодержащих нанотрубок при их удерживании молекул вредного газа – фосгена [17].

Поэтому *целью данной работы* является проведение модельного эксперимента по изучению возможности внешней адсорбционной способности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора в отношении фтора и хлора с применением современных квантово-химических методов расчета, а именно теории функционала плотности. Проведенные исследования позволят выявить основные физико-химические характеристики рассматриваемых процессов и выдвинуть предположение о целесообразности использования боросодержащих углеродных нанотрубок в качестве фильтрующего материала для вредных материалов на примере фтора и хлора.

Материалы и методы

Одним из наиболее востребованных в квантово-химических расчетах методов является теория функционала плотности. Она основана на уравнении Кона – Шэма, которое имеет вид

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r)\Psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\Psi_{i\sigma}(r). \quad (1)$$

При этом данное выражение и сама теория за время своего существования претерпело большое количество модификаций, на его основе были разработаны многие функционалы, применяемые для решения различных материаловедческих задач.

В рамках изучаемых нанообъектов наибольшую востребованность имеет обменный функционал BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr). Его модифицированной версией является приближение B3LYP.

Описываемый гибридный функционал является особой аппроксимацией обменно-корреляционного функционала в рамках метода функционала плотности. Данный функционал получается путем суммирования обменно-корреляционной энергии, вычисленной одним из известных способов (неэмпирическим методом, с помощью аппроксимации LDA или с применением эмпирических методов) и обменной энергии, полученной с помощью расчетов по методу Хартри – Фока.

Указанный функционал обменной энергии называется неявным, поскольку он выражается не через электрон-

ную плотность, а с помощью орбиталей Кона – Шэма.

Повышение точности расчетов с применением метода Хартри – Фока достигается за счет того, что при вычислении многих параметров с применением методов функционалов *ab initio* плохо удается учесть их нелокальность.

В качестве примеров таких параметров можно привести энергию атомизации, колебательные частоты и геометрию системы.

Правила построения таких функционалов основаны на линейной комбинации обменного функционала E_X^{HF} и набора обменно-корреляционных функционалов, связанных с электронной плотностью. В основе подбора параметризующихся значений этих линейных комбинаций лежит анализ экспериментальных данных. Из-за привлечения данных экспериментальных исследований приведенные методы можно отнести к полумэмпирическим.

Как уже говорилось выше, самым распространенным среди используемых функционалов является B3LYP (трехпараметрический функционал Беке, Ли – Янга – Парра). Вид функционала определяется выражением

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + b(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}), \quad (2)$$

где $a = 0,2$; $b = 0,72$; $c = 0,81$; E_X^{GGA} – функционал Беке; E_C^{GGA} – корреляционный функционал Ли – Янга – Парра.

Главной слабостью метода функционала плотности является то, что крайне сложно оценить точность и корректность применения того или иного функционала без сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными или с итогами расчетов с применением других методов. С другой стороны, после такого сопоставления, как правило, становится видно, что точность расчетов по теории функционала плотности сопоставима с *ab initio*, но при этом требует намного меньше временных затрат.

Модельный эксперимент представляет собой локальный процесс взаимодействия нескольких атомов поверхности нанотрубки и атомарного хлора или фтора, поэтому применение моделей молекулярного кластера в этом случае является эффективным. Выбранные кластеры бороуглеродных нанотрубок содержали 6 гексагонов по окружности и

обладали цилиндрической симметрией, что хорошо согласуется с правилами построения нанотрубок с различной взаимной ориентацией атомов С и В, соответствующих различным типам.

На рисунке 1 обозначены зеленым маркером места приближения атомов Сl и F: I) атомы В или С однослойной нанотрубки, II) центр химической связи атомов однослойной нанотрубки, при её ориентации от вершины гексагона к соседнему атому, III) центр химической связи атомов, лежащих на боковой грани гексагона, IV) в середину гексагона. Варианты расположения адсорбционного центра выбирались не случайно, а по аналогии с исследованиями других авторов, чтобы получить данные для сравнительного анализа и подтвердить корректность проводимых исследований [18].

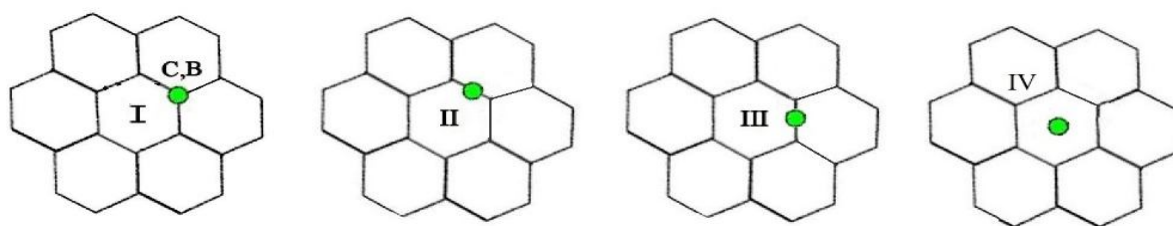


Рис. 1. Расположение адсорбционных центров на поверхности углеродной нанотрубки, содержащей примесные атомы бора

Fig. 1. The location of adsorption centers on the surface of a carbon nanotube containing impurity boron atoms

Рассмотрим механизм адсорбирования атома на поверхность углеродной нанотрубки с примесными атомами бора

на примере первого варианта локализации адсорбционного центра. Движение

адатома осуществлялось по перпендикуляру к центральной оси, проложенному через адсорбционный центр, которому в рассматриваемом случае соответствовал атом нанотрубки. По результатам квантово-химических расчетов были получены энергетические параметры процессов, позволившие построить энергетические кривые механизма приближения, изображенные на рисунках 3 и 4. Основываясь на данных анализа энергетических кривых, можно сделать вывод об успешной реализации образования адсорбционного комплекса «нанотрубка – атом газа».

Результаты и их обсуждение

Для изучения сорбционной способности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора в отношении атомов хлора и фтора, на первом этапе исследования в качестве модели были выбраны наиболее распространенные нанотрубки такого типа, а именно

BC_3 типов А и Б атомного упорядочения [19].

В результате проведенного моделирования с использованием методов квантовой химии получены энергетические кривые процессов адсорбирования атомарного хлора к углеродной BC_3 нанотрубке с примесными атомами бора.

Отсутствие на энергетических кривых для большинства случаев характерных потенциальных ям соответствует отсутствию адсорбции атомарного хлора на исследуемый вид нанотрубок. Факт адсорбции замечен лишь на кривых для двух вариантов и типов нанотрубок: физическая адсорбция атома хлора при его приближении к центру гексагона нанотрубок А типа и над связью В-В для Б типа. Полученные адсорбционные комплексы показаны на рисунках 2, 3, 4.

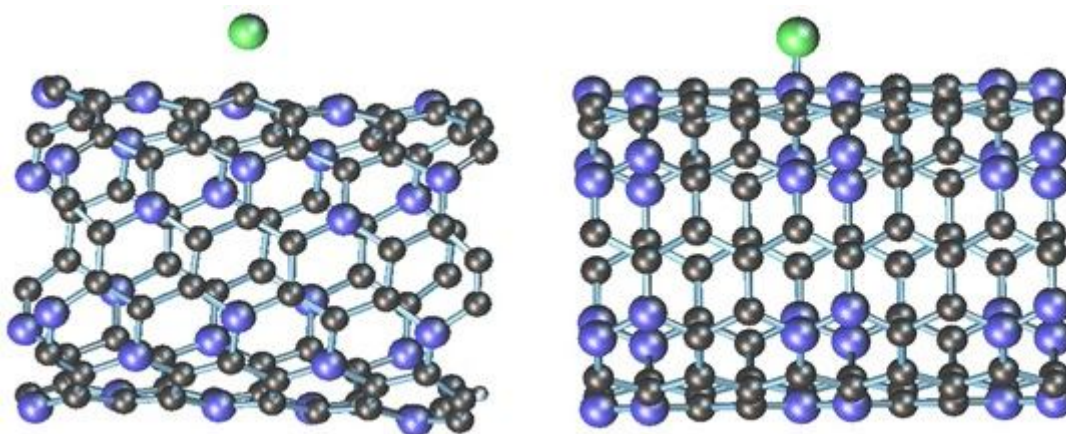


Рис. 2. Кластер BC_3 нанотрубки (6,6) типов А (слева) и Б (справа) с атомом хлора на поверхности

Fig. 2. Cluster of BC_3 nanotubes (6,6) of types A (left) and B (right) with a chlorine atom on the surface

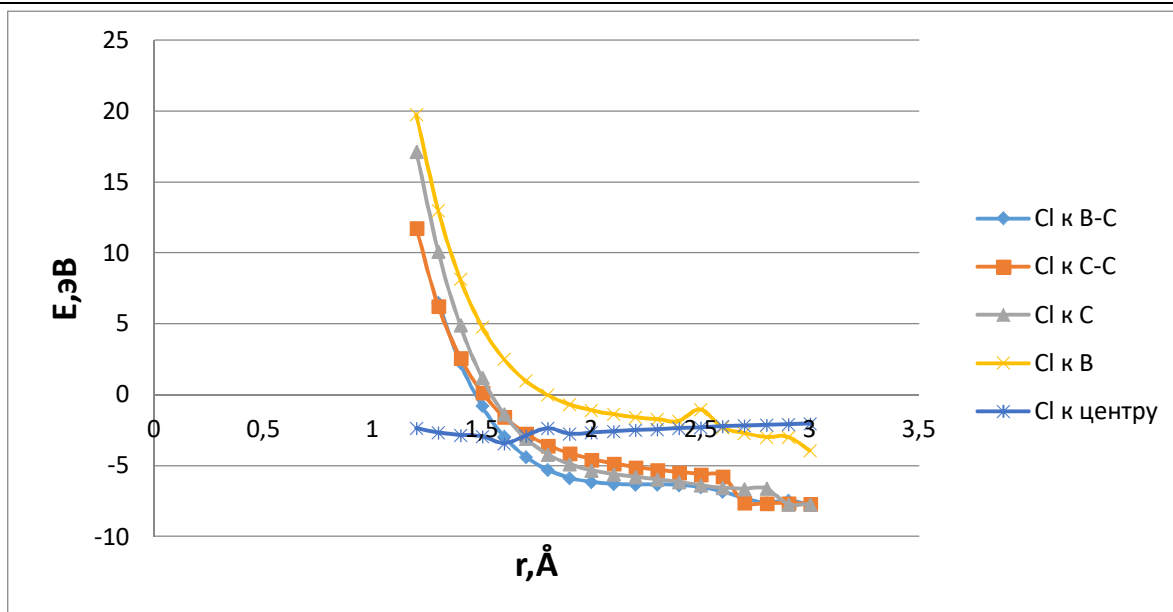


Рис. 3. ППЭ адсорбции атомарного хлора на поверхность углеродных (6, 6) нанотрубок с примесными атомами бора BC_3 типа А (справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению Cl над нанотрубкой)

Fig. 3. PPE of adsorption of atomic chlorine on the surface of carbon (6, 6) nanotubes with impurity boron atoms of type A BC_3 (on the right, the designation of each curve is marked according to the position of Cl above nanotube)

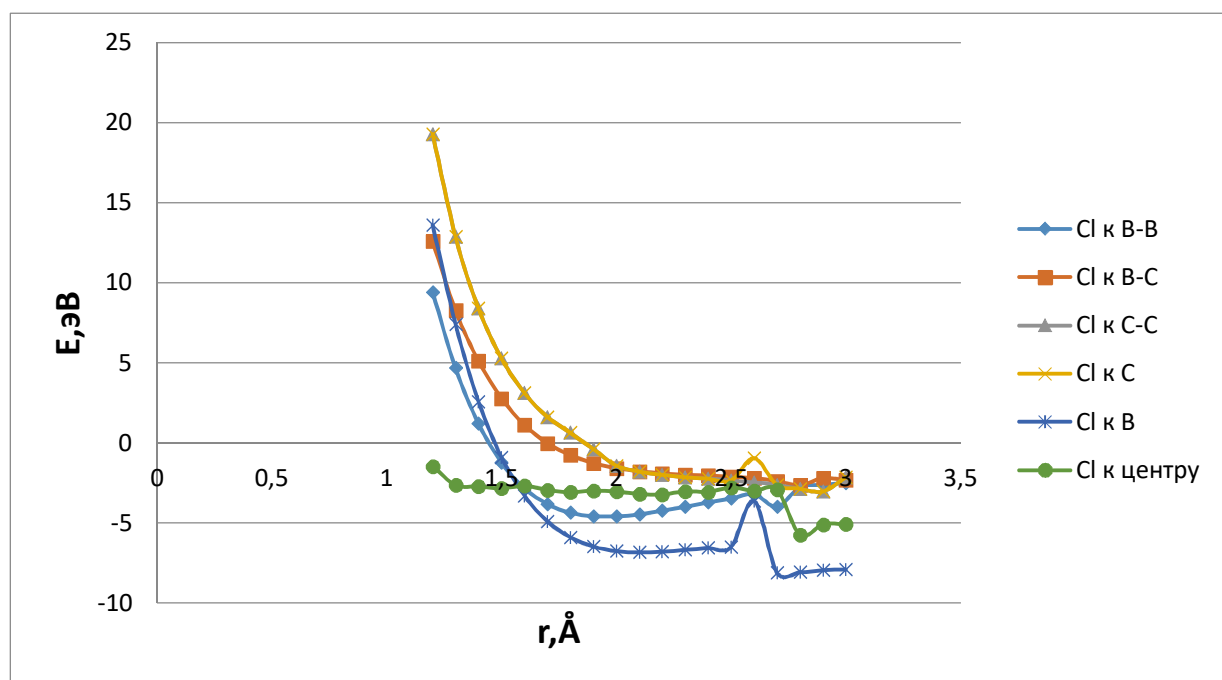


Рис. 4. ППЭ адсорбции атомарного хлора на поверхность углеродных (6, 6) нанотрубок с примесными атомами бора BC_3 типа Б. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению Cl над нанотрубкой

Fig. 4. The adsorption of atomic chlorine on the surface of carbon (6, 6) nanotubes with impurity boron atoms BC_3 type B. On the right, the designation of each curve is marked according to the position of Cl above nanotube

Оптимизация геометрии системы показала, что при взаимодействии нанотрубки с атомарным хлором пространственная структура нанотрубки начинает меняться с дистанции между объектами 0,25 нм. Изначально оба атома бора притягиваются к атому хлора, который, в свою очередь, начинает приближение к одному из них с образованием на расстоянии 0,19 нм химической связи, после чего оба атома В поверхности нанотрубки возвращаются на свое исходное

состояние, а в получившемся адсорбционном комплексе длина связи Cl–В сокращается до 0,12 нм, таким образом, пройдя ряд изменений, углеродная нанотрубка с примесными атомами бора, на которые адсорбирован атомарный хлор, возвращается к своему исходному состоянию с сохранением цилиндрической симметрии.

В таблице представлены основные энергетические и геометрические параметры исследуемых процессов.

Таблица. Энергии адсорбции для различных атомов газовой фазы при приближении к углеродным нанотрубкам с различным содержанием примесных атомов бора

Table. Adsorption energies for various atoms of the gas phase when approaching carbon nanotubes with different content of impurity boron atoms

Тип нанотрубки	Вариант ориентации	$E_{ад}$, эВ	
		F	Cl
BC	Над атомом	6,2	9,9 (C)
		13,1	12,73 (B)
	Над центром связи	10,92	14,5
	Над центром гексагона	5,19	7,8
BC ₃	Над атомом		–
			–
	Над центром связи		4,58
	Над центром гексагона		3,43

Следующим этапом исследований стало изучение поверхностной адсорбции атома Cl на углеродную нанотрубку, содержащую 50% примесных атомов бора типа (6, 6). Механизм адсорбции рассматривался аналогично случаям

присоединения атомов хлора к нанотрубке, описанным выше. Виды профилей поверхности потенциальной энергии приведены на рисунке 5, а также основные энергетические характеристики процессов, приведены в таблице.

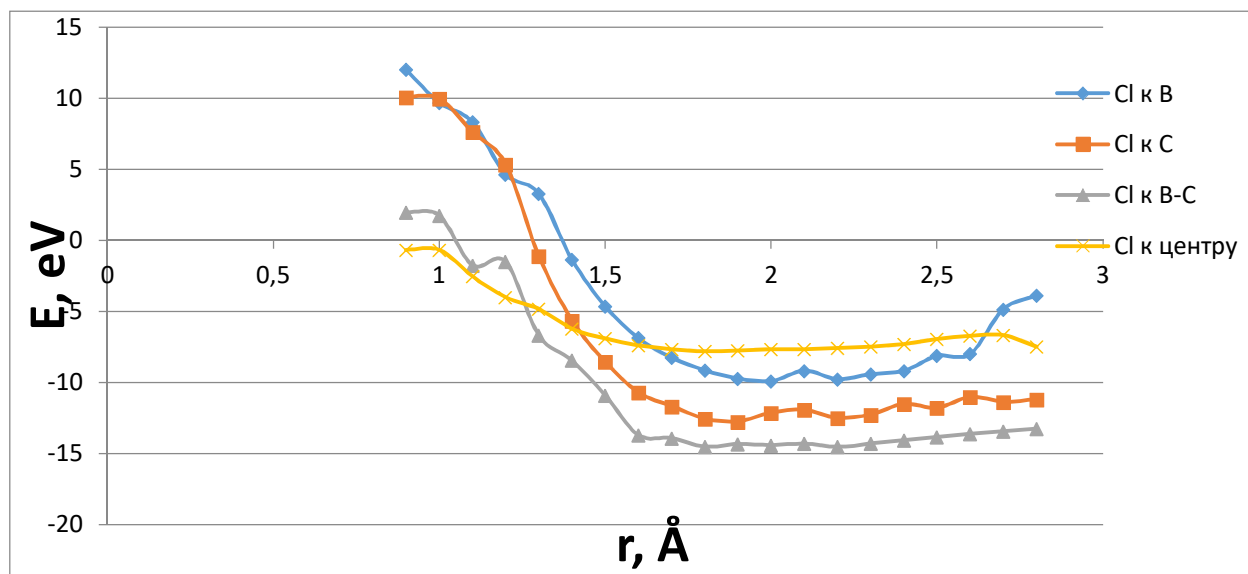


Рис. 5. ППЭ адсорбции атомарного хлора на поверхность углеродных (6, 6) нанотрубок с примесными атомами бора типа ВС. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению Cl над нанотрубкой

Fig. 5. PPE adsorption of atomic chlorine on the surface of carbon (6, 6) nanotubes with impurity boron atoms of the BC type. On the right, the designation of each curve is marked according to the position of Cl above nanotube

По результатам исследования было установлено, что увеличение примесных атомов бора оказывает положительное влияние на протекание процесса адсорбции. Во-первых, при росте концентрации происходит исчезновение потенциального барьера, что делает реализацию адсорбции более вероятной. При этом именно при локализации адсорбционных центров вблизи атомов бора (над центром связи) или непосредственно над атомом, энергия адсорбции принимает максимальные значения, что позволяет сделать вывод об образовании стабильного комплекса, т. е. гетероструктура, основанная на равновесной концентрации бора и углерода, является весьма вероятным адсорбентом хлора.

Поскольку именно углеродные нанотрубки, содержащие 50% примесных атомов бора, оказались более эффективными адсорбентами хлора, проведение модельного эксперимента по удержанию фтора также проводилось на данном виде наноструктур.

При изучении адсорбции атомарного фтора на поверхность углеродной (6, 6) нанотрубки с примесными атомами бора (рис. 6) расположение адсорбционных центров выбиралось таким же, как и представленное на рисунке 1. В результате моделирования пошагового приближения атомарного фтора к поверхности ВС нанотрубки были получены профили поверхности потенциальной энергии исследуемых явлений, приведенные на рисунке 7.

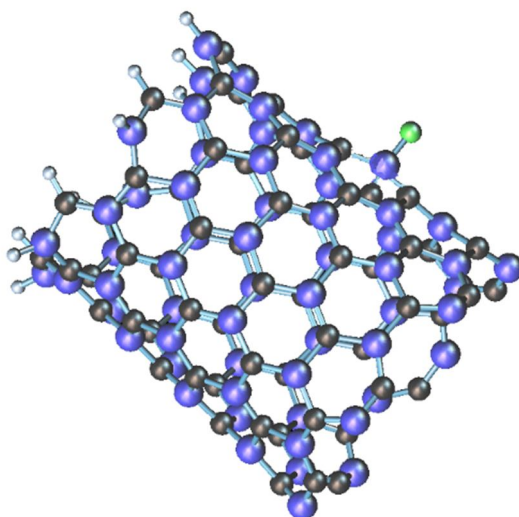


Рис. 6. Образование адсорбционного комплекса между ВС нанотрубкой и атомом F

Fig. 6. Formation of an adsorption complex between the BC nanotube and the F atom

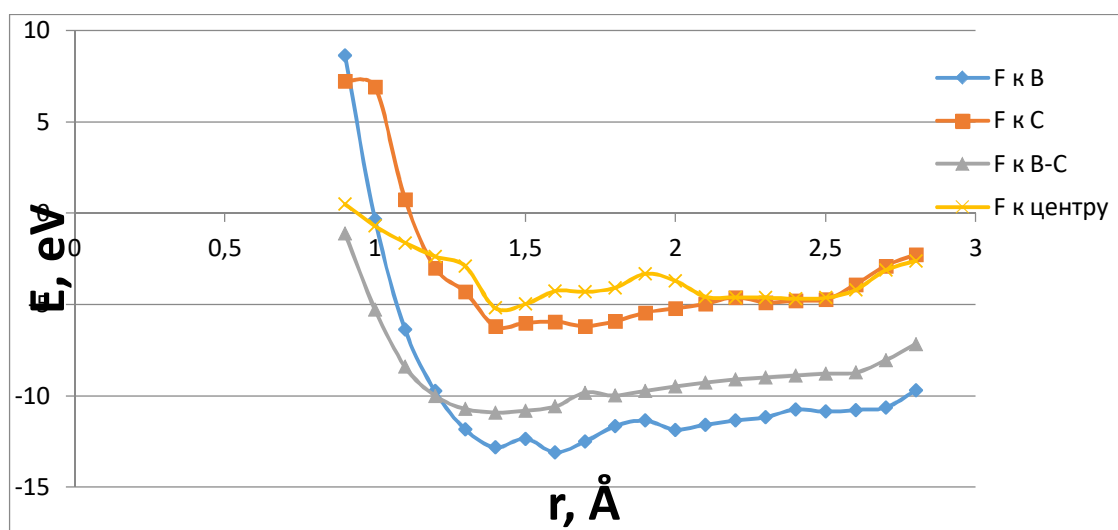


Рис. 7. ППЭ адсорбции атомарного фтора на поверхность углеродных (6, 6) нанотрубок с примесными атомами бора типа ВС (справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению F над нанотрубкой)

Fig. 7. PPE adsorption of atomic fluorine on the surface of carbon (6, 6) nanotubes with impurity boron atoms of the BC type (the designation of each curve is marked on the right, according to the position of F above nanotube)

В этом случае, как и при присоединении атома Cl, происходит безбарьерное присоединение фтора к поверхности нанотрубки, а длина образующейся связи и значения энергии адсорбции сви-

детельствуют о факте химической адсорбции F при взаимодействии с углеродными боросодержащими (6, 6) нанотрубками типа ВС. Самая высокая вероятность реализации адсорбции с точки

зрения энергетических затрат приходится на вариант, при котором в качестве адсорбционного центра выступает атом бора поверхности нанотрубки. При этом атом В, выступающий в качестве адсорбционного центра, выдвигается на 0,02 нм относительно поверхности нанотрубки в сторону адсорбирующегося атома, как это показано на рисунке 6.

Как и в случае с атомарным хлором, наиболее вероятными адсорбционными центрами оказываются участки, содержащие примесные атомы бора: либо сам атом, либо центр связи между бором и углеродом. Расстояния адсорбции, как и значения энергий, позволяют сделать вывод о том, что происходит образование стабильного адсорбционного комплекса, способного надежно удерживать вредную примесь.

При сравнительном анализе процессов адсорбции атомарного хлора на внешнюю поверхность углеродных и боросодержащих нанотрубок было установлено, что углеродные нанотрубки являются более эффективными адсорбентами. Это обусловлено тем, что при присоединении к боросодержащим нанотрубкам появляется потенциальный барьер, для преодоления которого требуются энергетические затраты. Однако стоит отметить тот факт, что наиболее вероятным является механизм присоединения атома хлора к середине связи между атомами бора. Также стоит отметить, что только в случае бороуглеродных нанотрубок типа А происходит при-

соединение атома хлора к центру гексагона, т. е. можно предположить, что при необходимости насыщения атома хлора внутрь нанотрубки через боковую поверхность стоит проводить допирование, чтобы ориентировать атомы хлора именно над центром гексагона.

При увеличении концентрации примесных атомов бора наблюдаются положительные эффекты, обусловленные большей электрической неоднородностью рассматриваемой структуры. Во-первых, при росте концентрации происходит исчезновение потенциального барьера, что делает реализацию адсорбции более вероятной. При этом именно при локализации адсорбционных центров для атома хлора вблизи бора (над центром связи) или непосредственно над В, энергия адсорбции принимает максимальные значения, что позволяет сделать вывод об образовании стабильного комплекса, т. е. гетероструктура, основанная на равновесной концентрации бора и углерода, является весьма вероятным адсорбентом хлора.

Как и в случае с атомарным хлором, наиболее вероятными адсорбционными центрами при присоединении атомарного фтора выступает либо сам атом бора, либо центр связи между бором и углеродом. Расстояния адсорбции, как и значения энергий, позволяют сделать вывод о том, что происходит образование стабильного адсорбционного комплекса, способного надежно удерживать вредную примесь.

Выводы

Результаты проведенных модельных экспериментов позволяют сделать вывод о том, что введение примесных атомов бора в углеродные нанотрубки

делает их перспективным материалом для решения одной из ключевых проблем современного общества – защиты окружающей среды и здоровья человека от вредных газов.

Список литературы

1. Review of fluoride removal from water environment by adsorption / J. He, Y. Yang, Z. Wu, C. Xie, K. Zhang, L. Kong, J. Liu // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8, no. 6. P. 104516. <https://doi:10.1016/j.jece.2020.104516>
2. George S., Pandit P., Gupta A. B. Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption – modeling and simulation studies // *Water Res.* 2010. Vol. 44, no. 10. P. 3055–3064. <https://doi:10.1016/j.watres.2010.02.028>
3. Tripathy S. S., Raichur A. M. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 153, no. 3. P. 1043–1051. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.100>
4. Chauhan V. S., Dwivedi P. K., Iyengar L. Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 139, no. 1. P. 103–107. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.014>
5. Breakthrough analysis for water defluoridation using surface-tailored zeolite in a fixed bed column / M. S. Onyango, T. Y. Leswif, A. Ochieng, D. Kuchar, F. O. Otieno, H. Matsuda // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48, no. 2. P. 931–937. <https://doi:10.1021/ie0715963>
6. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 / M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi, E. C. Bernardo, H. Matsuda // *J. Colloid Interf. Sci.* 2004. Vol. 279, no. 2. P. 341–350. <https://doi:10.1016/j.jcis.2004.06.038>
7. Defluoridation of drinking water using adsorption processes // P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, R. Naidu // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 248, no. 1. P. 1–19. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2012.12.043>
8. Development of a nanosphere adsorbent for the removal of fluoride from water / K. Zhang, S. Wu, J. He, L. Chen, X. Cai, K. Chen, J. Liu // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 475. P. 17–25. <https://doi:10.1016/j.jcis.2016.04.037>
9. Boroznina N. P., Zaporotskova I. V., Zaporotskov P. A. Nanofilters based on carbon nanomaterials for cleaning liquids // *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2021. Vol. 155. P. 297–306. https://doi:10.1007/978-3-030-59126-7_33

10. Guan C., Lv X., Han Z., Chen C., Xu Z., Liu Q. The adsorption enhancement of graphene for fluorine and chlorine from water // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 516. P. 146157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146157>
11. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review / S. V. Sawant, A. W. Patwardhan, J. B. Joshi, K. Dasgupta // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 427. P. 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>
12. Comparative analysis of the effectiveness of the sensory properties of carbon nanotubes when modifying their surface with boron atoms / N. P. Boroznina, S. V. Boroznin, I. V. Zaporotskova, P. A. Zaporotskov // *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2021. Vol. 155. P. 288–296. https://doi.org/10.1007/978-3-030-59126-7_32
13. On the practicability of sensors based on surface-carboxylated Boron—Carbon nanotubes / N. P. Boroznina, I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin, L. V. Kozhitov, A. V. Popkova // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 64, no. 1. P. 74–78. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010029>
14. Dyachkov P. N., Kutlubaev D. Z., Makaev D. V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity // *Journal of inorganic chemistry*. 2011. Vol. 5, no. 68. P. 1371–1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>
15. D'yachkov P. N., Kutlubaev D. Z., Makaev D. V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities // *Physical Review B*. 2010. Vol. 82. P. 035426. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.035426>
16. Investigation the role of single vacancy defected on the performance of born carbide nanotube as an aspirin drug sensor / R. Yang, L. Zhang, Z. Ma, F. Zhou, L. Wu // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2021. Vol. 1196. P. 113108. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.113108>
17. Investigation of pristine and B/N/Pt/Au/Pd doped single-walled carbon nanotube as phosgene gas sensor: A first-principles analysis / S. S. Katta, S. Yadav, A. Pratap Singh, B. SanthiBhushan, A. Srivastava // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 588. P. 152989. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152989>
18. Запороцкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. 490 с.
19. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different boron impurity contents // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2016. Vol. 7, no 1. P. 93–98. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-1-93-98>
20. Борознин С. В. Исследование примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2022. Т. 12, № 1. С. 159–173.

References

1. He J., Yang Y., Wu Z., Xie C., Zhang K., Kong L., Liu J. Review of fluoride removal from water environment by adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, vol. 8, no. 6, pp. 104516. <https://doi:10.1016/j.jece.2020.104516>
2. George S., Pandit P., Gupta A. B. Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption – modeling and simulation studies. *Water Res*, 2010, vol. 44, no. 10, pp. 3055–3064. <https://doi:10.1016/j.watres.2010.02.028>
3. Tripathy S. S., Raichur A. M. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 153, no. 3, pp. 1043–1051. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.100>
4. Chauhan V. S., Dwivedi P. K., Iyengar L. Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units. *J. Hazard. Mater.*, 2007, vol. 139, no. 1, pp. 103–107. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.014>
5. Onyango M. S., Leswif T. Y., Ochieng A., Kuchar D., Otieno F. O., Matsuda H. Break-through analysis for water defluoridation using surface-tailored zeolite in a fixed bed column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol. 48, no. 2, pp. 931–937. <https://doi:10.1021/ie0715963>
6. Onyango M. S., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo E. C., Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, vol. 279, no. 2, pp. 341–350. <https://doi:10.1016/j.jcis.2004.06.038>
7. Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., Naidu R. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *J. Hazard. Mater.*, 2013, vol. 248, no. 1, pp. 1–19. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2012.12.043>
8. Zhang K., Wu S., He J., Chen L., Cai X., Chen K., Liu J. Development of a nanosphere adsorbent for the removal of fluoride from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, vol. 475, pp. 17–25. <https://doi:10.1016/j.jcis.2016.04.037>
9. Boroznina N. P., Zaporotskova I. V., Zaporotskov P. A. Nanofilters based on carbon nanomaterials for cleaning liquids. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 2021, vol. 155, pp. 297–306. https://doi:10.1007/978-3-030-59126-7_33
10. Guan C., Lv X., Han Z., Chen C., Xu Z., Liu Q. The adsorption enhancement of graphene for fluorine and chlorine from water. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 516, pp. 146157. <https://doi:10.1016/j.apsusc.2020.146157>
11. Sawant S. V., Patwardhan A. W., Joshi J. B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 427, pp. 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>

12. Boroznina N. P., Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Zaporotskov P. A. Comparative analysis of the effectiveness of the sensory properties of carbon nanotubes when modifying their surface with boron atoms. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 2021, vol. 155, pp. 288–296. https://doi.org/10.1007/978-3-030-59126-7_32
13. Boroznina N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Kozhitov L. V., Popkova A. V. On the practicability of sensors based on surface-carboxylated Boron—Carbon nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010029>
14. Dyachkov P. N., Kutlubaev D. Z., Makaev D. V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of inorganic chemistry*, 2011, vol. 5, no. 68, pp. 1371–1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>
15. D'yachkov P. N., Kutlubaev D. Z., Makaev D. V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B*, 2010, vol. 82, pp. 035426. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.035426>
16. Yang R., Zhang L., Ma Z., Zhou F., Wu L. Investigation the role of single vacancy defected on the performance of born carbide nanotube as an aspirin drug sensor. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2021, vol. 1196. P. 113108. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.113108>
17. Katta S. S., Yadav S., Pratap Singh A., SanthiBhushan B., Srivastava A. Investigation of pristine and B/N/Pt/Au/Pd doped single-walled carbon nanotube as phosgene gas sensor: A first-principles analysis. *Applied Surface Science*, 2022, vol. 588, pp. 152989. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152989>
18. Zaporotskova I. V. Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ikh osnove: stroenie i elektronnye svoistva [Carbon and non-carbon nanomaterials and composite structures based on them: structure and electronic properties]. Volgograd, Volgograd St. Univ. Publ., 2009. 490 p.
19. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different boron impurity contents. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 93–98. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-1-93-98>
20. Boroznin S. V. Issledovanie primesnykh atomov bora v metallizatsii uglerodnykh nanotrubok [Investigation of impurity boron atoms in metallization of carbon nanotubes]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologie*, 2022, vol. 12, no. 1, pp. 159–173.

Информация об авторе / Information about the Author

Борознин Сергей Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения, Институт приоритетных технологий, Волгоградский государственный университет, г. Волгоград, Российская Федерация, e-mail: boroznin@volsu.ru, ORCID: 0000-0003-0110-2271, Researcher ID: F-1124-2014;

Sergey V. Boroznin, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Forensic Examination and Physical Materials Science Institute of Priority Technologies, Volgograd State University, Volgograd, Russian Federation, e-mail: boroznin@volsu.ru, ORCID: 0000-0003-0110-2271, Researcher ID: F-1124-2014

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-146-165>



Формирование и свойства квазикристаллических пленок на поверхности кристаллов при облучении протонно-ионными потоками

Г. А. Мельников¹, Н. М. Игнатенко¹ ✉, Л. П. Петрова¹, В. В. Сучилкин¹,
А. С. Громков¹

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

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Резюме

Цель исследования. Изучение особенностей формирования квазикристаллических пленок и условий образования в их структуре квантовых точек как электромагнитных ловушек для электронов или протонов.

Методы. Применен метод моделирования структуры кластеров в приближении абсолютно твердых сфер на принципах плотной упаковки частиц и правила «золотого» сечения.

Результаты. Показано, что в структуре квазикристаллических пленок возможно образование квантовых точек, представляющих собой потенциальные ямы различной формы с квантованным движением электрона или протона. В случае электрона в потенциальной яме такая яма становится источником электромагнитного излучения в ультрафиолетовой области спектра, в случае протона в потенциальной яме – излучение квантовой точки находится в инфракрасной области спектра.

Заключение. При облучении поверхности кристалла протонно-ионными потоками при определенном соотношении диаметров атомов облученного кристалла и ионов облучающего потока на поверхности кристалла может образоваться квазикристаллическая пленка с плотнейшей упаковкой атомов. В структуре квазикристаллической пленки образуются свободные от атомов области размером порядка 1 Å, которые являются ловушками для протонов из облучающего потока, таким образом, появляется квантовая точка. Атомная упаковка квазикристаллической пленки представляет собой упаковку равносторонних ромбов Пенроуза, в вершинах которых находятся центры масс атомов.

Ключевые слова: квантовые точки; квазикристаллические пленки; протонно-ионные потоки; структура; упаковка атомов; ромбы Пенроуза.

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

Для цитирования: Формирование и свойства квазикристаллических пленок на поверхности кристаллов при облучении протонно-ионными потоками / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, Л. П. Петрова, В. В. Сучилкин, А. С. Громков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 146–165. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-146-165>

Поступила в редакцию 31.03.2022

Подписана в печать 28.04.2022

Опубликована 31.05.2022

© Мельников Г. А., Игнатенко Н. М., Петрова Л. П., Сучилкин В. В., Громков А. С., 2022

Formation and Properties of Quasi-Crystalline Films on the Surface of Crystals Under Irradiation with Proton–Ion Fluxes

Gennady A. Melnikov¹ ✉, Nikolay M. Ignatenko¹, Ludmila P. Petrova¹,
Vadim V. Suchilkin¹, Andrey S. Gromkov¹

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

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Abstract

Purpose of research. The study of the features of the formation of quasicrystalline films and the conditions for the formation of quantum dots in their structure as electromagnetic traps for electrons or protons.

Methods. A method of modeling the structure of clusters in the approximation of absolutely hard spheres on the principles of close packing of particles and the rule of the "golden section" is applied.

Results. It is shown that in the structure of quasicrystalline films, the formation of quantum dots is possible, which are potential wells of various shapes with quantized motion of an electron or proton. In the case of an electron in a potential well, such a well becomes a source of electromagnetic radiation in the ultraviolet region of the spectrum; in the case of a proton in a potential well, the radiation of a quantum dot is in the infrared region of the spectrum.

Conclusion. When a crystal surface is irradiated with proton-ion fluxes with a certain ratio of the diameters of the atoms of the irradiated metal and the ions of the irradiating flux, a quasicrystalline film with a densest packing of atoms can form on the crystal surface. In the structure of the quasicrystalline film, atom-free regions of the order of 1 Å in size are formed, which are traps for protons from the irradiating flux, so a quantum dot appears.

The atomic packing of a quasicrystalline film is a packing of equilateral Penrose rhombuses at the vertices of which are the centers of mass of atoms.

A mathematical relation is obtained that allows one to predict the radii of the ions of the irradiating flow for the formation of a quasicrystalline film and to choose the atomic composition of the resulting film with predetermined properties.

Keywords: quantum dots; quasicrystalline films; proton-ion flows; structure; packing of atoms; Penrose rhombuses.

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

For citation: Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Petrova L. P., Suchilkin V. V., Gromkov A. S. Formation and Properties of Quasi-Crystalline Films on the Surface of Crystals Under Irradiation with Proton–Ion Fluxes. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 146–165. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-146-165>

Received 31.03.2022

Accepted 28.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Квазикристаллы — большой класс упорядоченных веществ, занимающих промежуточное положение между классическими кристаллами и аморфными веществами. Первый квазикристалл был обнаружен Шехтманом с соавторами в

1984 г. при быстром охлаждении расплава [1]. К настоящему времени обнаружено более ста систем на основе алюминия, галлия, меди, кадмия, никеля, титана, тантала и других элементов, на основе которых образуются квазикристаллы [1; 2].

Математическая модель идеального квазикристалла разработана в двух независимых теориях, впоследствии оказавшихся эквивалентными. В работах [3; 4] построена модель квазикристалла, исходя из двух элементарных ячеек с иррациональным отношением их количеств. Определенные правила построения, основанные на числовой последовательности Фибоначчи, приводили к структуре, у которой периодичность в расположении атомов отсутствует, но имеется ряд свойств, характерных для кристалла.

Распространенной моделью структуры квазикристаллических объектов является двухфрагментальная модель, основанная на квазипериодическом покрытии прямой, плоскости или пространства двумя элементарными структурными единицами. Для одномерного квазикристалла данная модель приводит к последовательности Фибоначчи коротких S и длинных L отрезков с $S=1$ и $L=\Phi=1,6180339\dots$ В двумерном случае двухфрагментальная модель представляет собой паркет Пенроуза [4], составленный из ромбов двух типов с острыми углами при вершинах $\pi/5$ и $2\pi/5$. В трехмерном случае структура квазикристалла формируется ромбоэдрами двух типов и является обобщением паркета Пенроуза, называемое сетью Аммана – Маккея [5; 6].

В модели Калугина, Китаева, Левитова [7], исходя из «кубического» кристалла в шестимерном пространстве,

была получена структура икосаэдрического квазикристалла. Из этого кристалла вырезается так называемая «труба» – слой атомов с размером порядка межатомного, заключенный между трехмерными гиперплоскостями, которая затем проецируется на физическое пространство.

Такое построение позволяет получить континуальную теорию квазикристалла, описать дислокации и выяснить характер низкочастотных коллективных мод, помимо обычных фононов, возникающих за счет трех степеней свободы движения атомов вдоль трубы.

В рамках кластерного подхода [8–10] утверждается, что квазикристаллы являются агрегатами кластеров. Их структура не может быть представлена как упаковка идентичных элементарных ячеек. Они являют собой уникальный способ упаковки взаимно перекрывающихся кластеров, что позволяет реализовать наиболее стабильные, энергетически предпочтительные локальные атомные конфигурации. В разбиении Пенроуза можно выделить два типа кластеров из трех ромбов, по форме напоминающих проекции куба. Это либо кластер из двух широких и одного узкого ромба, либо вытянутый кластер из одного широкого и двух узких ромбов. Любой ромб всегда входит в состав либо одного, либо двух взаимно перекрывающихся кластеров указанных типов [8–10].

Одномерная модель квазикристалла и связанные с золотым сечением числовые последовательности Фибоначчи используются для построения нового типа оптических элементов: аperiодических дифракционных решеток и многослойных структур [8–12].

Цель исследования – изучение особенностей формирования квазикристаллических пленок на поверхности кристаллов как результат протонно-ионного облучения и условий образования в их структуре квантовых точек.

Материалы и методы

Исследуемыми материалами являются квазикристаллические пленки. Используется метод моделирования структуры кластеров в приближении абсолютно твердых сфер с использованием

принципов плотной упаковки частиц и правила «золотого» сечения.

Основой модели строения кластерных систем, принятой авторами, является двухфрагментальная модель, основанная на квазипериодическом покрытии пространства двумя элементарными структурными единицами [13; 14].

В рамках модели паркета Пенроуза элементарными единицами структуры являются тонкий и толстый ромбы с равными сторонами a , в вершинах которых находятся центры масс атомов вещества. Тонкий ромб имеет острый угол $\pi/5 = 36^\circ$ и толстый ромб с острым углом $2\pi/5 = 72^\circ$. Атомы, находящиеся в вершинах тонкого ромба, формируют два димера (рис. 1), аналогично атомы в вершинах толстого ромба формируют еще два димера.

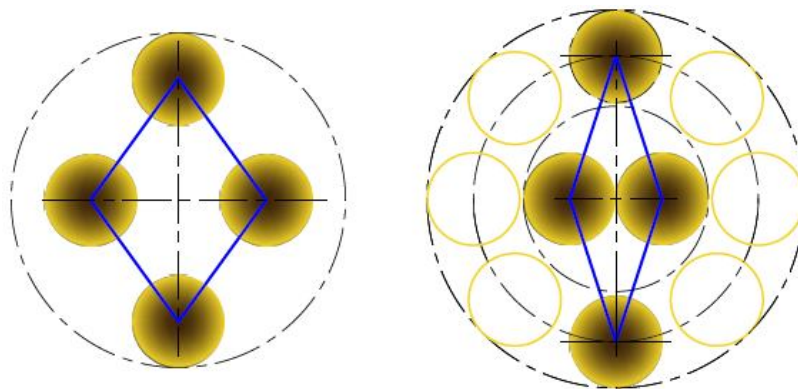


Рис. 1. Образование димеров атомов в структуре кластеров по схеме «золотых» ромбов

Fig. 1. The formation of dimers of atoms in the structure of clusters according to the scheme of "golden" diamonds

Первый димер образован противоположающимися атомами тонкого ромба, причем центры масс атомов находятся на расстоянии малой диагонали ромба:

$$R_{dim}^I = 2a \sin \frac{\pi}{10} = a(\Phi - 1) = \frac{a}{\Phi} = 0,618... \cdot a, \quad (1)$$

второй димер образован атомами на расстоянии большой диагонали тонкого ромба:

$$\begin{aligned} R_{dim}^{II} &= 2a \cos \frac{\pi}{10} = a\sqrt{\Phi+2} = \\ &= 1,902... \cdot a, \end{aligned} \quad (2)$$

причем

$$\begin{aligned} R_{dim}^{II} &= R_{dim}^I \operatorname{ctg} \frac{\pi}{10} = R_{dim}^I \frac{\sqrt{\Phi+2}}{\Phi-1} = \\ &= R_{dim}^I \Phi \sqrt{\Phi+2} = 3,078... \cdot R_{dim}^I, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Phi = 1,6180339...$ – «золотое» сечение.

Атомы в вершинах толстого ромба, по аналогии с тонким ромбом, образуют еще два димера с расстояниями между атомами R_{dim}^{III} и R_{dim}^{IV} соответственно:

$$\begin{aligned} R_{dim}^{III} &= 2a \sin \frac{\pi}{5} = a\sqrt{3-\Phi} = \\ &= 1,175... \cdot a, \end{aligned} \quad (4)$$

$$R_{dim}^{IV} = 2a \cos \frac{\pi}{5} = a\Phi = 1,618... \cdot a, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} R_{dim}^{IV} &= R_{dim}^{III} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{5} = R_{dim}^{III} \frac{\Phi}{\sqrt{3-\Phi}} = \\ &= 1,377... \cdot R_{dim}^{III}. \end{aligned} \quad (6)$$

Каждый из четырех димеров становится ядром формирующихся кластеров, поэтому в такой модели необходимо различать четыре типа кластеров, каждый из них формирует дифракционную картину при рентгено- и электроноструктурных исследованиях. Общая рентгенограмма является итогом наложения четырех типов рефлексов, отображающих особенности четырех типов кластеров в

структуре квазикристаллической системы [13; 14].

Для системы последовательных координационных сфер сферических частиц радиусы координационных сфер представлены соотношением [12; 15; 16]:

$$R_n = R_{dim} \sqrt{pF_n}, \quad (7)$$

где R_{dim} – расстояние между частицами в каждом из четырех димеров (1)–(6), F_n – числа Фибоначчи, $p = 1, 2, 3, \dots$ – натуральный ряд чисел.

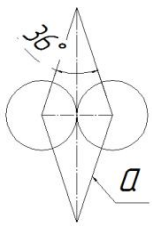
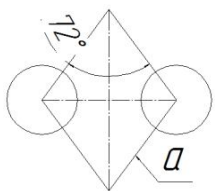
В таблице 1 представлены результаты расчетов радиусов координационных сфер в единицах стороны ромбов a для четырех видов кластеров в структуре квазикристаллической системы по формуле (7) при $p = 1$.

Сторону ромбов a можно оценить, используя формулу (1), в которой под R_{dim}^I необходимо понимать радиус первой координационной сферы, который определяется диаметром частицы вещества и особенностями потенциала взаимодействия [11; 12; 15; 16]:

$$R_1 = R_{dim}^{III} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma_0, \quad (8)$$

где R_1 – радиус первой координационной сферы; σ_0 – диаметр сферы, моделирующей атом; $n > m$ – целые числа для потенциала Ми.

Таблица 1. Радиусы последовательных координационных сфер в единицах a в структуре квазикристаллической системы**Table 1.** Radii of consecutive coordination spheres in units a in the structure of a quasi-crystalline system

	Числа Фибоначчи / Fibonacci Numbers						
	1	2	3	5	8	13	21
	0,618	0,874	1,070	1,382	1,748	2,228	2,832
	1,175	1,662	2,035	2,627	3,323	4,236	5,385
	1,618	2,288	2,802	3,618	4,576	5,834	7,415
	1,902	2,690	3,294	4,253	5,380	6,858	8,716

С учетом сделанных предположений сторона ромба определится формулой

$$a = \Phi \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma_0. \quad (9)$$

Радиусом атома будем считать половину радиуса первой координационной сферы радиальной функции распределения для чистого вещества с определенным сортом атомов, для радиусов атомов двух сортов запишем так:

$$r_1 = \frac{R_1^I}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{6} \right)^{\frac{1}{n_1-6}} \sigma_{01};$$

$$r_2 = \frac{R_1^{II}}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{n_2}{6} \right)^{\frac{1}{n_2-6}} \sigma_{02}, \quad (10)$$

где принято $m=6$, что соответствует дисперсионным силам притяжения (в

случае степенного потенциала. Радиусы атомов зависят от показателей степени в отталкивающей и притягивающей части потенциала).

Радиусы координационных сфер (см. табл. 1), расположенные в порядке возрастания, дают значения радиусов координационных сфер при $a = 2,804 \text{ \AA}$.

Квазикристаллические модели строения кластерных систем в структуре углеродных пленок позволяют прогнозировать положение координационных сфер, согласующиеся с результатами рентгеноструктурных измерений. Последовательное расположение координационных сфер объясняется особенностями ряда Фибоначчи и «золотым» сечением.

Исследование проблемы формирования и устойчивости тонких пленок в системе двойных твердых растворов позволило выявить несколько условий при подборе компонент пленки. Во-первых, необходимо выполнение принципа наиболее плотной упаковки атомов или молекул в структуре образующейся пленки, которая соответствует минимальной потенциальной энергии первоначального кластера в процессе образования тонкой пленки [17; 18; 19].

При условии определенного соотношения между радиусами атомов облученной поверхности и радиусом атомов (ионов) облучающего потока $r_2 > r_1$ с учетом свойств «золотого» ромба получим условие наиболее плотной упаковки для частиц двух сортов, радиусы которых, согласно рисунку 2, связаны тригонометрическими функциями «золотых» углов:

$$r_2 = r_1 \left(\frac{2}{2 \sin \alpha} - 1 \right). \quad (11)$$

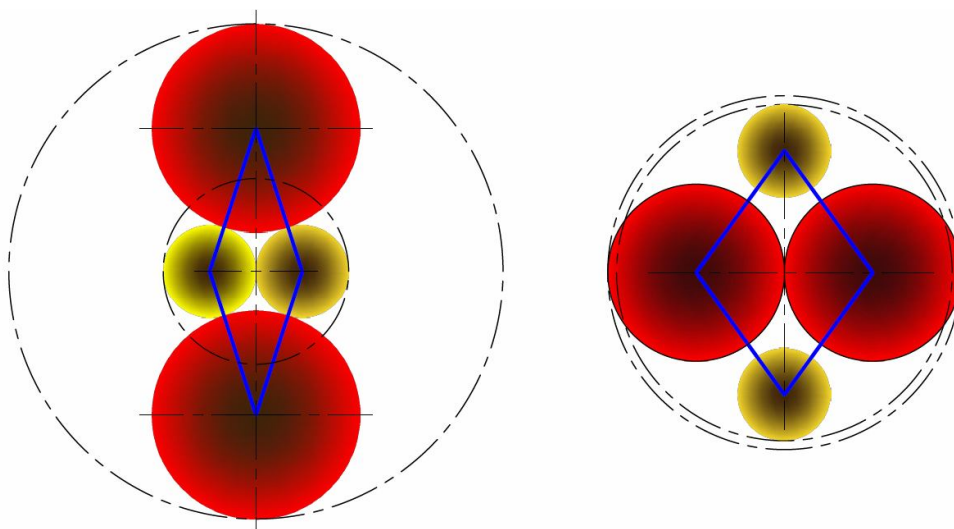


Рис. 2. Плотная упаковка частиц двух сортов в модели «золотых» ромбов

Fig. 2. Dense packing of particles of two grades in the model of "golden" diamonds

С учетом соотношений (10) формула (11) запишется в виде

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{n_2^{\frac{1}{n_2-6}}}{n_1^{\frac{1}{n_1-6}}} \cdot 6^{\frac{n_2-n_1}{(n_1-6)(n_2-6)}} \left(\frac{2}{2 \sin \alpha} - 1 \right) \times \frac{\sigma_{02}}{\sigma_{01}}, \quad (12)$$

где n_1, n_2 — показатели степени в отталкивающей части парного потенциала взаимодействия Ми для двух сортов атомов; σ_{01}, σ_{02} — диаметры твердых сфер, моделирующие эти атомы.

В таблице 2 приведены значения «золотых» углов в тонком и толстом

ромбах и синусы этих углов, выраженные через «золотое» сечение, которые показывают, что для осуществления принципа плотной упаковки частиц

необходимо определенное соотношение между радиусами составляющих частиц как функции «золотого» сечения.

Таблица 2. Тригонометрические функции «золотых» углов

Table 2. Trigonometric functions of "golden" angles

Функция / Function	Аргумент / Argument				
	$\pi/10 = 18^\circ$	$\pi/5 = 36^\circ$	$3\pi/10 = 54^\circ$	$2\pi/5 = 72^\circ$	$3\pi/5 = 108^\circ$
$2 \sin \alpha$	$\Phi - 1$	$\sqrt{3 - \Phi}$	Φ	$\sqrt{\Phi + 2}$	$\sqrt{\Phi + 2}$
$2 \cos \alpha$	$\sqrt{\Phi + 2}$	Φ	$\sqrt{3 - \Phi}$	$\Phi - 1$	$1 - \Phi$
r_2/r_1	2,236	0,7013	0,2361	0,05146	0,05146

Приведем несколько примеров.

Радиус атома фтора составляет величину $r_1(\text{F}) = 0,73 \text{ \AA}$, следовательно, согласно данным таблицы 2 и рисунка 2 наиболее предпочтительными для образования плотной упаковки атомов в тонкой пленке будут атомы с радиусами: $r_2 = 1,63 \text{ \AA}$; $0,51 \text{ \AA}$; $0,172 \text{ \AA}$.

Радиус атома магния $r_2(\text{Mg}) = 1,60 \text{ \AA}$ в сочетании с атомом фтора могут образовывать «золотой» ромб с углом $\pi/5 = 36^\circ$. Такое соединение существует – это фторид магния (MgF_2), представляющий собой при нормальных условиях бесцветные диамагнитные тетраэдрические кристаллы с пространственной группой $P4/mnn$ ($a = 4,625 \text{ \AA}$; $c = 3,052 \text{ \AA}$; $Z = 2$).

Второе значение для ионов облучающего потока $r_2 = 0,51 \text{ \AA}$ близко к радиусу атома водорода с образованием соединения фтороводорода (HF), который при стандартных условиях является бесцветным газом с резким запахом и при комнатной температуре существует преимущественно в виде димера H_2F_2 . При температурах ниже $19,9^\circ\text{C}$ представляет собой бесцветную подвижную жидкость.

Радиус атома (иона) кремния $r_1(\text{Si}) = 1,32 \text{ \AA}$. Наиболее предпочтительными для образования плотной упаковки атомов в тонкой пленке на основе кремния будут атомы с радиусами: $r_2 = 0,926 \text{ \AA}$; $0,51 \text{ \AA}$; $0,172 \text{ \AA}$. Радиус атома брома $r_2(\text{Br}) = 0,94 \text{ \AA}$ в сочетании с атомом кремния могут образовывать «золотой» ромб и соединение бромид крем-

ния (II) – бинарное неорганическое соединение кремния и брома с формулой SiBr_2 , вещество от жёлтого до коричневого цвета, при получении полимеризуется до $(\text{SiBr}_2)_n$ с молекулярной массой 3000...3600. При 60°C размягчается, при $100...110^\circ\text{C}$ вытягивается в нити, при $160...180^\circ\text{C}$ становится вязким, как смазочное масло.

Оксид цинка является технологически важным неорганическим соединением с формулой ZnO . Радиус атома кислорода $r_1(\text{O}) = 0,617 \text{ \AA}$, радиус атома цинка $r_2(\text{Zn}) = 2,236 \cdot r_1 = 1,342 \text{ \AA}$, что соответствует образованию «золотого» ромба. В стабильной форме оксид цинка имеет гексагональную структуру кристалла с параметрами решетки $a = 3,2458 \text{ \AA}$ и $c = 5,2006 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,6022$). Материалы на основе ZnO обладают электрической проводимостью n -типа. Тонкие пленки оксида цинка, обычно легированные элементами группы III, такие как Ga, In или Al, они электропроводны.

Для радиусов ионов атомов облучающего потока $r_2 = 2,236 \cdot r$ согласно формуле (11) соответствуют радиусам молекул циклических углеводов – аренам: бензол, толуол, ксилолы и т. д. Молекулы этих углеводов и их галогенозамещенные в сочетании с атомами металлов образуют класс металлоорганических соединений. Взаимодействие циклических углеводов с атомами металлов способны формировать

устойчивые кластерные системы и образовывать закономерный класс веществ.

Атомы с радиусом $r_3 = 0,701 \cdot r$ соответствуют радиусам атомов металлов или неметаллов и также способны формировать устойчивые квазикристаллические структуры.

Описанием квантовых точек является решение стационарного уравнения Шредингера для частицы в потенциальном поле в приближении эффективной массы микрочастицы [15]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} \nabla^2 \Psi + U(r) \Psi = E \Psi. \quad (13)$$

Потенциальная энергия в уравнении (13) определяется видом применяемого потенциала взаимодействия между частицами. Решение уравнения Шредингера (13) представляется в виде произведения волновых функций

$$\Psi_n(r, \theta, \varphi) = R_l(r) Y_n(\theta, \varphi). \quad (14)$$

Энергетический спектр частицы для сферической квантовой точки определяется формулой [20]

$$\Delta E_{n,l} = 2\xi_{n,l} \cdot \frac{\hbar^2}{m_r^* D^2}, \quad (15)$$

где $\xi_{n,l}$ – n -й корень сферической функции Бесселя полуцелого аргумента $(1 + 1/2)$, причем $\xi_{n,0} = \pi \cdot n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$); D – диаметр сферы.

Число $l = 0, 1, 2, \dots$ имеет смысл орбитального квантового числа, причем пара чисел (n, l) целиком задает электромагнитный спектр квантовой точки. Для

обозначения его уровней используются символы, применяемые для атомного спектра, поэтому сферические квантовые точки называют искусственными атомами.

В работе [21] получено соотношение для расчета энергетического спектра частицы в цилиндрической квантовой точке:

$$\Delta E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi^2 n^2}{4h^2} + \frac{\xi_{n,l}^2}{\rho_0^2} \right), \quad (16)$$

где ρ , h – радиус основания и половина высоты цилиндра.

В работе [22] рассматривается квантовая точка, имеющая форму эллипсоида. Путем введения эллипсоидальных криволинейных координат форма поверхности квантовой точки задается эллипсоидом вращения, а волновая функция (как и для случая цилиндрической квантовой точки) представляется уравнением

$$\Psi_n(r, \theta, \varphi) = \exp(im\varphi) \cdot \xi_m(pR) \cos(kz), \quad (17)$$

где ξ_m – функции Бесселя; $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

Авторами показано, что граничные условия по переменной r приводят к уравнению для энергии частицы такому же, как в случае квантовой ямы.

Собственные значения энергии частицы, находящейся на n -м энергетическом уровне глубокой потенциальной ямы, определяются известной формулой [20; 21; 23]

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \cdot n^2 \quad (n=1, 2, 3, \dots), \quad (18)$$

где l – ширина потенциальной ямы, m – масса частицы; $\hbar$ – постоянная Планка.

Разность энергетических уровней

$$\Delta E_{n+1,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \cdot (2n+1) \quad (n=1, 2, 3, \dots). \quad (19)$$

При малых значениях n приблизительно выполняется равенство

$$(2n+1) = F_i,$$

где F_i – числа Фибоначчи, тогда на основе формул (18) и (19) запишем

$$\omega_n = \frac{1}{\hbar} \Delta E_{n+1,n} = \frac{\pi^2 \hbar}{2ml^2} \cdot (\Phi - 1) F_n \quad (n=1, 2, 3, \dots). \quad (20)$$

При $F_n = 1$ на основе формулы (19) для волнового вектора получим

$$\begin{aligned} \omega_n / c &= \frac{1}{\hbar \cdot c} \Delta E_{n+1,n} = \\ &= \frac{\pi^2 \hbar}{2mcl^2} \cdot (\Phi - 1). \end{aligned} \quad (21)$$

В формуле (21) под массой частицы обычно понимают массу электрона, тогда для прямоугольной потенциальной ямы шириной $l = 0,67 \text{ \AA}$ по формуле (21) получим

$$\omega_n / c = \frac{1}{\hbar \cdot c} \Delta E_{n+1,n} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}. \quad (22)$$

В этом случае излучение из квантовой точки лежит в области ультрафиолетовых частот.

Протоны в структуре квантовых точек появляются в результате протонно-

обменных процессов, или в результате протонно-ионного модифицирования кристаллов, стекол или квазикристаллов, применяемых для получения однородных приповерхностных слоев путем проведения на заданную глубину ионо-обменных реакций.

В случае захвата протона квантовой точкой аналогично формуле (22) получим

$$\begin{aligned}\omega_{pn} / c &= \frac{1}{\hbar \cdot c} \Delta E_{n+1,n} = \\ &= \frac{\pi^2 \hbar}{2m_p c l^2} \cdot (\Phi - 1) = 1750 \text{ см}^{-1}. \quad (23)\end{aligned}$$

Такое значение частоты соответствует излучению в инфракрасной области спектра.

Излучение и поглощение инфракрасного излучения квантовыми точками подтверждается экспериментально и теоретическими работами [19].

Таким образом, подбирая металлы определенного сорта с радиусом атомов r_1 облучающей поверхности и состав облучающего протонно-ионного потока, можно добиться образования на поверхности металла квазикристаллической пленки, которая обладает повышенными упругими и особыми оптическими свойствами.

В рамках предложенной модели удастся описать основные закономерности процессов протонно-ионной имплантации. На циклотроне У-120 (ФТИ Томский ПУ) с протонной составляющей импульсов более 40% (длительность ~ 2 нс), током и энергией пучка

100 мА/см² и 120 кэВ соответственно при экспозиции кристаллов LiNbO₃ X-среза прямым потоком протонов наблюдалось появление сетки повреждений с периодом 10...30 мкм, обусловленных выходом на поверхность плоскостей спайности [25–28].

Результаты и их обсуждение

Показано, что в структуре квазикристаллических пленок возможно образование квантовых точек, представляющих собой потенциальные ямы различной формы с квантованным движением электрона или протона. В случае электрона в потенциальной яме такая яма становится источником электромагнитного излучения в ультрафиолетовой области спектра, в случае протона в потенциальной яме излучение квантовой точки находится в инфракрасной области спектра.

Предлагаемый подход формирования квантовых точек в квазикристаллических пленках позволяет выдвинуть гипотезу по формированию одной из составляющих ИК-излучения поверхностью планет, не имеющих мощной атмосферы. Например, лунная поверхность постоянно подвергается воздействию солнечного ветра, представляющего собой потоки ионизированных частиц. Солнечный ветер делится на спокойный и возмущенный. Спокойные потоки, в свою очередь, бывают медленные со скоростями около 300...500 км/с и быстрые – 500...800 км/с.

Образцы лунного грунта, доставленные на Землю советскими и американскими космическими аппаратами (например, Луной-20) [29], позволили установить химический состав поверхностных пород Луны. В таблице 3 пер-

вая графа содержит сведения о химических элементах в породах лунной поверхности (в круглых скобках указано процентное содержание элемента в породах поверхности Луны), а также указан радиус первой координационной сферы этих элементов [30].

Таблица 3. Формирование квазикристаллических систем лунной поверхности [29; 31]

Table 3. Formation of quasicrystalline systems of the lunar surface [29; 31]

Элемент лунного грунта (Луна-20) [27]	Квазикристаллическая система [17–19; 25; 30; 32–33]
Кремний (Si), 23 % $r_1 = 1,32 \text{ \AA}$ [30]	$r_2 = 0,92 \text{ \AA}$ Сера . Образуется сульфид кремния – бинарное неорганическое соединение кремния и серы с формулой SiS_2 , белые или серые кристаллы, легко гидролизуются водой, реагирует с кислородом воздуха
Железо (Fe), 13% $r_1 = 1,56 \text{ \AA}$ [30]	$r_2 = 1,09 \text{ \AA}$ Фосфор . Образуются сплавы железо–фосфор , получены и используются для восстановления и повышения износостойкости деталей машин. В книгах [22; 24] описаны классические способы получения сплавов железа с фосфором (феррофосфор)
Кальций (Ca), 10% $r_1 = 1,94 \text{ \AA}$ [30]	$r_2 = 1,35 \text{ \AA}$ Галлий . Образуется соединение CaGa имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 0,4382 \text{ нм}$, $b = 1,1935 \text{ нм}$, $c = 0,4196 \text{ нм}$. Низкотемпературная модификация CaGa_2 обладает гексагональной решеткой с параметрами $a = 0,4461 \text{ нм}$, $c = 0,7359 \text{ нм}$. Тетрагональная решетка наблюдается у соединения CaGa_4 с параметрами $a = 0,4365 \text{ нм}$, $c = 1,065 \text{ нм}$. Соединение $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$ имеет сложную структуру, состоящую из трех типов полиэдров с атомами Ca вокруг атомов Ga
Алюминий (Al), 12,5% $r_1 = 1,18 \text{ \AA}$ [30]	$r_2 = 0,83 \text{ \AA}$ Хлор . Образуется хлорид алюминия – кристаллическое вещество, без цвета, во влажном воздухе наблюдается гидролиз [16]

Магний (Mg), 5,7% $r_1 = 1,45 \text{ \AA}$ [30]	$r_2 = 1,01 \text{ \AA}$ Фосфор . Образуется фосфид магния – бинарное неорганическое соединение магния и фосфора с формулой Mg_3P_2 . Ярко-жёлтые кубические кристаллы
Фтор (F), 5,1% $r_1 = 0,42 \text{ \AA}$ [30]	$r_2 = 0,29 \text{ \AA}$ Гелий . Поиск возможных стабильных соединений гелия с различными элементами был проведен с помощью кода USPEX

Химический состав поверхностных пород Меркурия практически такой же, как и состав лунного грунта, однако поверхность Меркурия подвержена воздействию более энергичных протонно-ионных солнечных потоков. Процесс имплантации ионов солнечного потока в структуру поверхностных пород Меркурия сопровождается образованием квазикристаллических пленок на поверхности пород и квантовых точек в структуре квазикристаллических пленок, излучающих электромагнитные волны в ИК-диапазоне.

Поверхность Меркурия действует как преобразователь энергии солнечных протонно-ионных потоков в инфракрасное излучение посредством протонно-ионной имплантации.

Таким образом, в предлагаемой работе основные результаты и математические формулы получены в приближении абсолютно твердых сфер, которое в настоящее время является одним из точных теоретических методов исследования физических свойств конденсированных сред. Классическим примером является теория твердых сфер Карнахана – Старлинга для составления уравнения

состояния [34]. Прогнозирование структуры жидкостей Бернала [35] или структуры кластерных систем Берри – Смирнова [36]. Теория абсолютно твердых сфер допускает дальнейшее обобщение для мягких или шероховатых сфер.

Выводы

При облучении поверхности кристалла протонно-ионными потоками при определенном соотношении диаметров атомов облученного металла и ионов облучающего потока на поверхности кристалла может образоваться квазикристаллическая пленка с плотнейшей упаковкой атомов. К процессам наноструктурирования материалов относятся: ионный обмен, диффузия и ионная имплантация. Ионный и протонный обмен является универсальным методом преобразования поверхностного слоя.

В работе рассмотрен случай имплантации протонов в структуру кластерных систем, образующихся на поверхности кристаллов. В этом случае в структуре кластера формируется квантовая точка как потенциальная яма с квантованным движением протона внутри и излучение квантовой точки лежит в ИК-области электромагнитного спектра.

Список литературы

1. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53, no. 20. P. 1951–1953.
2. Векилов Ю. Х., Черников М. А. Квазикристаллы // *Успехи физических наук.* 2010. Т. 180, № 6. С. 561–586.
3. Bendersky L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a ten-fold rotation axis // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 54. P. 2422.
4. Levine D., Steinhardt P. J. Quasicrystals: a new class of ordered structures // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53, no. 26. P. 2477–2480.
5. Abe E., Tsai A. Decagonal structure of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ studied by atomic-resolution electron microscopy // *J. of Non-Crystalline Solids.* 2004. Vol. 334–335. P. 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.038>
6. Abe E., Yan Y., Pennycook S. J. R. Quasicrystals as cluster aggregates // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3. P. 759–767. <https://doi.org/10.1038/nmat1244>.
7. Калугин П. А., Китаев А. Ю., Левитов Л. С. $\text{Al}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}$ –шестимерный кристалл // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики.* 1985. Т. 41. С. 119.
8. Мадисон А. Е. Симметрия квазикристаллов // *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55, № 4. С. 784–796.
9. Socolar J. E. S., Steinhardt P. J., Quasicrystals I. Definition and structure // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 34. P. 596–616.
10. Yuvaraj Sah, Ranganath G. S. Optical diffraction in some Fibonacci structures // *Optics Communications.* 1995. Vol. 114. P. 18–24.
11. The structure of small clusters and ir spectrum condensed matters / G. A. Melnikov, N. M. Ignatenko, V. G. Melnikov, E. N. Cherkasov, O. A. Manzhos // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2015. Vol. 7, no. 4. P. 04087.
12. Formation of cluster systems in condensed matter and IR spectra of liquids / G. Melnikov, N. Ignatenko, P. Krasnych, V. Melnikov, E. Cherkasov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2016. Vol. 110. P. 012064. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012064>.
13. Квазикристаллическое строение кластерных систем и наночастиц / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, В. Г. Мельников, Е. Н. Черкасов, О. А. Манжос // *Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии: сборник материалов III Международной научной конференции.* Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л. Н. Толстого, 2016. С. 43–48.

14. Peculiarities of quasicrystalline films formation processes on crystal surface under irradiation with proton-ion flows / G. Melnikov, N. Ignatenko, L. Petrova, V. Suchilkin, A. Gromkov // MATEC Web Conf. 2021. Vol. 344. P. 01009. <https://doi.org/10.1051/matec-conf/202134401009>.
15. Melnikov G. A. Clusters of Fibonacci in the structure of condensed medium // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 9-2(729). С. 207–210.
16. The structural properties of disordered condensed medium in the framework of a cluster model / G. A. Melnikov, S. G. Emelyanov, N. M. Ignatenko, V. G. Melnikov, O. A. Manzhos // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 9-2(729). С. 203–206.
17. Калинина Н. Е., Кавац О. А., Федючук А. К. Микролегирование стронцием линейных сплавов, применяемых в ракетно-космической технике // Вестник двигателестроения. 2006. № 1. С. 147–149.
18. Size-dependent of CdSe quantum dots / S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Y. Chen, C. C. Chen, S. G. Shyu, M. S. Seehra // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 201307(R).
19. New Diluted ferromagnetic semiconductor Li(Zn,Mn)P, with decoupled charge and spin dipoles / Z. Deng, K. Zhao, B. Gu, W. Han, J. L. Zhu, X. C. Wang, X. Li, Q. Q. Liu, R. C. Yu, T. Goto, B. Frandsen, L. Liu, Jinsong Zhang, Yayu Wang, F. L. Ning, S. Maekawa, Y. J. Uemura, C. Q. Jin // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 081203(R).
20. Ткач Н. В., Сети Ю. А. Эволюция квазистационарных состояний электрона в открытой сферической квантовой точке // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 5. С. 979–985.
21. Катанджан Т. В. Электронные состояния и оптические свойства цилиндрической квантовой точки с ограничивающим потенциалом Морса: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ереван, 2016. 17 с.
22. Загря Г. Г., Константинов О. В., Матвеевцев А. В. Структура энергетических квантовых уровней в квантовой точке, имеющей форму сплюснутого тела вращения // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, вып. 3. С. 234–238.
23. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 342 с.
24. Поглощение излучения дальнего инфракрасного диапазона квантовыми точками Ge/Si / А. Н. Софронов, Р. М. Балагула, Д. А. Фирсов, Л. Е. Воробьев, А. А. Тонких, А. А. Саркисян, Д. Б. Айрапетян, Л. С. Петросян, Э. М. Казарян // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52, вып. 1. С. 63–67.
25. Borodin Y., Zadorozhnaya T., Ghyngazov S. The effect of protonation on structural modification in layers // Materials Science Forum. 2019. Vol. 942. P. 21–29.
26. Протонное модифицирование оксидов и оксидных пленок / А. Н. Сергеев, А. Н. Анненков, С. Н. Сутулин, Ю. В. Бородин. М.: ЦНИИ «Электроника», 1989. 55 с.

27. Однородные и неоднородные планки оксидных систем / А. Н. Сергеев, Л. А. Осадчев, М. Н. Фролова, С. Н. Сутулин, Ю. В. Бородин. М.: ЦНИИ «Электроника», 1989. 63 с.
28. Размерное квантование. Часть 1. Энергетический спектр наноструктур / В. Э. Гасумянц, С. Н. Лыков, Д. А. Пшенай-Северин, С. А. Рыков, Д. А. Фирсов; под ред. С. Н. Лыкова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 258 с.
29. Грунт из материкового района Луны / отв. ред. В. Л. Барсуков, Ю. А. Сурков. М.: Наука, 1979. 708 с.
30. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Мир, 1980. 209 с.
31. Mercury. NASA Science. Solar System Exploration, 2022. URL: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/mercury/overview/> (дата обращения: 17.03.2022).
32. Лозовик Ю. Е., Волков С. Ю. Управление электронными корреляциями в сферической квантовой точке // Физика твердого тела. 2005. Т. 45, вып. 2. С. 345.
33. Особенности электронного спектра открытой сферической квантовой точки с дельта-потенциалом / Н. В. Королев, С. Е. Стародубцев, Е. Н. Бормонтов, А. Ф. Клиньских // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 1. С. 67–71.
34. Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. P. 635–636. <https://doi.org/10.1063/1.1672048>.
35. Bernal J. D. The Bakerian Lecture, 1962 The structure of liquids // Proc. R. Soc. Lond. A. 1964. Vol. 280. P. 299–322. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0147>.
36. Берри Р. С., Смирнов Б. М. Фазовые переходы в кластерах различных типов // Успехи физических наук. 2009. Т. 179, № 2. С. 147–177.

References

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 53, no. 20, pp. 1951–1953.
2. Vekilov Yu. Kh., Chernikov M. A. Kvazikristally [Quasicrystals]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*, 2010, vol. 180, no. 6, pp. 561–586.
3. Bendersky L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a ten-fold rotation axis. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, vol. 54, pp. 2422.
4. Levine D., Steinhardt P. J. Quasicrystals: a new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 53, no. 26, pp. 2477–2480.
5. Abe E., Tsai A. Decagonal structure of Al₇₂Ni₂₀Co₈ studied by atomic-resolution electron microscopy. *J. of Non-Crystalline Solids*, 2004, vol. 334–335, pp. 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.038>

6. Abe E., Yan Y., Pennycook S. J. R. Quasicrystals as cluster aggregates. *Nat. Mater.*, 2004, vol. 3, pp. 759–767. <https://doi.org/10.1038/nmat1244>.
7. Kalugin P. A., Kitaev A. Yu., Levitov L. S. $\text{Al}_{10}\text{Mn}_{14}$ – shestimernyi kristall [$\text{Al}_{10}\text{Mn}_{14}$ –six-dimensional crystal]. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1985, vol. 41, pp. 119.
8. Madison A. E. Simmetriya kvazikristallov [Symmetry of quasicrystals]. *Fizika tverdogo tela = Solid state Physics*, 2013, vol. 55, no. 4, pp. 784–796.
9. Socolar J. E. S., Steinhardt P. J. Quasicrystals I. Definition and structure. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 34, pp. 596–616.
10. Yuvaraj Sah, Ranganath G. S. Optical diffraction in some Fibonacci structures. *Optics Communications*, 1995, vol. 114, pp. 18–24.
11. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Melnikov V. G., Cherkasov E. N., Manzhos O. A. The structure of small clusters and ir spectrum condensed matters. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04087.
12. Melnikov G., Ignatenko N., Krasnykh P., Melnikov V., Cherkasov E. Formation of cluster systems in condensed matter and IR spectra of liquids. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 110, pp. 012064. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012064>.
13. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Melnikov V. G., Cherkasov E. N., Manzhos O. A. [Quasi-crystalline structure of cluster systems and nanoparticles]. *Modelirovanie struktur, stroenie veshchestva, nanotekhnologii. Sbornik materialov III Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Modeling of structures, structure of matter, nanotechnology. Collection of materials of the III International Scientific Conference]. Tula, Tula St. Lev Tolstoy Ped. Univ. Publ., 2016, pp. 43–48. (In Russ.)
14. Melnikov G., Ignatenko N., Petrova L., Suchilkin V., Gromkov A. Peculiarities of quasicrystalline films formation processes on crystal surface under irradiation with proton-ion flows. *MATEC Web Conf.*, 2021, vol. 344, pp. 01009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134401009>.
15. Melnikov G. A. Clusters of Fibonacci in the structure of condensed medium. *News of universities. Physics*, 2018, vol. 61, no. 9-2(729), pp. 207–210.
16. Melnikov G. A., Emelyanov S. G., Ignatenko N. M., Melnikov V. G., Manzhos O. A. The structural properties of disordered condensed medium in the framework of a cluster model. *News of universities. Physics*. 2018, vol. 61, no. 9-2(729), pp. 203–206.
17. Kalinina N. E., Kavats O. A., Fedchuk A. K. Mikrolegirovanie strontsiem lineinykh splavov, primenyaemykh v raketno-kosmicheskoi tekhnike [Micro-alloying with strontium of

foundry alloys used in rocket and space technology]. *Vestnik dvigatelestroeniya = Bulletin of Engine Building*, 2006, no. 1, pp. 147–149.

18. Neeleshwar S., Chen C. L., Tsai C. B., Chen Y. Y., Chen C. C., Shyu S. G., Seehra M. S. Size-dependent of CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, pp. 201307(R).

19. Deng Z., Zhao K., Gu B., Han W., Zhu J. L., Wang X. C., Li X., Liu Q. Q., Yu R. C., Goko T., Frandsen B., Liu L., Jinsong Zhang, Yayu Wang, Ning F. L., Maekawa S., Uemura Y. J., Jin C. Q. New Diluted ferrimagnetic semiconductor Li(Zn,Mn)P, with decoupled charge and spin djpung. *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 88, pp. 081203(R).

20. Tkach N. V., Seti Yu. A. Evolyutsiya kvazistatsionarnykh sostoyanii elektrona v ot-krytoi sfericheskoi kvantovoi tochke [Evolution of quasi-stationary electron states in an open spherical quantum dot]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2009, vol. 51, is. 5, pp. 979–985.

21. Katanjan T. V. Elektronnye sostoyaniya i opticheskie svoistva tsilindricheskoi kvan-tovoi tochki s ogranichivayushchim potentsialom Morsa. Avtoref. diss. kand. fiz.-mat. nauk [Electronic states and optical properties of a cylindrical quantum dot with a limiting Morse potential. Cand. of Phys. and Mathemat. sci. abstract diss.]. Yerevan, 2016. 17 p.

22. Zegrya G. G., Konstantinov O. V., Matveentsev A. V. Struktura energeticheskikh kvantovykh urovnei v kvantovoi tochke, imeyushchei formu splyusnutogo tela vrashcheniya [The structure of energy quantum levels in a quantum dot having the shape of an oblate body of rotation]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and Technology of Semiconductors*, 2003, vol. 37, vol. 3, pp. 234–238.

23. Flugge Z. adachi po kvantovoi mekhanike [Problems in quantum mechanics]. Vol. 1. Moscow, Mir Publ., 1974. 342 p.

24. Sofronov A. N., Balagula R. M., Firsov D. A., Vorobyev L. E., Tonkikh A. A., Sarkis-yan A. A., Hayrapetyan D. B., Petrosyan L. S., Kazaryan E. M. Pogloshchenie izlucheniya dal'nego infrakrasnogo diapazona kvantovymi tochkami Ge/Si [Absorption of far infrared ra-diation by Ge/Si quantum dots]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov =Physics and Technology of Semiconductors*, 2018, vol. 52, is. 1, pp. 63–67.

25. Borodin Y., Zadorozhnaya T., Ghyngazov S. The effect of protonation on structural modification in layers. *Materials Science Forum*, 2019, vol. 942, pp. 21–29.

26. Sergeev A. N., Annenkov A. N., Sutulin S. N., Borodin Yu. V. Protonnoe modifitsi-rovanie oksidov i oksidnykh plenok [Proton modification of oxides and oxide films]. Moscow, Central Research Institute "Electronics", 1989. 55 p .

27. Sergeev A. N., Osadchev L. A., Frolova M. N., Sutulin S. N., Borodin Yu. V. Od-norodnye i neodnorodnye planki oksidnykh sistem [Homogeneous and inhomogeneous films of oxide systems]. Moscow, Central Research Institute "Electronics", 1989. 63 p .

28. Gasumyants V. E., Lykov S. N., Pshenai-Severin D. A., Rykov C. A., Firsov D. A. Razmernoe kvantovanie. Chast' 1. Energeticheskii spektr nanostruktur [Dimensional quantization. Part 1. Energy spectrum of nanostructures]; ed. by S. N. Lykov. St. Petersburg, St. Petersburg Polytechn. Univ. Publ., 2009. 258 p.
29. Grunt iz materikovogo raiona Luny [Soil from the mainland region of the Moon]; ed. V. L. Barsukov, Yu. A. Surkov. Moscow, Nauka Publ., 1979. 708 p.
30. Regel A. R., Glazov V. M. Fizicheskie svoistva elektronnykh rasplavov [Physical properties of electronic melts]. Moscow, Mir Publ., 1980. 209 p.
31. Mercury. NASA science. Exploration of the Solar System, 2022. Available: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/mercury/overview/>. (accessed 17.03.2022)
32. Lozovik Yu. E., Volkov S. Yu. Upravlenie elektronnyimi korrelyatsiyami v sfericheskoi kvantovoi tochke [Control of electronic correlations in a spherical quantum dot]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2005, vol. 45, no. 2, pp. 345.
33. Korolev N. V., Starodubtsev S. E., Bormontov E. N., Klinskikh A. F. Osobennosti elektronnoho spektra otkrytoi sfericheskoi kvantovoi tochki s del'ta-potentsialom [Features of the electronic spectrum of an open spherical quantum dot with delta potential]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed media and interphase boundaries*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 67–71.
34. Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.* 1969, vol. 51, pp. 635–636. <https://doi.org/10.1063/1.1672048>.
35. Bernal J. D. The Bakerian Lecture, 1962 The structure of liquids. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1964, vol. 280, pp. 299–322. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0147>.
36. Berry R. S., Smirnov B. M. Fazovye perekhody v klasterakh razlichnykh tipov [Phase transitions in clusters of various types]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*. 2009, vol. 179, no. 2, pp. 147–177.

Информация об авторах / Information about the Authors

Мельников Геннадий Александрович,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник кафедры нано-
технологий, микроэлектроники, общей и
прикладной физики, Юго-Западный
государственный университет,
г. Курск, Российская Федерация,

Gennady A. Melnikov, Cand. of Sci. (Physics
and Mathematics), Senior Researcher of the
Departments of Nanotechnology, Microelectro-
nics, General and Applied Physics, Southwest
State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: melnikovga@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-9017-6285

e-mail: melnikovga@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-9017-6285

Игнатенко Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Nikolay M. Ignatenko, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Петрова Людмила Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: luci78@mail.ru

Ludmila P. Petrova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: luci78@mail.ru

Сучилкин Вадим Викторович, старший преподаватель кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: svadim07@rambler.ru

Vadim V. Suchilkin, Senior lecturer of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: svadim07@rambler.ru

Громков Андрей Сергеевич, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: andrei_gromkov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6710-9949

Andrey S. Gromkov, Post-Graduate Student of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: andrei_gromkov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6710-9949

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-166-182>

Конвекция феррожидкости в замкнутом контуре: анализ температурного поля

М. А. Косков¹ ✉

¹ Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
ул. Ак. Королева 1, г. Пермь 614013, Российская Федерация

✉ e-mail: koskov.m@icmm.ru

Резюме

Цель. Построение метода анализа результатов температурных измерений при экспериментальном исследовании термомагнитной конвекции в замкнутом гидродинамическом контуре.

Методы. Для проведения эксперимента использовался замкнутый протяжённый гидродинамический контур, изготовленный из тонкой трубки круглого сечения. Подогревался короткий вертикальный участок контура, находящийся в градиентном магнитном поле с амплитудой напряжённости 24 кА/м. Отвод тепла осуществлялся со всей поверхности труб контура путём их обдува термостатированным воздухом. Опыты проводились с коллоидным раствором магнетита в керосине, стабилизированным олеиновой кислотой. Контрольные измерения в нулевом магнитном поле были проведены с использованием чистого осветительного керосина. В режиме стационарного течения вдоль контура устанавливалось экспоненциальное распределение температуры. Показатель экспоненты измерялся. Анализ результатов температурных измерений производился на основании приближённого решения уравнения конвективного переноса тепла на охлаждаемом участке контура. При решении использовалась параболическая аппроксимация профиля скорости и малость молекулярного осевого теплового потока в сравнении с конвективным осевым тепловым потоком.

Результаты. Показано, что измеренного в опыте показателя экспоненты достаточно для получения информации об интенсивности осевого теплового потока. Предложена расчётная формула для числа Нуссельта, учитывающая геометрические параметры контура, свойства жидкости и условия теплообмена. Зависимость числа Нуссельта от теплового числа Релея построена для всех серий измерений. Обнаружено усиление теплопереноса вдоль контура в 3 – 3,5 раз под действием термомагнитного механизма конвекции в сравнении с результатами контрольных опытов.

Заключение. Предложен метод анализа температурных измерений, проводимых при экспериментальном исследовании термомагнитной конвекции в замкнутом протяжённом гидродинамическом контуре. Метод опробован на экспериментальном материале.

Ключевые слова: конвективная петля; магнитная жидкость; температурные измерения; критерий Нуссельта.

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

Финансирование: Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук (рег. №: АААА-А20-120020690030-5).

© Косков М. А., 2022

Для цитирования: 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. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-166-182>

Поступила в редакцию 30.03.2021

Подписана в печать 26.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Ferrofluid Convection in a Hydrodynamic Loop: Analysis of Temperature Field

Mikhail A. Koskov¹ ✉

¹ Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Science
Ak. Koroleva str.1, Perm 614013, Russian Federation

✉ e-mail: koskov.m@icmm.ru

Abstract

Purpose of research. To construct a method for the analysis of temperature measurement results in an experimental investigation of thermomagnetic convection in a closed hydrodynamic circuit.

Methods. The experiment was carried out using a long closed hydrodynamic loop made of a thin tube of circular cross section. A short vertical segment of the loop, located in a gradient magnetic field with an intensity amplitude of 24 kA/m, was heated. The heat was removed from the entire surface of the loop tubes by blowing them with thermostatic air. The experiments were carried out with colloidal solution of magnetite in paraffin stabilized with oleic acid. Control measurements in zero magnetic field were carried out using pure illuminating paraffin. An exponential temperature distribution was established in the steady-state flow regime along the circuit. The exponent was measured. The results of the temperature measurements were analysed using approximate solution of the convective heat transfer equation in the cooled section of the circuit. The solution used a parabolic approximation of the velocity profile and the smallness of the molecular axial heat flux compared with the convective axial heat flux.

Results. It is shown that the exponent measured in the experiment is sufficient to obtain information about the intensity of the axial heat flux. The calculation formula for Nusselt number taking into account geometric parameters of the circuit, fluid properties and heat exchange conditions has been proposed. Dependence of Nusselt number on Rayleigh heat number is plotted for all series of measurements. It has been found that the heat transfer along the loop has increased by a factor of 3 to 3.5 due to the thermomagnetic convection mechanism in comparison with the results of the control experiments.

Conclusion. The method of analysis of temperature measurements during experimental investigation of thermomagnetic convection in a closed long hydrodynamic loop has been proposed. The method has been experimentally tested.

Keywords: hydrodynamic loop; ferrofluid; temperature measurements; Nusselt criteria.

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

Financing: This work was performed within the framework of the Program of Fundamental Research of the Russian Academy of Sciences (registration number: AAAA-A20-120020690030-5).

For citation: Koskov M. A. Ferrofluid Convection in a Hydrodynamic Loop: Analysis of Temperature Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 166–182. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-166-182>

Received 30.03.2021

Accepted 26.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Тепловая конвекция в магнитных жидкостях привлекает внимание исследователей благодаря существованию двух механизмов, инициирующих конвективное движение. Первый механизм, свойственный всем жидкостям, – плавучесть вследствие теплового расширения в гравитационном поле [1–3]. Интенсивность конвективного переноса тепла при таком типе конвекции определяется тепловым числом Релея [1; 2]

$$Ra = \frac{g\beta c\rho^2 h^3}{\lambda\eta} \Delta T, \quad (1)$$

где g – модуль ускорения свободного падения; ρ – плотность жидкости; β – коэффициент объёмного теплового расширения; c – удельная теплоёмкость жидкости; λ – коэффициент теплопроводности; η – динамическая вязкость; h – характерный размер сосуда.

В рамках приближения Буссинеска физические свойства жидкости во всём объёме принимаются постоянными, а число Релея (1) определяется только характерным перепадом температуры ΔT в сосуде. Второй, свойственный только магнитным жидкостям механизм возбуждения конвекции связан с зависимостью их намагниченности от температуры. В неоднородном магнитном поле это приводит к возникновению нескомпенсированной пондеромоторной силы, вызывающей конвективное движение [4–19].

В настоящее время большое количество работ по тепловой конвекции маг-

нитных жидкостей посвящены исследованию механического равновесия или слабым надкритическим режимам течения, например [3–12]. Полость с жидкостью в таких исследованиях односвязна и представляет собой плоский горизонтальный [3–9] или вертикальный слой, шар [10] или куб [11; 12]. В работах [4–12] внешнее магнитное поле было однородным. Неоднородность поля в жидкости возникала, главным образом, из-за неоднородности температуры, а интенсивность термомагнитной конвекции была сравнима с интенсивностью гравитационной. В работе [9] тепловой поток, обусловленный термомагнитной конвекцией в тонком слое подогреваемой сверху магнитной жидкости, находящейся в однородном внешнем поле, в 3–5 раз превосходил молекулярный теплоток. Впрочем, в этой же работе аналогичное усиление теплообмена отмечено и в режиме гравитационной конвекции при подогреве слоя снизу.

Существенное влияние на тепломассоперенос оказывает неоднородное внешнее магнитное поле [13–19]. В работе [13] экспериментально обнаружено усиление теплопереноса магнитной жидкостью, находящейся в горизонтальном канале под действием поля постоянного магнита. Влияние градиентного поля постоянных магнитов на вынужденную конвекцию магнитного коллоида в подогреваемой трубе исследуется в работе [14]. Отмечается существенное увеличение интенсивности теплоотдачи

на внутренней стенке трубы. В исследовании [15] экспериментально установлено, что замена немагнитного теплоносителя магнитной жидкостью и наложение внешнего неоднородного магнитного поля увеличивает эффективность работы трубчатого солнечного коллектора на 47%.

В прикладном плане интерес представляют исследования, направленные на создание устройств безнасосного жидкостного охлаждения, в которых в качестве теплоносителя выступает магнитная жидкость. Зачастую лабораторные макеты таких устройств представляют собой замкнутый гидродинамический контур – конвективную петлю, необходимую для отвода тепла от нагретого тела, вблизи которого расположен источник неоднородного магнитного поля [16–19]. Движущаяся под действием термомагнитного механизма конвекции магнитная жидкость переносит тепло от нагревателя к холодильнику. Так, в работе [17] конвективная петля используется для отвода тепла от электронного чипа к радиатору. Включение термомагнитной конвекции снижает температуру поверхности охлаждаемого элемента примерно на 10°C. В статье [18] предсказывается двукратное усиление теплообмена в магнитном поле, а в [19] достигнута скорость потока магнитной жидкости 2 см/с в трубке диаметром 2 мм за счёт термомагнитной конвекции.

В настоящей работе основное внимание сфокусировано на измерении интегрального теплового потока в режиме стационарной конвекции. Результаты предварительных опытов, проведённых на тестовом варианте экспериментальной установки, опубликованы в [20]. Было обнаружено усиление теплового потока более чем в 3 раза под воздействием градиентного магнитного поля. Однако при анализе экспериментальных результатов пренебрегалось различием средней по потоку температуры жидкости от температуры на поверхности контура, а тепловые потоки были измерены с точностью до коэффициента теплоотдачи. *Цель настоящей работы* – доработка метода анализа результатов температурных измерений в эксперименте с термомагнитной конвекцией в замкнутом контуре.

Материалы и методы

Для проведения эксперимента использовался протяжённый гидродинамический контур овальной формы, изготовленный из стеклянной трубки круглого сечения (рис. 1). Внутренний и внешний радиусы трубки соответственно $r_1 = 2,6$ мм и $r_2 = 3,6$ мм. Длина контура по оси составила $L = 35$ см. На вертикальном участке контура располагался нагреватель, выполненный тонким нихромовым проводом в виде однослойной катушки длиной 18 мм. Для компенсации паразитных магнитных полей, создаваемых обмоткой нагревателя, она выполнялась бифилярно. Нагреватель

вставлялся в разрез трубки контура. Внутренний диаметр нагревателя равнялся внутреннему диаметру трубки. В отличие от работ [16–19] тепло отводилось со всей поверхности трубки контура посредством её обдува воздухом. Поддержание температуры охлаждающего контур воздуха и стабилизация условий теплообмена была достигнута путём размещения контура в камере воздушного термостата (рис. 2). Поток воздуха создавался системой из лопастного вентилятора, диффузора и теплообменника, через который прокачивалась термостатированная жидкость.

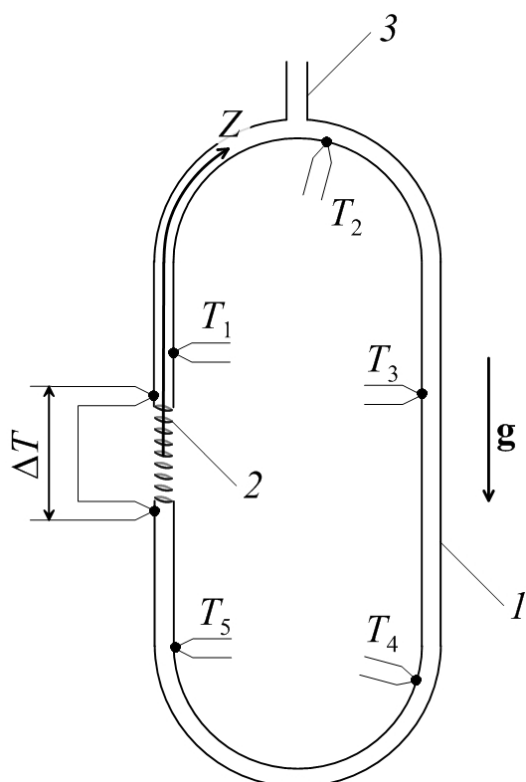


Рис. 1. Схема экспериментального контура:

- 1 – трубка; 2 – нагреватель;
- 3 – компенсатор теплового расширения жидкости

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental loop: 1 – tube; 2 – heater; 3 – liquid thermal expansion compensator

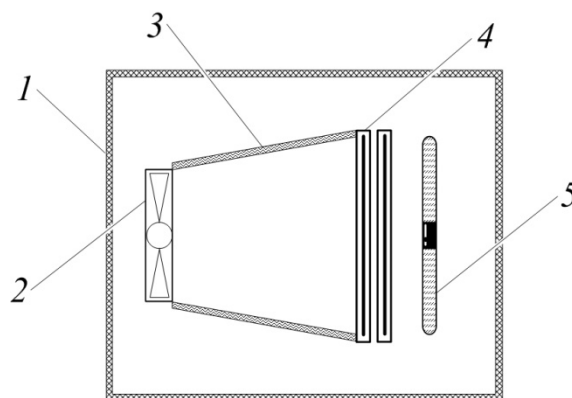


Рис. 2. Схема воздушного термостата:

- 1 – теплоизолирующая камера;
- 2 – вентилятор; 3 – диффузор;
- 4 – теплообменник; 5 – контур

Fig. 2. Schematic diagram of the air thermostat:

- 1 – thermostatic box; 2 – fan; 3 – diffuser;
- 4 – heat exchanger; 5 – loop

Температурные измерения проводились при помощи миниатюрных медь-константановых термопар. Горячие спаи термопар находились на поверхности контура (см. рис. 1), а холодные поддерживались при температуре охлаждающего воздуха. Перепад температуры ΔT , определяющий тепловое число Релея (1), измерялся дополнительной термопарой, спаи которой были размещены на концах нагревателя. Термо-ЭДС измерялась в режиме реального времени милливольтметром «Termodat 25 М6» [21].

Коэффициент теплоотдачи α на поверхности стеклянных трубок контура измерялся независимым образом. В камеру термостата помещался электрический нагреватель, изготовленный из длинной стеклянной трубки, внутрь которой был вклеен манганиновый соленоид. Температурные измерения проводились термопарами, идентичными опи-

санным ранее. Коэффициент теплоотдачи вычислялся по тепловой мощности нагревателя и установившейся разности температур его поверхности и охлаждающего воздуха. Значение коэффициента теплоотдачи оказалось в интервале $\alpha = (20 \pm 2) \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$.

Источником градиентного магнитного поля служила система, состоящая из постоянного магнита типа «неодим – железо – бор» и ферритового магнитопровода с плоскими полюсными накопечниками (рис. 3).

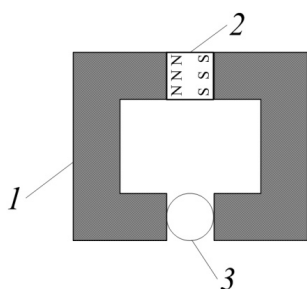


Рис. 3. Магнитная система (вид сверху):

1 – магнитопровод; 2 – постоянный магнит; 3 – нагреватель контура

Fig. 3. Magnetic system (top view): 1 – magnetic core; 2 – permanent magnet; 3 – circuit heater

Максимальное значение напряжённости магнитного поля в рабочем зазоре магнитной системы составило 24 кА/м. Характерное значение градиента напряжённости оказалось типичным для используемых в технике ферритовых магнитов ($\sim 10^6 \text{ А}/\text{м}^2$). Магнитное поле охватывало участок контура длиной около 30 мм, в пределах которого располагался нагреватель.

В конвективных экспериментах использовалась магнитная жидкость на основе осветительного керосина и коллоидного магнетита, стабилизированная олеиновой кислотой. Контрольные опыты проводились с чистым осветительным керосином. Плотность образцов жидкостей измерялась пикнометром при комнатной температуре. Динамическая вязкость измерялась ротационным вискозиметром. Прочие физические параметры жидкостей рассчитывались по известным в литературе формулам [14; 22]. Результаты измерений и расчётов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства жидкостей при 27°C

Table 1. Liquids physical properties at 27°C

Жидкость	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	$\beta \cdot 10^3, ^\circ\text{C}^{-1}$	$c, \text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$	$\eta \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{с}$
Керосин	0,78	0,96	2,0	0,11	1,07
Магнитная жидкость	1,09	0,64	1,5	0,13	2,30

В процессе исследования были проведены две серии опытов с магнитной жидкостью. В первой серии исследовалась гравитационная конвекция в нуле-

вом магнитном поле, во второй – смешанная гравитационная и термомагнитная конвекция при наложении градиентного магнитного поля на участок контура вблизи нагревателя. Контрольные

опыты с осветительным керосином проводились в режиме гравитационной конвекции. Каждое измерение производилось по следующему сценарию. Температура охлаждающего воздуха устанавливалась равной 27°C . После установления теплового равновесия между контуром и охлаждающим воздухом на обмотку нагревателя подавалось напряжение. Механическое равновесие жидкости нарушалось и возникало конвективное движение. Стационарное распределение температуры в контуре достигалось через несколько десятков минут после включения нагревателя (рис. 4). После выхода конвекции на стационарный режим производилось накопление результатов температурных измерений и усреднение их по времени накопления.

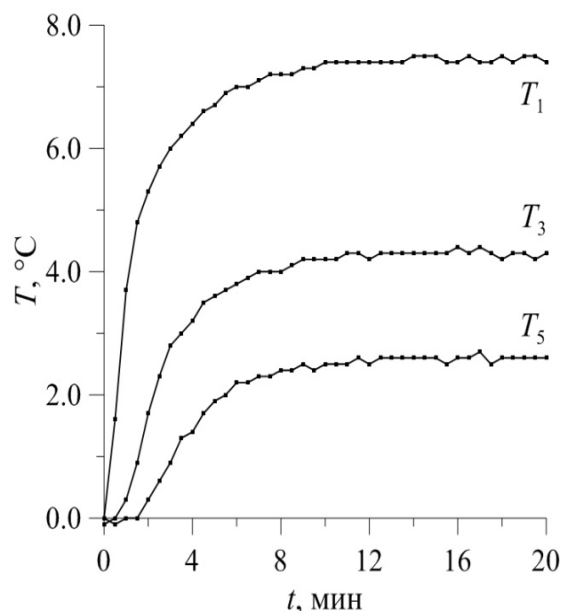


Рис. 4. Температура в разных точках поверхности контура в зависимости от времени работы нагревателя

Fig. 4. Loop surface temperature as a function of heating time

Информацию, достаточную для анализа результатов температурных измерений, можно получить из приближения параллельных траекторий, которое часто используется при анализе течений в узких каналах, например [23; 24]. Введём цилиндрическую систему координат, направив ось Z вдоль трубки (рис. 5).

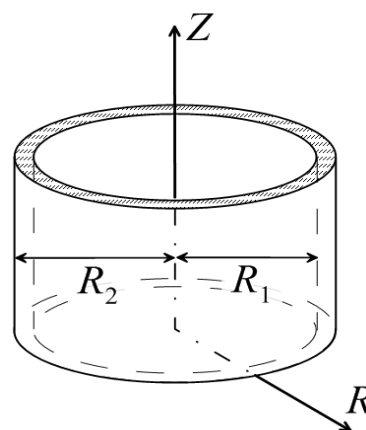


Рис. 5. Поперечное сечение трубки и система координат

Fig. 5. Tube cross-section and coordinate system

Начало координат поместим в центре нагревателя. С целью уменьшения количества вводимых в рассмотрение параметров перейдём к безразмерным величинам. В качестве единицы измерения температуры θ используем перепад температуры на нагревателе ΔT . В качестве масштаба оси полярного радиуса R используем внутренний радиус трубки r_1 , а в качестве масштаба продольной оси – длину контура L . Отношение этих масштабов представляет собой малый геометрический параметр $b = r_1/L = 0,0074$. Единицей измерения

скорости U потока жидкости выберем $\lambda L / cpr_1^2$. В используемом приближении скорость течения жидкости принимается всюду параллельной стенкам трубки $U = \{0, 0, U(R)\}$. Аппроксимируем профиль скорости простой параболой, как это сделано в [24]:

$$U(R) = U_0(1 - R^2), \quad (2)$$

где U_0 – безразмерная скорость потока на оси трубки. Будем полагать, что поле температуры, как и поле скорости, обладает осевой симметрией. Стационарное уравнение Фурье – Кирхгофа в терминах безразмерных величин примет вид

$$U(R) \frac{\partial \theta}{\partial Z} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) \right], \quad (3)$$

здесь отброшено слагаемое, соответствующее осевому молекулярному тепловому потоку и квадратичное по малому параметру b . За нуль температуры принята температура охлаждающего контур воздуха. Ограниченное при $R = 0$ решение уравнения (2)

$$\theta = \sum_i C_1^{(i)} t_i(R) \exp(-k_i Z),$$

$$t_i(R) = M \left(\frac{1}{2} - \frac{\gamma_i}{4}, 1, \gamma_i R^2 \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \gamma_i R^2 \right), \quad (4)$$

$$\gamma_i^2 = k_i U_0,$$

где M – вырожденная гипергеометрическая функция (функция Куммера) [25]; $C_1^{(i)}$ – постоянные интегрирования, определяемые из условий на концах нагревателя. Безразмерный параметр γ_i

задаёт величину радиального перепада температуры в трубке. Для описания поля безразмерной температуры θ_w внутри стенки трубки достаточно воспользоваться известным решением задачи о теплообмене через цилиндрический слой [26]. Слагаемые квадратичные по b при этом отбрасываются.

$$\theta_w = \sum_i \left[C_2^{(i)} + C_3^{(i)} \ln(R) \right] \exp(-k_i Z), \quad (5)$$

где $C_2^{(i)}, C_3^{(i)}$ – постоянные интегрирования. Полученное решение на внутренней поверхности трубки ($R_1 = 1$) сшивается с (4) посредством условий непрерывности температуры и теплового потока:

$$\theta = \theta_w, \quad \kappa \frac{\partial \theta}{\partial R} = \frac{\partial \theta_w}{\partial R},$$

где $\kappa \sim 0,1$ – отношение теплопроводности жидкости к теплопроводности стеклянных стенок канала. На внешней поверхности трубки ($R_2 = 1,4$) теплообмен происходит по закону Ньютона – Рихмана [1; 2; 26].

$$-\frac{\partial \theta_w}{\partial R} = \kappa \text{Bi} \theta_w.$$

Число Био $\text{Bi} = \alpha r_1 / \lambda$ применительно к условиям эксперимента по порядку величины сравнимо с единицей. Наложение граничных условий на (4) и (5) позволяет исключить неизвестные постоянные интегрирования и получить уравнение относительно параметра γ_i . Если отбросить малое слагаемое, содержащее $\kappa \ln(R_2) \ll 1$, то уравнение для γ_i примет вид

$$(\gamma_i - \text{Bi} \cdot R_2) M \left(\frac{1}{2} - \frac{\gamma_i}{4}, 1, \gamma_i \right) = \\ = \left(\gamma_i - \frac{\gamma_i^2}{2} \right) M \left(\frac{3}{2} - \frac{\gamma_i}{4}, 2, \gamma_i \right). \quad (6)$$

С точки зрения эксперимента интерес представляет лишь наименьшее значение γ_1 и соответствующее ему наименьшее значение коэффициента затухания k_1 . Слагаемые в (4), соответствующие бóльшим значениям γ , быстро затухают вблизи торцов нагревателя и не вносят существенного вклада в температурное поле на охлаждаемом участке контура (табл. 2). Таким образом, температура θ на охлаждаемом участке контура описывается функцией

$$\theta \approx C_1 t_1(R) \exp(-k_1 Z), \\ t_1(R) = M \left(\frac{1}{2} - \frac{\gamma_1}{4}, 1, \gamma_1 R^2 \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \gamma_1 R^2 \right), \quad (7) \\ \gamma_1^2 = k_1 U_0.$$

Следует отметить, что коэффициент затухания температурного возмущения k_1 является экспериментально измеряемой величиной.

Таблица 2. Корни уравнения (6) при различных числах Био

Table 2. Roots of equation (6) for different Biot criteria

Bi	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
0,25	1,09	5,23	9,26	13,3
0,50	1,43	5,36	9,35	13,4
0,75	1,64	5,48	9,44	13,4
1,00	1,79	5,58	9,51	13,5

Безразмерный осевой тепловой поток – число Нуссельта [1; 2] определим как отношение полного теплового потока вдоль трубки к молекулярному тепловому потоку без учёта теплотопоков в стенках. Учитывая параболическую аппроксимацию профиля скорости (2):

$$\text{Nu} = 1 + \frac{\int_0^1 U_0 (1 - R^2) \theta R dR}{-b^2 \int_0^1 \frac{\partial \theta}{\partial Z} R dR}.$$

Пренебрегая единицей в сравнении со вторым слагаемым и используя (7), получаем удобную для анализа экспериментальных результатов формулу

$$\text{Nu} = \frac{A_{\gamma_1}}{b^2 k_1^2}, \quad (8)$$

где A_{γ_1} – безразмерный коэффициент порядка единицы, зависящий от свойств жидкости, стенок трубки и условий теплообмена;

$$A_{\gamma_1} = \frac{\int_0^1 \gamma_1^2 (1 - R^2) t_1(R) R dR}{\int_0^1 t_1(R) R dR}.$$

Таким образом, число Нуссельта на охлаждаемом участке оказывается обратно пропорциональным квадрату коэффициента затухания температурного возмущения k_1 .

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные профили температуры вдоль контура приводились к

безразмерному виду и аппроксимировались экспоненциальными кривыми по методу наименьших квадратов. Типичные примеры профилей температуры представлены на рисунке 6 в полулогарифмическом масштабе. Во всех случаях экспериментальные точки ложатся в пределах погрешности на аппроксимирующие кривые, показанные сплошными линиями. Предсказанное формулой (7) экспоненциальное затухание

температуры вдоль охлаждаемого участка контура удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента. Согласно формуле (8) о соотношении вкладов гравитационного и термомагнитного механизмов конвекции в осевой тепловой поток можно судить по величине коэффициента k_1 в показателе экспоненты.

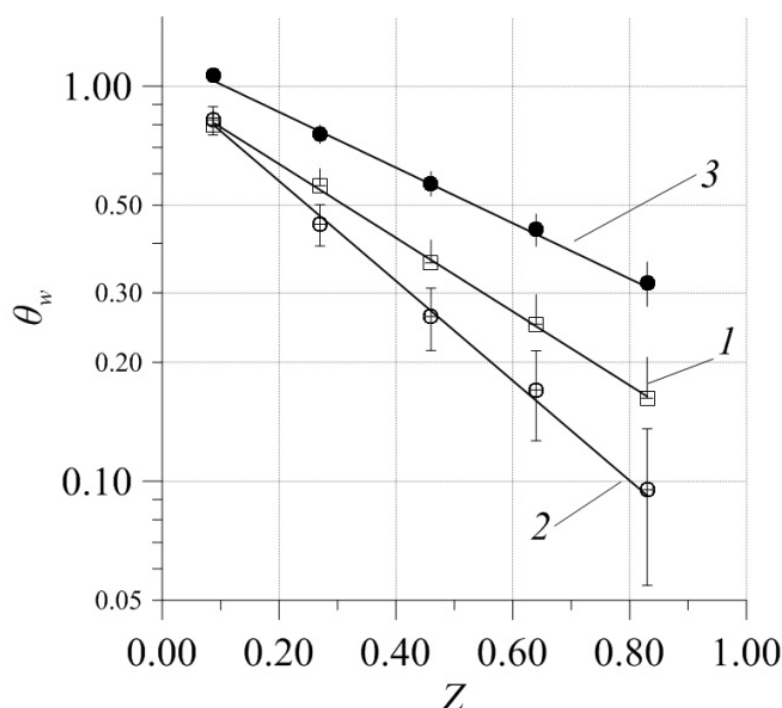


Рис. 6. Безразмерная температура вдоль поверхности контура: 1 – с керосином при перепаде температуры на нагревателе $\Delta T = 5,5^\circ\text{C}$; 2 – с магнитной жидкостью в нулевом поле при $\Delta T = 5,5^\circ\text{C}$, 3 – с магнитной жидкостью в градиентном магнитном поле при $\Delta T = 5,2^\circ\text{C}$. Точки соответствуют эксперименту, линиями показан результат аппроксимации экспонентами

Fig. 6. Dimensionless temperature along the surface of the loop full 1 - of kerosene at heater temperature difference $\Delta T = 5.5^\circ\text{C}$; 2 – of ferrofluid in zero field at $\Delta T = 5.5^\circ\text{C}$; 3 – of ferrofluid in gradient magnetic field at $\Delta T = 5.2^\circ\text{C}$. Points correspond to the experiment, lines is exponential approximation

На рисунке 7 значения k_1^{-2} для магнитной жидкости представлены в зависимости от перепада температуры на

нагревателе ΔT . Из рисунка видно, что осевой тепловой поток в градиентном магнитном поле усиливается в 3 – 3,5

раза. По интенсивности теплопереноса термомагнитный механизм конвекции превышает гравитационный. Этот результат качественно повторяет полученный ранее в [20] на другом образце магнитной жидкости. Следует отметить, что в приведённом здесь анализе соотношения вкладов термомагнитной и гравитационной конвекции в общий тепловой

поток физические свойства магнитной жидкости не использовались. Таким образом, возможное несоответствие реальных физических параметров жидкости расчётным (см. табл. 1) в данном случае не влияет на интерпретацию экспериментальных результатов.

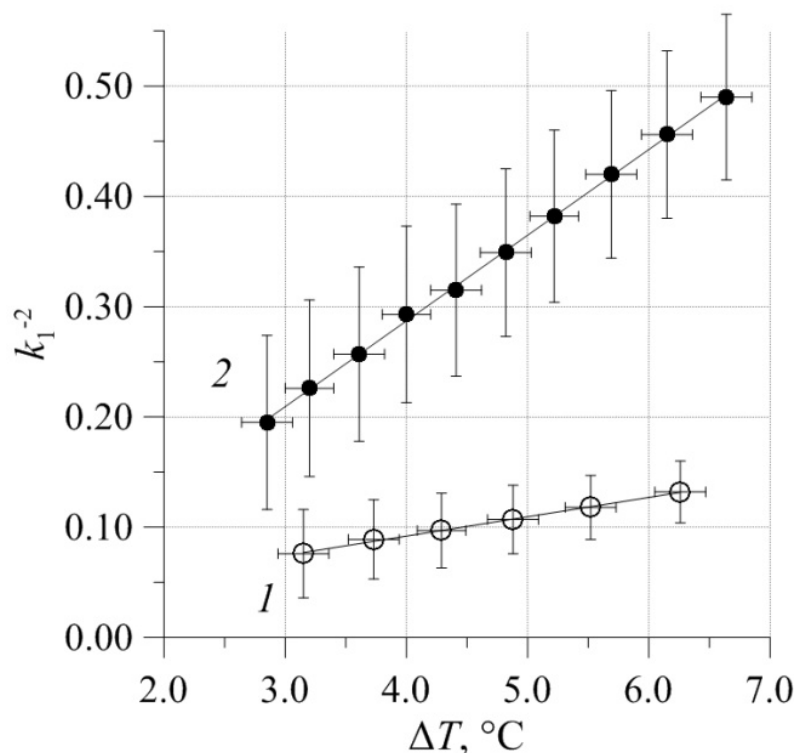


Рис. 7. Коэффициент k_1^{-2} в зависимости от перепада температуры ΔT на контуре с магнитной жидкостью: 1 – в нулевом поле, 2 – в градиентном магнитном поле

Fig. 7. Coefficient k_1^{-2} as a function of temperature difference ΔT on a circuit full of ferrofluid: 1 – in zero field, 2 – in gradient magnetic field

Результаты измерения величины k_1^{-2} пересчитывались в числа Нуссельта по формуле (8) с использованием расчётных теплофизических параметров жидкостей. Полученные значения откладывались по оси ординат в зависимости от

теплового числа Релея (1), определённого через внутренний радиус трубки $h = r_1$. Как и ожидалось, экспериментальные точки, соответствующие опытам с магнитной жидкостью в нулевом магнитном поле и осветительным керосином, в пределах погрешности ложатся

на одну кривую (рис. 8). Разница состоит лишь в том, что при прочих равных условиях менее вязкий керосин даёт бо́льшие числа Релея.

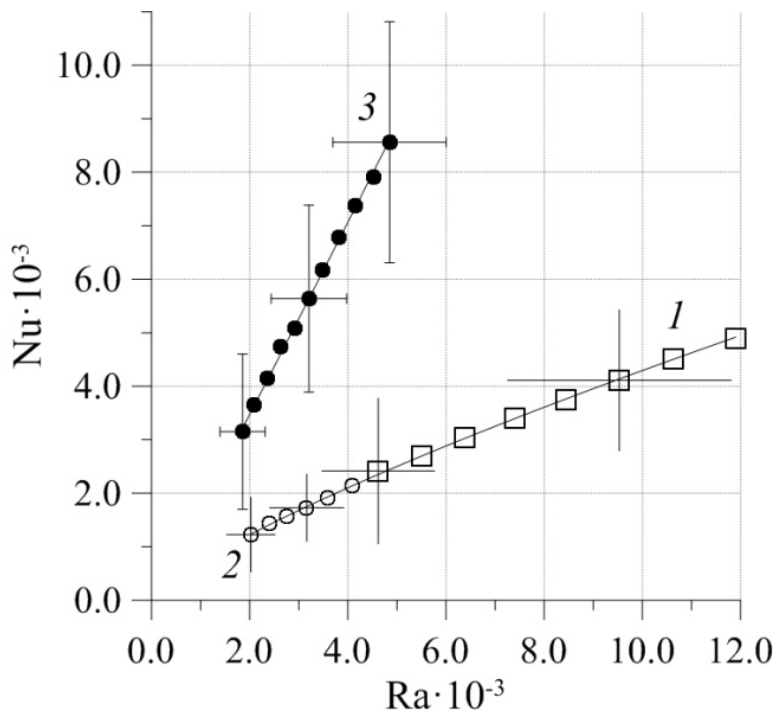


Рис. 8. Число Нуссельта в зависимости от теплового числа Релея: 1 и 2 – керосин и магнитная жидкость в нулевом поле соответственно; 3 – магнитная жидкость в градиентном магнитном поле

Fig. 8. Nusselt number as a function of Rayleigh number: 1 and 2 - kerosene and ferrofluid in zero field respectively; 3 – ferrofluid in a gradient magnetic field

Выводы

Экспериментально исследована тепловая конвекция магнитной жидкости в замкнутом протяжённом гидродинамическом контуре. Тепло к контуру подводилось на коротком вертикальном участке, а отвод тепла осуществлялся со всей поверхности труб контура. Постоянство коэффициента теплоотдачи на поверхности труб достигалось путём обдува контура термостатированным воздухом. Фиксированные условия тепло-

обмена обеспечивали устойчивость стационарного течения жидкости и экспоненциальное распределение температуры вдоль контура.

Приближённое решение задачи о температурном поле на охлаждаемом участке контура использовалось для анализа результатов температурных измерений. При решении использована аппроксимация скорости потока жидкости простой параболой и малость молекулярного осевого теплопотока в сравнении с конвективным тепловым потоком.

Показано, что об интенсивности конвективного теплопереноса можно судить по измеряемому в опыте показателю экспоненты и получить зависимость числа Нуссельта от теплового числа Релея. Предложенный метод анализа результатов температурных измерений – основной результат настоящей работы.

Проведены опыты с коллоидным раствором магнетита в осветительном керосине в режиме смешанной – термомагнитной и гравитационной – конвекции при наложении градиентного магнитного поля на участок контура вблизи нагревателя. Контрольные опыты прове-

дены с чистым осветительным керосином в режиме гравитационной конвекции. В режиме гравитационной конвекции в нулевом магнитном поле кривые зависимости числа Нуссельта от числа Релея для магнитной жидкости и осветительного керосина совпадают в пределах погрешности эксперимента. Наложение же градиентного магнитного поля на участок контура вблизи нагревателя приводит к увеличению числа Нуссельта в 3–3,5 раз в области чисел Релея $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3$, что качественно соответствует опубликованным ранее результатам.

Список литературы

1. Bejan A. Convection Heat Transfer. Fourth ed. Hoboken, USA: John Willey & Sons, Inc, 2013. 685 p.
2. Lienhard J. H. Heat Transfer Textbook. 5th ed. Cambridge MA, USA: Phlogiston Press, 2019. 784 p.
3. Kolchanov N. V., Putin G. V. Gravitational convection of magnetic colloid in a horizontal layer // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 89. P. 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.05.050>
4. Belyaev A. V., Smorodin B. L. Convection of a ferrofluid in an alternating magnetic field // Journal of Applied Mechanics and Theoretical Physics. 2009. Vol. 50. P. 558–565. <https://doi.org/10.1007/s10808-009-0075-1>
5. Jitender S. Energy relaxation for transient convection in ferrofluids // Physical Review E. 2010. Vol. 82, no. 2. P. 026311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.026311>
6. Matrura P., Lücke M. Thermomagnetic convection in a ferrofluid layer exposed to time-periodic magnetic field // Physical Review E. 2009. Vol. 80, no. 2. P. 026314. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.026314>
7. Lange A., Odenbach S. Patterns of thermomagnetic convection in magnetic fluids subjected to spatially modulated magnetic fields // Physical Review E. 2011. Vol. 83, no. 6. P. 066305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.066305>
8. Rahman H., Suslov S. Thermomagnetic convection in a layer of ferrofluid placed in a uniform oblique external magnetic field // Journal of Fluid Mechanics. 2015. Vol. 764. P. 316–348. <https://doi.org/10.1017/jfm/2014.709>

9. Божко А. А., Путин Г. Ф. Особенности конвективного теплопереноса в магнитных наножидкостях // Вестник Гермского университета. Математика. Механика. Информатика. 2012. Вып. 4, № 12. С. 25–30.
10. The use of ferrofluids for heat removal: Advantage or Disadvantage? / М. Т. Krauzina, А. А. Bozhko, P. V. Krauzin, S. A. Suslov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 54, no. 1. P. 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.085>
11. Experimental and numerical investigation of natural convection of magnetic fluids in cubic cavity / H. Yamaguchi, X. D. Niu, X. R. Zhang, K. Yoshikawa // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. Vol. 321, no. 2. P. 3665–3670. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.013>
12. Krakov M. S., Nikiforov I. V., Reks A. G. Influence of the uniform magnetic field on natural convection in cubic enclosure: Experiment and Numerical simulation // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2005. Vol. 289. P. 272–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.077>
13. Yanhong C., Decai Li. Experimental investigation on convection heat transfer characteristics of ferrofluid in a horizontal channel under a non-uniform magnetic field // Applied Thermal Engineering. 2019. Vol. 163. P. 114306. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114306>.
14. Soltanipour H. Two-phase simulation of magnetic field effect on the ferrofluid forced convection in a pipe considering Brownian diffusion, thermophoresis, and magnetophoresis // The European Physical Journal Plus. 2020. Vol. 135, no. 9. P. 702. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00725w>.
15. Shojaeizadeh E., Veysi F., Goudarzi K. Heat transfer and thermal efficiency of a lab-fabricated ferrofluid-based single-ended tube solar collector under the effect of magnetic field: An experimental study // Applied Thermal Engineering. 2020. Vol. 164. P. 114510. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114510>
16. Controllability of convective heat transfer of magnetic fluid in a circular tube / A. Toshio, K. Joo-Lyun, K. Okuyama, A. Lasek // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1993. Vol. 122. P. 297–300.
17. Xuan Y., Lian W. Electronic cooling using automatic energy transport device based on thermomagnetic effect // Applied Thermal Engineering. 2011. Vol. 31, no. 8. P. 1487–1494. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.01.033>.
18. Mehdi Bahirael, Marteza Handi. Automatic cooling by means of thermomagnetic phenomenon of magnetic nanofluid in a torroidal loop // Applied Thermal Engineering. 2016. Vol. 107. P. 700–708. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.021>

19. Fumoto K., Yamagishi H., Ikegawa M. A mini heat transport device based on thermo-sensitive magnetic fluid // *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*. 2007. Vol. 11. P. 201–210. <https://doi.org/10.1080/15567260701333869>
20. Косков М. А., Пшеничников А. Ф. Конвекция магнитной жидкости в замкнутом гидродинамическом контуре // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2021. № 2. С. 14–22. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2021-2-14-22>
21. Termodat-25 М6. Руководство пользователя. URL: https://termodat.ru/catalog/termodat-25m6/termodat_25m6 (дат обращения: 23.03.2022).
22. Берковский Б. М., Медведев В. Ф., Краков М. С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
23. Basu D. N. Dynamic frequency response of a single-phase natural circulation loop under an imposed sinusoidal excitation // *Annals of Nuclear Energy*. 2019. Vol. 132. P. 603–614. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.06.050>
24. Дроздов С. М. Ламинарная конвекция вязкой и теплопроводной жидкости в замкнутом канале // *Учёные записки ЦАГИ*. 1992. Вып. 23, № 3. С. 40–53.
25. Kummer Functions / Digital Library of Mathematical Functions; 2022. URL: <https://dlmf.nist.gov/13.2> (дата обращения: 20.05.2022).
26. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975. 487 с.

References

1. Bejan A. *Convection Heat Transfer*. Fourth ed. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, 2013. 685 p.
2. Lienhard J.H. *Heat Transfer Textbook*. 5th ed. Cambridge, MA, Phlogiston Press, 2019. 784 p.
3. Kolchanov N. V., Putin G. V. Gravitational convection of magnetic colloid in a horizontal layer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, vol. 89, pp. 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.05.050>
4. Belyaev A. V., Smorodin B. L. Convection of a ferrofluid in an alternating magnetic field. *Journal of Applied Mechanics and Theoretical Physics.*, 2009, vol. 50, pp. 558–565. <https://doi.org/10.1007/s10808-009-0075-1>
5. Jitender S. Energy relaxation for transient convection in ferrofluids. *Physical Review E*, 2010, vol. 82(2), pp. 026311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.026311>
6. Matrura P., Lücke M. Thermomagnetic convection in a ferrofluid layer exposed to time-periodic magnetic field. *Physical Review E*, 2009, vol. 80(2), pp. 026314. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.026314>

7. Lange A., Odenbach S. Patterns of thermomagnetic convection in magnetic fluids subjected to spatially modulated magnetic fields. *Physical Review E*, 2011, vol. 83(6), pp. 066305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.066305>
8. Rahman H., Suslov S. Thermomagnetic convection in a layer of ferrofluid placed in a uniform oblique external magnetic field. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, vol. 764, pp. 316–348. <https://doi.org/10.1017/jfm/2014.709>
9. Bozhko A. A., Putin G. F. Osobennosti konvektivnogo teploperenosa v magnitnykh nanozhidkostyakh [Features of convective heat transfer in magnetic nanofluids]. *Vestnik Permskogo universiteta. Matematika. Mekhanika. Informatika = Bulletin of Perm University. Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2012, vol. 4(12), pp. 25–30.
10. Krauzina M. T., Bozhko A. A., Krauzin P. V., Suslov S. A. The use of ferrofluids for heat removal: Advantage or Disadvantage? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, vol. 54(1), pp. 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.085>
11. Yamaguchi H., Niu X. D., Zhang X. R., Yoshikawa K. Experimental and numerical investigation of natural convection of magnetic fluids in cubic cavity *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321(2), pp. 3665–3670. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.013>
12. Krakov M. S., Nikiforov I. V., Reks A. G. Influence of the uniform magnetic field on natural convection in cubic enclosure: Experiment and Numerical simulation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, vol. 289, pp. 272–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.077>
13. Yanhong C., Decai Li. Experimental investigation on convection heat transfer characteristics of ferrofluid in a horizontal channel under a non-uniform magnetic field. *Applied Thermal Engineering*, 2019, vol. 163, pp. 114306. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114306>.
14. Soltanipour H. Two-phase simulation of magnetic field effect on the ferrofluid forced convection in a pipe considering Brownian diffusion, thermophoresis, and magnetophoresis. *The European Physical Journal Plus*, 2020, vol. 135(9), pp. 702. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00725w>.
15. Shojaeizadeh E., Veysi F., Goudarzi K. Heat transfer and thermal efficiency of a lab-fabricated ferrofluid-based single-ended tube solar collector under the effect of magnetic field: An experimental study. *Applied Thermal Engineering*, 2020, vol. 164, pp. 114510. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114510>
16. Toshio A., Joo-Lyun K., Okuyama K., Lasek A. Controllability of convective heat transfer of magnetic fluid in a circular tube. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1993, vol. 122, pp. 297–300.

17. Xuan Y., Lian W. Electronic cooling using automatic energy transport device based on thermomagnetic effect. *Applied Thermal Engineering*, 2011, vol. 31(8), pp. 1487–1494. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.01.033>.
18. Mehdi Bahirael, Marteza Handi. Automatic cooling by means of thermomagnetic phenomenon of magnetic nanofluid in a torroidal loop. *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 107, pp. 700–708. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.021>
19. Fumoto K., Yamagishi H., Ikegawa M. A mini heat transport device based on thermosensitive magnetic fluid. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2007, vol. 11, pp. 201–210. <https://doi.org/10.1080/15567260701333869>
20. Koskov M. A., Pshenichnikov A. F. Konvekciya magnitnoj zhidkosti v zamknutom gidrodinamicheskom konture [Convection of Magnetic Fluid in a Closed Hydrodynamic Loop]. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika = Bulletin of Perm University. Physics*, 2021, vol. 2, pp. 14–22. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2021-2-14-22>
21. Termodat-25 M6. Rukovodstvo pol'zovatelya [User's guide]. Available at: https://termodat.ru/catalog/termodat-25m6/termodat_25m6. (accessed 23.03.2022)
22. Berkovsky B. M., Medvedev V. F., Krakov M. S. Magnitnye zhidkosti [Magnetic Fluids]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.
23. Basu D. N. Dynamic frequency response of a single-phase natural circulation loop under an imposed sinusoidal excitation. *Annals of Nuclear Energy*, 2019, vol. 132, pp. 603–614. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.06.050>
24. Drozdov S. M. Laminarnaya konvektsiya vyazkoi i teploprovodnoi zhidkosti v zamknutom kanale [Simulation of the onset on nonstationary and chaos in a hydrodynamic system governed by a small number of degrees of freedom]. *Uchenye zapiski TsAGI = Scientific notes of TsAGI*, 2001, vol. 36, pp. 40–53. <https://doi.org/10.1023/A:1018863206798>.
25. Didital Library of Mathematical Functions. *Kummer Functions*. Available at: <https://dlmf.nist.gov/13.2>. (accessed 15.03.2022)
26. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S. Teploperedacha [Heat Transfer]. Moscow, Energiya Publ., 1957. 487 p.

Информация об авторе / Information about the Author

Косков Михаил Андреевич, младший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Российская Федерация,
e-mail: koskov.m@icmm.ru,
ORCID: 0000-0001-8140-7774,
Researcher ID: AAN-7092-2020

Mikhail A. Koskov, Junior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science, Perm, Russian Federation,
e-mail: koskov.m@icmm.ru,
ORCID: 0000-0001-8140-7774,
Researcher ID: AAN-7092-2020

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-183-195>

Исследование фотокаталитической активности оксида цинка в магнитном поле

Д. С. Рассеко¹, М. А. Пугачевский¹, Н. В. Аунг¹, А. П. Кузьменко¹

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

e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Изучение влияния внешнего стационарного магнитного поля на процесс фотокаталитической деградации метиленового синего в присутствии ультрадисперсных частиц оксида цинка и при воздействии ультрафиолетового излучения.

Методы. Определение степени фотохимической деградации красителя метиленового синего методами оптической спектроскопии проводилось с помощью комплекса спектрофотометрического оборудования на базе спектрофотометров СФ-2000 и HR-2000. Характеризация размерного распределения фотокаталитических частиц оксида цинка с помощью атомно-силовой микроскопии SmartSPM (AIST-NT), элементного состава на сканирующем электронном микроскопе JEOL 6610LV с приставкой энергодисперсионного анализа (Oxford), структуры и фазового состава с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре ЕММА (Австралия).

Результаты. Диспергированные частицы оксида цинка, синтезированные золь-гель-методом, имеют размер от 30 до 120 нм со средним количественным размером 60 нм. Кристаллографическая структура фотокатализатора по межплоскостным расстояниям соответствует монооксиду цинка гексагональной сингонии. Анализ данных процесса фотокаталитической деградации метиленового синего показывает, что фотоактивность частиц оксида цинка значительно увеличивается в условиях действия внешнего стационарного магнитного поля. Так установлено, что в постоянном магнитном поле величиной 0,56 Тл фотокаталитическая активность частиц ZnO увеличивается на 20%.

Заключение. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что введение постоянного магнитного поля позволяет значительно увеличить скорость фотокаталитического разложения метиленового синего. Представленные результаты могут быть применены для промышленной очистки воды от загрязнителей, где, варьируя величину магнитного поля, можно регулировать интенсивность разложения вредных органических веществ.

Ключевые слова: оксид цинка; фотокаталитическая активность; спектрофотометрия; стационарное магнитное поле; атомно-силовая микроскопия.

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

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-02-00599, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (а/з 2020 № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

© Рассеко Д. С., Пугачевский М. А., Аунг Н. В., Кузьменко А. П., 2022

Для цитирования: Исследование фотокаталитической активности оксида цинка в магнитном поле / Д. С. Рассеко, М. А. Пугачевский, Н. В. Аунг, А. П. Кузьменко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 183–195. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-183-195>

Поступила в редакцию 22.03.2022

Подписана в печать 24.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Study of the Photocatalytic Activity of Zinc Oxide in a Magnetic Field

Dmitriy S. Rasseko¹, Maksim A. Pugachevskii¹, Nei Win Aung¹,
Alexandr P. Kuzmenko¹ ✉

¹ Southwest State University

50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose of the study. Study of the influence of an external stationary magnetic field on the process of photocatalytic degradation of methylene blue in the presence of ultrafine particles of zinc oxide and under the influence of ultraviolet radiation.

Methods. Determination of the degree of photochemical degradation of the dye methylene blue by optical spectrometry using a set of spectrophotometric equipment based on SF-2000 and HR-2000 spectrophotometers. Characterization of the size distribution of photocatalytic zinc oxide particles using SmartSPM atomic force microscopy (AIST-NT), elemental composition on a JEOL 6610LV scanning electron microscope with an energy dispersive analysis attachment (Oxford), structure and phase composition using X-ray phase analysis on an EMMA X-ray powder diffractometer (Australia).

Results. Dispersed zinc oxide particles synthesized by the sol-gel method have a size from 30 to 120 nm with an average quantitative size of 60 nm. The crystallographic structure of the photocatalyst at interplane distances corresponds to the zinc monoxide of the hexagonal syngony. An analysis of the data on the process of photocatalytic degradation of methylene blue shows that the photoactivity of zinc oxide particles increases significantly under the action of an external stationary magnetic field. Thus, it was established that in a constant magnetic field of 0,56 Tl, the photocatalytic activity of ZnO particles increases by 20%.

Conclusion. Based on the experimental data obtained, it can be concluded that the introduction of a constant magnetic field can significantly increase the rate of photocatalytic decomposition of methylene blue. The presented results can be applied to industrial water purification from pollutants. By changing the magnitude of the magnetic field, it is possible to control the intensity of decomposition of pollutants.

Keywords: zinc oxide; photocatalytic activity; spectrophotometry; stationary magnetic field; atomic force microscopy.

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

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-02-00599 A. This work was also supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (2020 No. 0851-2020-0035), the program of strategic academic leadership "Priority-2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

For citation: Rasseko D. S., Pugachevskii M.A., Nei Win Aung, Kuzmenko A. P. Study of the Photocatalytic Activity of Zinc Oxide in a Magnetic Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 183–195. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-183-195>

Received 22.03.2022

Accepted 24.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

В основе явления фотокатализа лежит преобразование электромагнитной энергии фотонов на катализаторе в высокоактивную химическую энергию, которая впоследствии может использоваться для синтеза или разложения химических соединений [1; 2]. Известно, что фотокатализ позволяет эффективно решать многие экологические проблемы, связанные с очищением водных и воздушных сред от органических загрязнений [3; 4]. При этом эффективность фотокатализа в основном ограничивается степенью поглощения электромагнитной энергии, фотоэлектрическим преобразованием и активностью фотогенерированных носителей заряда [5; 6]. Известны различные способы повышения скорости фотокаталитического процесса, такие как увеличение удельной поверхности катализаторов, создание различных активных композитов на их основе, а также применение тепловых эффектов [7; 8]. Помимо этого существует ещё ряд перспективных методов, заключающихся в воздействии на катализаторные системы внешних электромагнитных полей, в частности стационарного магнитного поля [9]. Их использование позволяет значительно интенсифицировать фотокаталитический про-

цесс, управлять активностью протекания химических реакций. Это в значительной степени повышает скорость и эффективность очистки сред от органических загрязнений под действием оптического облучения и их дальнейшего использования.

В данной работе предлагается исследовать влияние стационарного магнитного поля на процесс деградации метиленового синего под действием ультрафиолетового облучения в присутствии фотокатализатора ZnO.

Материалы и методы

В качестве фотокатализатора использовали частицы оксида цинка, синтезированные золь-гель-методом, по классификации «х.ч.» с содержанием примесей не более 0,001%. Размерный состав катализатора характеризовался с помощью атомно-силовой микроскопии SmartSPM (AIST-NT). Химический элементный состав контролировался на сканирующем электронном микроскопе JEOL 6610LV с приставкой энергодисперсионного анализа (Oxford). Фазовый состав контролировался при помощи рентгеновского порошкового дифрактометра ЕММА.

Частицы ZnO диспергировались посредством ультразвуковой обработки в течение 5 минут в дистиллированной

воде в концентрации 14 мг/л. Эксперименты по исследованию влияния стационарного магнитного поля проводились на экспериментальной установке (рис. 1). Были использованы два неодимовых магнита марки N52 (50 на 30 мм)

цилиндрической формы, расположенные плоскопараллельно друг другу на расстоянии 12 мм для создания сравнительно однородного магнитного поля в центре между магнитами. Значение магнитной индукции в центре при этом составляло 0,56 Тл.

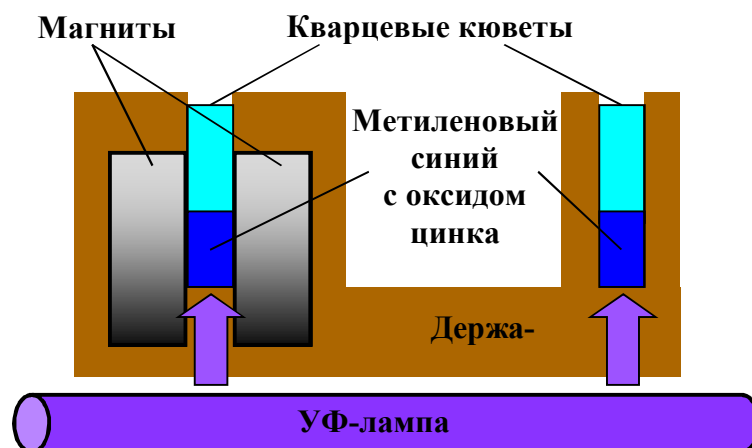


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки

Fig. 1. Schematic representation of the experimental setup

Процесс фотокатализа проводился одновременно в двух кюветах: одна помещалась между магнитами (0,56 Тл), вторая на удалении 15 см от магнитов, где величина магнитной индукции не превышала 200 мкТл. Световой поток облучения растворов с фотокатализаторами в обоих кюветах, в том числе с учетом боковых переотражений, был одинаков. Источником излучения служила ультрафиолетовая ртутная лампа CRF/UV-30A, расположенная от обоих кювет на расстоянии 4 см. Определение степени фотохимической деградации красителя метиленового синего произ-

водилось с помощью спектрофотометров как СФ-2000, так и НР-2000. УФ-экспозицию производили по 15 мин с фиксацией оптических спектров пропускания в начальном и последующих моментах. Общее время облучения составляло 90 минут. Эксперименты по исследованию влияния магнитного поля повторялись по 6 раз с различными кюветами. Результаты измерений усреднялись и статистически обрабатывались.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии, представлены на рисунке 2.

Также на рисунке 3 представлены данные гранулометрического анализа. По результатам исследований размерного состава частиц ZnO можно отметить, что

их размер варьируется от 30 до 120 нм. Средний количественный размер составляет 60 нм.

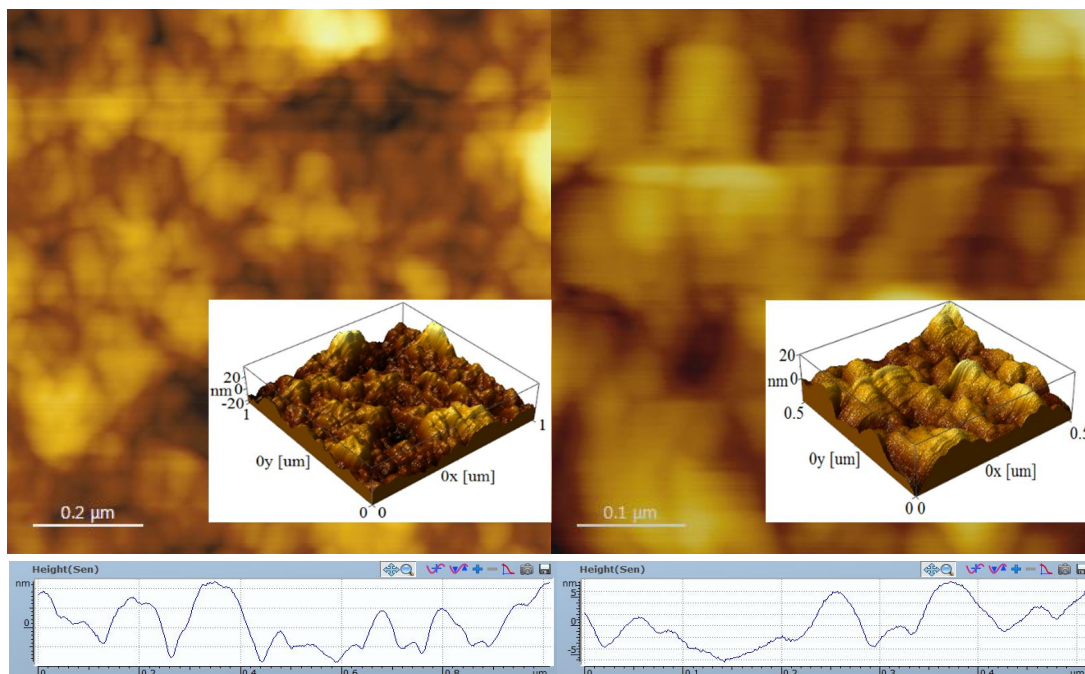


Рис. 2. Атомно-силовые изображения наночастиц ZnO с указанными увеличениями. На вставках показаны их объемные изображения и профилограммы по высоте

Fig. 2. Atomic force images of ZnO nanoparticles at the indicated magnifications. The insets show their three-dimensional images and height profiles

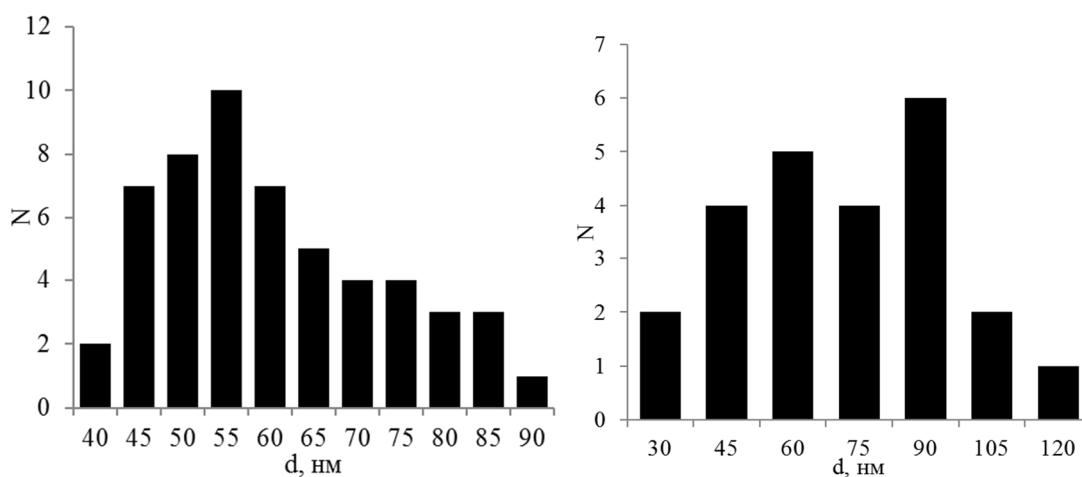


Рис. 3. Гистограммы по данным гранулометрического распределения частиц ZnO по размерам, построенные по АМ изображениям, представленным на рисунке 2

Fig. 3. Histograms according to the data of the granulometric distribution of ZnO particles by size, constructed from AFM images presented in Figure 2

Результаты исследований рентгенофазового анализа показывают, что использованный порошок фотокатализатора представляет собой чистую фазу с межплоскостными расстояниями, соответствующими кристаллографической структуре монооксида цинка гексагональной сингонии.

Исследования фотокаталитических свойств частиц оксида цинка показывают, что они проявляют выраженную фотокаталитическую активность. Так, в условиях проведенных экспериментов

скорость фотокаталитического разложения метиленового синего составляет $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Под воздействием внешнего стационарного магнитного поля фотокаталитическая активность частиц ZnO значительно увеличивается. На рисунке 4 представлены кинетические зависимости скорости разложения метиленового синего от времени. Из рисунка видно, что скорость фотохимической реакции в условиях приложенного магнитного поля 0,56 Тл увеличивается на 20% до $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

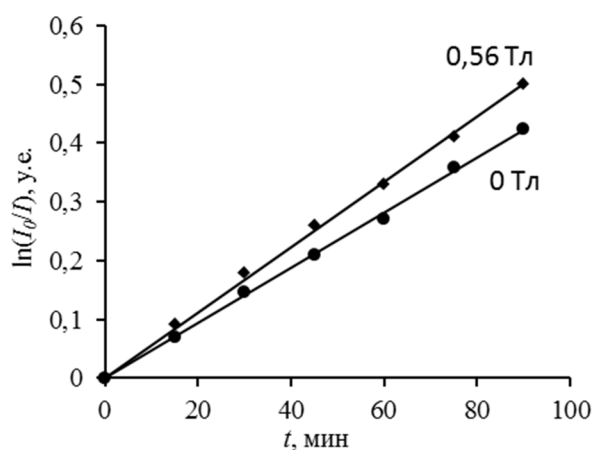
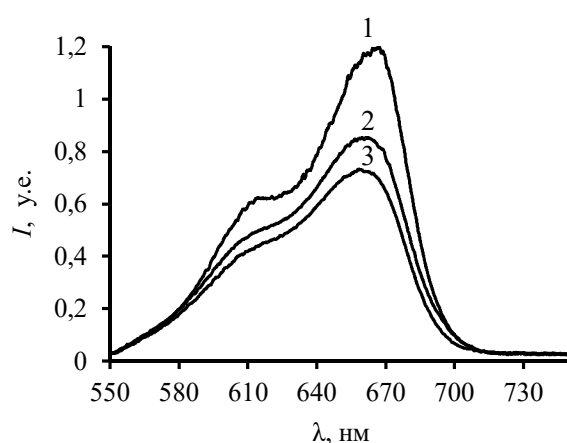


Рис. 4. Слева – спектры поглощения метиленового синего (слева): 1 – в исходном состоянии; 2 – после 90 минут облучения при 0 Тл; 3 – после 90 минут облучения при 0,56 Тл; кинетические зависимости скорости разложения метиленового синего от времени без магнитного поля и при его воздействии с $B = 0.56 \text{ Тл}$ (справа)

Fig. 4. Left – absorption spectra of methylene blue (leftward): 1 – in the initial state; 2 – after 90 minutes of irradiation at 0 T; 3 – after 90 minutes of irradiation at 0.56 T., kinetic time dependences of the methylene blue decomposition rate without a magnetic field and under its influence with $B = 0.56 \text{ Tl}$ (on the right)

Влияние постоянного магнитного поля на процесс фотокатализа можно объяснить следующим образом. Оксид цинка является широкозонным полупроводником *n*-типа с величиной запрещенной зоны от 3,1 до 3,5 эВ и большой энергией связи возбуждения до 60 МэВ

[10]. Облучение ультрафиолетовым или видимым светом приводит к фотогенерации в объеме ZnO электронно-дырочных пар [11]. Электроны и дырки, мигрируя в поверхностном слое фотокатализатора, взаимодействуют с молекулами H_2O или растворенным в воде O_2 с

образованием радикалов активных форм кислорода (АФК)·ОН и O_2^- соответственно. В дальнейшем посредством каскада окислительно-восстановительных реакций образованные АФК способны полностью разрушать органические вещества типа метиленового синего, дезинтегрируя их в безвредные продукты CO_2 , H_2 , H_2O и др. [12]

Следует учесть, что перемещение зарядов обусловлено тем, что частицы катализатора ZnO участвуют в броуновском движении в водном растворе. Оценочная величина скорости такого движения наночастиц ZnO с учетом их размеров и при обычной комнатной температуре может быть получена из соотношения $kT \sim mV^2/2$ и составляет несколько миллиметров в секунду. Важно отметить тенденции, вызываемые сокращением размеров наночастиц, роста кинетической энергии и числа носителей, возбуждаемых светом. Важно, что имеет место как движение самих наночастиц, так и носителей заряда, возникающих при фотогенерации. Вместе с процессом фотогенерации носителей заряда при облучении светом в объеме катализатора неизбежно протекает противоположный процесс их обратной рекомбинации [13], что приводит к значительному снижению фотокаталитической активности катализатора.

Как отмечено в [14], в постоянном магнитном поле вероятность рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар в фотокаталитической ре-

акции снижается, что объяснено воздействием на них силы Лоренца, которая компенсирует кулоновское притяжение F_Q . На пары электронов e^- и дырок h^+ , обозначенных обобщенным зарядом q , которые участвуют в тепловом движении наночастиц со скоростью V в магнитном поле B , будет действовать сила Лоренца, вектор которой задается формулой $F_L = q[V \times B]$. Под ее действием возникнет разнонаправленное перемещение e^- и h^+ . Помимо этого на e^- и h^+ будет действовать сила Кулона: $F_Q = qE$, тогда уравнение движения примет следующий вид:

$$mdV/dt = q(E + [V \times B]).$$

В условиях баланса сил F_Q и F_L процесс рекомбинации электронно-дырочных пар в фотокаталитической реакции ослабляется, когда будет выполняться равенство

$$F_Q = F_L.$$

Его выполнение становится вполне достижимо при соответствующей величине магнитного поля.

Полученные результаты согласуются с выводами, например Гао и др., по исследованиям влияния магнитного поля на фотокаталитические характеристики нанолент TiO_2 [14], где отмечено влияние силы Лоренца на разделение электронов и дырок в противоположных направлениях. Включение магнитного поля величиной 1 Тл повышало фотокаталитическую эффективность на 26%. В работе по использованию наночастиц TiO_2 в микрооптожидкостном чиповом

реакторе [15] показано, что магнитное поле может увеличить выход продуктов распада метиленового оранжевого в 1,78 раза. Также имеются сведения о влиянии магнитного поля на другие фотокатализаторы и их композиты типа $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MoS}_2$, BiFeO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$, Au/TiO_2 [16–18]. Отмечается также влияние на величину магнитного силового эффекта, помимо его величины, времени отстаивания раствора, концентрации органического красителя, а также количества растворённого кислорода [19–21].

Таким образом, на основании представленных данных можно заключить, что введение внешнего стационарного магнитного поля в фотокаталитическую систему является перспективным способом повышения активности фотокатализаторных систем. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых решений по повышению эффективности очистки промышленных

сточных вод от органических загрязнений.

Выводы

1. Диспергированные частицы оксида цинка, синтезированные золь-гель-методом, имеют размер от 30 до 120 нм со средним количественным размером 60 нм.

2. Кристаллографическая структура фотокатализатора по межплоскостным расстояниям соответствует монооксиду цинка гексагональной сингонии.

3. Воздействие внешнего стационарного магнитного поля приводит к значительному повышению фотокаталитической активности оксида цинка. В магнитном поле с индукцией 0,56 Тл скорость фотокаталитического разложения метиленового синего в присутствии частиц ZnO увеличивается на 20% от $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ до $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Список литературы

1. A multifunctional biphasic water splitting catalyst tailored for integration with high-performance semiconductor photoanodes / J. Yang, J. K. Cooper, F. M. Toma, K. A. Walczak, M. Favaro, J. W. Beeman, L. H. Hess, C. Wang, C. Zhu, S. Gul, J. Yano, C. Kisielowski, A. Schwartzberg, I. D. Sharp // *Nature Material*. 2017. Vol. 16. P. 335–341. <https://doi.org/10.1038/nmat4794>.
2. Understanding TiO_2 photocatalysis mechanisms and materials / J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, no. 9. P. 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
3. Colmenares J. C., Luque R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: Prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 765–778. <https://doi.org/10.1039/C3CS60262A>.

4. Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations / S. Bai, J. Jiang, Q. Zhang, Y. Xiong // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44 (10). P. 2893–2839. <https://doi.org/10.1039/C5CS00064E>.
5. Full-spectrum solar-light-activated photocatalysts for light-chemical energy conversion / X. Wang, F. Wang, Y. Sang, H. Liu // *Advanced Energy Materials*. 2017. Vol. 7, no. 23. P. 1700473. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700473>.
6. An amorphous carbon nitride photocatalyst with greatly extended visible-light-responsive range for photocatalytic hydrogen generation / Y. Kang, Y. Yang, L. C. Yin, X. Kang, G. Liu, H. M. Cheng // *Advanced Materials*. 2015. Vol. 27 (31). P. 4572–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201501939>.
7. Visible light photocatalysis of Methylene blue by graphene-based ZnO and Ag/AgCl nanocomposites / M. Vanitha, Keerthi, S. Vadivel, N. Balasubramanian // *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 54, no. 10. P. 2748–2756. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.903207>.
8. Chen Y.-W., Hsu Y.-H. Effects of reaction temperature on the photocatalytic activity of TiO₂ with Pd and Cu cocatalysts // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, no. 8 P. 966. <https://doi.org/10.3390/catal11080966>.
9. Photocatalysis enhanced by external fields / C. Hu, S. Tu, N. Tian, T. Ma, Y. Zhang, H. Huang // *Angewandte Chemie*. 2021. Vol. 133, no. 30. P. 16445–16464. <https://doi.org/10.1002/ange.202009518>.
10. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes / X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao // *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12, no. 1. P. 143. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.
11. One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation / N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 648. P. 919–929. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.039>.
12. Khan M. M., Lee J., Cho M. H. Au/TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, no. 4. P. 1584–1590. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.002>.
13. Pugachevskii M. A. Photocatalytic properties of titania nanoparticles obtained by laser ablation // *Nanotechnologies in Russia*, 2013, Vol. 8, no. 7–8. P. 432–436. <https://doi.org/10.1134/S1995078013040125>
14. Suppressing photoinduced charge recombination via the lorentz force in a photocatalytic system / W. Gao, J. Lu, S. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, W. Qin, J. Wang, W. Zhou, H. Liu, Y. Sang // *Advanced Science*. 2019. Vol. 6, no. 18. P. 1901244. <https://doi.org/10.1002/advs.201901244>.

15. Magnetic field-enhancing photocatalytic reaction in micro optofluidic chip reactor / H. J. Huang, Y. H. Wang, Y.-F. C. Chau, H.-P. Chiang, J. C.-S. Wu // *Nanoscale Research Letters*. 2019. Vol. 14, no. 1. P. 323. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3153-1>.
16. Investigation of photocatalytic activity through photo-thermal heating enabled by Fe₃O₄/TiO₂ composite under magnetic field / L. Shi, X. Wang, Y. Hu, Y. He // *Solar Energy*. 2020. Vol. 196. P. 505–512. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.053>.
17. Lu Y., Ren B., Chang S., Mi W., He J., Wang W. Achieving effective control of the photocatalytic performance for CoFe₂O₄/MoS₂ heterojunction via exerting external magnetic fields // *Materials Letters*. 2020. Vol. 260. P. 126979. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126979>.
18. The effect of a 0.5 T magnetic field on the photocatalytic activity of recyclable ND-modified BiFeO₃ magnetic catalysts / R. Dhanalakshmi, P. Reddy Vanga, M. Ashok, N. V. Giridharan // *IEEE Magnetics Letters*. 2016. Vol. 7. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2016.2610406>.
19. Enhanced photocatalytic performance through magnetic field boosting carrier transport / J. Li, Q. Pei, R. Wang, Y. Zhou, Z. Zhang, Q. Cao, D. Wang, W. Mi, Y. Du // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, no. 4. P. 3351–3359. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08770>.
20. Effect of static magnetic field on photocatalytic degradation of methylene blue over ZnO and TiO₂ powders / S. Joonwichien, E. Yamasue, H. Okumura, K. N. Ishihara // *Applied Magnetic Resonance*. 2012. Vol. 42, no. 1. P. 17–28. <https://doi.org/10.1007/s00723-011-0270-0>.
21. Okumura H. Magnetic field effect (MFE) on heterogeneous photocatalysis and the role of oxygen // *International Journal of Magnetism and Electromagnetism*. 2016. Vol. 2, no. 1. P. 1–2. <https://doi.org/10.35840/2631-5068/6504>.

References

1. Yang J., Cooper J. K., Toma F. M., Walczak K. A., Favaro M., Beeman J. W., Hess L. H., Wang C., Zhu C., Gul S., Yano J., Kisielowski C., Schwartzberg A., Sharp I. D. A multifunctional biphasic water splitting catalyst tailored for integration with high-performance semiconductor photoanodes. *Advanced Materials*, 2017, vol. 16, pp. 335–341. <https://doi.org/10.1038/nmat4794>.
2. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis mechanisms and materials. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 9, pp. 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
3. Colmenares J. C., Luque R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: Prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 765–778. <https://doi.org/10.1039/C3CS60262A>.

4. Bai S., Jiang J., Zhang Q., Xiong Y. Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, pp. 2893–2839. <https://doi.org/10.1039/C5CS00064E>.
5. Wang X., Wang F., Sang Y., Liu H. Full-spectrum solar-light-activated photocatalysts for light-chemical energy conversion. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, no. 23, pp. 1700473. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700473>.
6. Kang Y., Yang Y., Yin L. C., Kang X., Liu G., Cheng H. M. An amorphous carbon nitride photocatalyst with greatly extended visible-light-responsive range for photocatalytic hydrogen generation. *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, pp. 4572–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201501939>.
7. Vanitha M., Keerthi, Vadivel S., Balasubramanian N. Visible light photocatalysis of Methylene blue by graphene-based ZnO and Ag/AgCl nanocomposites. *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 54, no. 10, pp. 2748–2756. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.903207>.
8. Chen Y.-W., Hsu Y.-H. Effects of reaction temperature on the photocatalytic activity of TiO₂ with Pd and Cu cocatalysts. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 8, pp. 966. <https://doi.org/10.3390/catal11080966>.
9. Hu C., Tu S., Tian N., Ma T., Zhang Y., Huang H. Photocatalysis enhanced by external fields. *Angewandte Chemie*, 2021, vol. 133, no. 30, pp. 16445–16464. <https://doi.org/10.1002/ange.202009518>.
10. Chen X., Wu Z., Liu D., Gao Z. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, no. 1, p. 143. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.
11. Huang N., Shu J., Wang Z., Chen M., Ren C., Zhang W. One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 648, pp. 919–929. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.039>.
12. Khan M.M., Lee J., Cho M.H. Au/TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 1584–1590. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.002>.
13. Pugachevskii M. A. Photocatalytic properties of titania nanoparticles obtained by laser ablation. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, no. 7–8, pp. 432–436. <https://doi.org/10.1134/S1995078013040125>.
14. Gao W., Lu J., Zhang S., Zhang X., Wang Z., Qin W., Wang J., Zhou W., Liu H., Sang Y. Suppressing photoinduced charge recombination via the lorentz force in a

photocatalytic system. *Advanced Science*, 2019, vol. 6, no. 18, pp. 1901244. <https://doi.org/10.1002/advs.201901244>.

15. Huang H. J., Wang Y. H., Chau Y.-F.C., Chiang H.-P., Wu J. C.-S. Magnetic field-enhancing photocatalytic reaction in micro optofluidic chip reactor. *Nanoscale Research Letters*, 2019, vol. 14, no. 1, pp. 323. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3153-1>.

16. Shi L., Wang X., Hu Y., He Y. Investigation of photocatalytic activity through photo-thermal heating enabled by Fe₃O₄/TiO₂ composite under magnetic field. *Solar Energy*, 2020, vol. 196, pp. 505–512. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.053>.

17. Lu Y., Ren B., Chang S., Mi W., He J., Wang W. Achieving effective control of the photocatalytic performance for CoFe₂O₄/MoS₂ heterojunction via exerting external magnetic fields. *Materials Letters*, 2020, vol. 260, pp. 126979. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126979>.

18. Dhanalakshmi R., Reddy Vanga P., Ashok M., Giridharan N. V. The effect of a 0.5 T magnetic field on the photocatalytic activity of recyclable Nd-modified BiFeO₃ magnetic catalysts. *IEEE Magnetics Letters*, 2016, vol. 7, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2016.2610406>.

19. Li J., Pei Q., Wang R., Zhou Y., Zhang Z., Cao Q., Wang D., Mi W., Du Y. Enhanced photocatalytic performance through magnetic field boosting carrier transport. *ACS Nano*, 2018, vol. 12, no. 4, pp. 3351–3359. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08770>.

20. Joonwichien S., Yamasue E., Okumura H., Ishihara K. N. Effect of static magnetic field on photocatalytic degradation of methylene blue over ZnO and TiO₂ powders. *Applied Magnetic Resonance*, 2012, vol. 42, no. 1, pp. 17–28. <https://doi.org/10.1007/s00723-011-0270-0>.

21. Okumura H. Magnetic Field Effect (MFE) on heterogeneous photocatalysis and the role of oxygen. *International Journal of Magnetism and Electromagnetism*, 2016, vol. 2, no. 1, pp. 1–2. <https://doi.org/10.35840/2631-5068/6504>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Рассеко Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: rasseko.dmitriy@bk.ru,
ORCID: 0000-0002-1247-257X

Dmitry S. Rasseko, Post-Graduate Student of the Department of the of Nanotechnology, Micro-electronics, and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: rasseko.dmitriy@bk.ru,
ORCID: 0000-0002-1247-257X

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Maksim A. Pugachevskii, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

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

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

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-196-207>



Оценка качества органических кислот – продуктов химической промышленности – методом кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности

Л. С. Агеева¹ ✉, Н. В. Кувардин¹

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

✉ e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Показать возможности использования ионоселективной потенциометрии для оценки соответствия сертификата качества органической кислоты, продукта химической промышленности, заявленному ассортименту и содержанию основного вещества. На примере щавелевой и бензойной кислот продемонстрировать возможность определения точки эквивалентности с использованием стеклянного электрода в качестве индикаторного. Разработать методику оценки соответствия заявленного ассортимента органической кислоты брутто-формуле в сертификате качества сравнением экспериментально определяемой молекулярной массы с расчетной.

Методы. Применена техника потенциометрического кислотно-основного титрования с построением кривых титрования, определением скачка потенциалов и точки эквивалентности. Возможности метода продемонстрированы на примере идентификации щавелевой и бензойной кислот. Показано, что метод потенциометрического кислотно-основного титрования с построением кривых титрования, определением скачка потенциалов и точки эквивалентности можно использовать для определения молекулярной массы малорастворимых в воде органических кислот.

Результаты. На примере экспериментальных кривых потенциометрического титрования щавелевой и малорастворимой в воде бензойной кислоты показана возможность определения точки эквивалентности по скачку потенциала. На основании закона равенства эквивалентов реагирующих веществ получены формулы для расчета молекулярной массы идентифицируемой органической кислоты и содержания основного вещества. Разработана методика оценки соответствия органической кислоты сертификату качества с использованием кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности по отклику стеклянного электрода. Методика применима для оценки качества как растворимых, так и малорастворимых в воде органических кислот.

Заключение. Ионоселективную потенциометрию с использованием стеклянного электрода в качестве индикаторного можно использовать для определения молекулярной массы и содержания основного вещества слабых и малорастворимых в воде органических кислот, продуктов химической промышленности, с целью оценки их соответствия сертификату качества.

Ключевые слова: кислотнo-основное титрование; точка эквивалентности; органические кислоты; щавелевая кислота; бензойная кислота.

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

Для цитирования: Агеева Л. С., Кувардин Н. В. Оценка качества органических кислот – продуктов химической промышленности – методом кислотнo-основного титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 2. С. 196–207. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-196-207>

Поступила в редакцию 26.03.2022

Подписана в печать 28.04.2022

Опубликована 31.05.2022

Assessment of the Quality of Organic Acids - Products of the Chemical Industry - by the Method of Acid-Base Titration with Potentiometric Equivalence Point Display

Liliya S. Ageeva¹ ✉, Nikolay V. Kuvardin¹

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

✉ e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru

Abstract

Purpose of the study. Show the possibilities of using ion-selective potentiometry to assess the compliance of the quality certificate of an organic acid, a product of the chemical industry, with the declared range and content of the main substance. On the example of oxalic and benzoic acids, demonstrate the possibility of determining the equivalence point using a glass electrode as an indicator. Develop a methodology for assessing the compliance of the declared range of organic acids with the gross formula in the quality certificate by comparing the experimentally determined molecular weight with the calculated one.

Methods. The technique of potentiometric acid-base titration was applied with the construction of titration curves, determination of the potential jump and the equivalence point. The possibilities of the method are demonstrated on the example of the identification of oxalic and benzoic acids. It has been shown that the method of potentiometric acid-base titration with the construction of titration curves, the determination of the potential jump and the equivalence point can be used to determine the molecular weight of poorly soluble organic acids in water.

Results. On the example of experimental curves of potentiometric titration of oxalic and slightly water-soluble benzoic acid, the possibility of determining the equivalence point from the potential jump is shown. Based on the law of equality of the equivalents of the reactants, formulas were obtained for calculating the molecular weight of an identified organic acid and the content of the main substance. A technique has been developed for assessing the compliance of an organic acid with a quality certificate using acid-base titration with potentiometric indication of the equivalence point by

the response of a glass electrode. The technique is applicable to assess the quality of both soluble and poorly soluble organic acids in water.

Conclusion. Ion-selective potentiometry using a glass electrode as an indicator can be used to determine the molecular weight and content of the main substance of weak and water-soluble organic acids, chemical industry products, in order to assess their compliance with the quality certificate.

Keywords: acid-base titration; equivalence point, organic acids, oxalic acid, benzoic acid.

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

For citation: Ageeva L. S., Kuvardin N. V. Assessment of the Quality of Organic Acids - Products of the Chemical Industry - by Acid-Base Titration with Potentiometric Indication of the Equivalence Point. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(2): 196–207. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-196-207>

Received 26.03.2022

Accepted 28.04.2022

Published 31.05.2022

Введение

Органические кислоты – продукты химической промышленности – широко используются в народном хозяйстве. При возникновении спорных вопросов оценки качества этих промышленных товаров по ассортименту и содержанию основного вещества применимы методы кислотно-основного титрования. Чаще всего используют кислотно-основное титрование с визуальной индикацией точки эквивалентности. Однако этот метод применим к ограниченному ассортименту: органическим кислотам, растворимым в воде с $pK_a \leq 4$. Для расширения ассортимента определяемых таким образом органических кислот необходимо использовать другие подходы, рассматриваемые в настоящей статье, где предложена оригинальная методика определения молекулярной массы органической кислоты и содержания основного вещества с целью оценки соответствия анализируемого продукта сертификату качества.

Материалы и методы

Использовали бензойную и щавелевую кислоту (ч.), 0.1 М раствор NaOH в дистиллированной воде, воду дистиллированную (ГОСТ 4204-66), рН-метр (мультитест), оснащенный стеклянным и хлорсеребряным электродом.

К точной навеске органической кислоты в пределах 0,05–0,15 г в стаканчике для титрования вместимостью 100 мл добавляли 30 мл дистиллированной воды. При непрерывном перемешивании магнитной мешалкой титровали 0.1 М раствором NaOH. Титрование заканчивали после того, как показания рН-метра после добавления титранта практически не менялись. По полученным данным в программе «Excel» строили кривую титрования – график зависимости рН от объема добавляемого титранта, в программе «Paint» графически находили точку эквивалентности и объем титранта в точке эквивалентности.

Результаты и их обсуждение

Органические кислоты с $pK_a > 4$ представляют собой слабые кислоты. Кроме того, большинство из них малорастворимы в воде. Для таких кислот неприменимы классические волюмометрические методы кислотно-основного титрования, т. к. предполагают использование индикатора, меняющего окраску водного раствора в точке эквивалентности. В этом случае необходимо использовать ионоселективную потенциометрию как метод определения точки эквивалентности независимо от агрегатного состояния анализируемой системы.

Область применения ионоселективной потенциометрии чрезвычайно широка [1–5]: можно решать как прикладные, так и фундаментальные задачи химической науки, например, исследовать сложные равновесия [6–8], анализировать продукты сложного состава [9–15],

вести мониторинг ионов в проточных системах для автоматизированного контроля производственных процессов и объектов окружающей среды [16; 17]. Так, потенциометрию с медным ионоселективным электродом использовали для определения меди в нерастворимых в воде продуктах основных ацетатов меди [18; 19].

Стекланный электрод ионоселективен по отношению к H^+ -иону, поэтому его можно использовать в качестве индикатора при потенциометрическом определении точки эквивалентности не только в воде, но и в других протонных растворителях (спиртах, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и т. д.), в том числе и в двухфазных системах, когда органическая кислота малорастворима в воде. В частности, можно определить молекулярную массу и содержание основного вещества слабых и малорастворимых в воде кислот (таблица).

Таблица. Физико-химические свойства некоторых органических кислот [20]

Table. Physical and chemical properties of some organic acids [20]

Кислота	Молекулярная масса, у.е.	$T_{пл}, ^\circ C$	pK_a	Растворимость	
				H_2O , г/100 мл	C_2H_5OH
1. Щавелевая	90	189,5	1,25 ₁ ; 4,14 ₂	10 (20 °C)	–
2. Бензойная	122	122,4	4,20	0,29	–
3. Муравьиная	46	8,4	3,75	∞	∞
4. Уксусная	60	16,6	4,76	∞	∞
5. Пропионовая	74	–20,8	4,87	∞	∞
6. Масляная	88	–4,3	4,81	5,6	∞
7. Валерьяновая	102	–33,8	4,86	3,7	∞
8. Капроновая	116	–2	4,83	0,88	р
9. Энантовая	130	–10,5	–	0,24	р
10. Каприловая	144	16	4,89	0,25	∞
11. Пеларгоновая	158	12,5	–	т.р.	р
12. Каприновая	172	31,5	–	т.р.	р
13. Ундециловая	186	30	–	0,0083	т.р.

Примечание. ∞ – растворяется без ограничений; р – растворима; т.р. – трудно растворима, н.р. – не растворима.

Первые члены гомологического ряда жирных кислот (вплоть до валерьяновой кислоты) хорошо растворимы в воде, для остальных кислот можно использовать этиловый спирт или применить вариант гетерофазного титрования в воде с потенциометрическим определением точки эквивалентности.

На рисунках 1 и 2 в качестве примера приведены кривые потенциометрического титрования хорошо растворимой в воде двухосновной щавелевой и малорастворимой одноосновной бензойной кислоты.

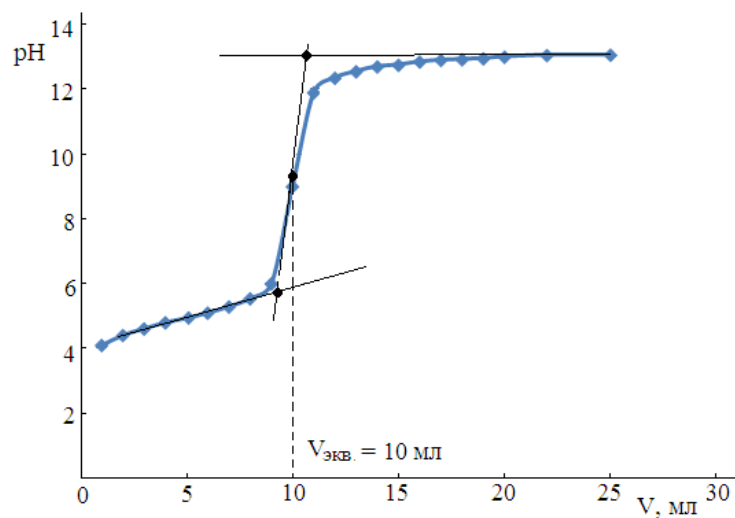


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования бензойной кислоты

Fig. 1. Potentiometric titration curve benzoic acid

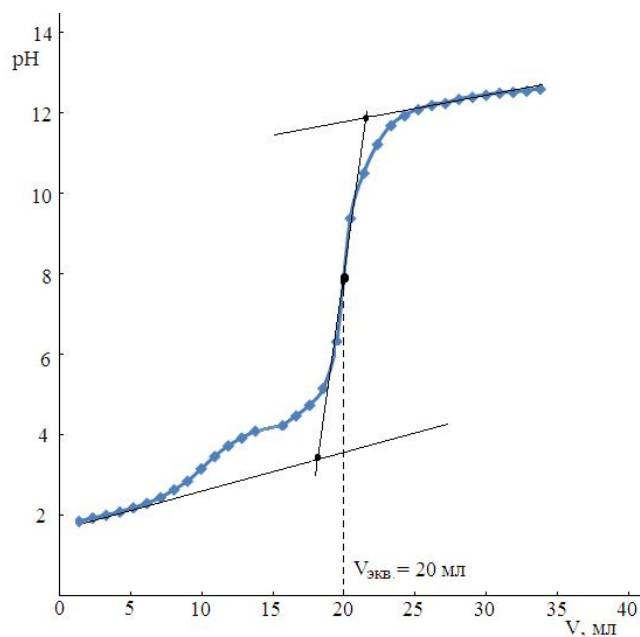


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования щавелевой кислоты

Fig. 2. Curve of potentiometric titration of oxalic acid

Видно, что независимо от растворимости органической кислоты в воде наблюдается скачок потенциала (рН), по которому легко определить (показано графически) точку эквивалентности. Чем больше pK_a органической кислоты, тем меньше скачок потенциала. Для двухосновной кислоты можно наблюдать два скачка потенциала, но расчеты необходимо вести по последнему, если $pK_{a2}/pK_{a1} < 4$. Аналогичные кривые титрования можно получить и для других кислот, указанных в таблице.

Органическую кислоту оценивают на соответствие сертификату качества в зависимости от степени приближения экспериментально определяемой молекулярной массы (M) к расчетной для заявленной брутто-формуле. Для определения молекулярной массы органической кислоты используют закон равенства эквивалентов реагирующих веществ

$$\mathcal{E} = 1 \cdot 10^3 \cdot G / V_{\text{эkv}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{эkv}}$ – эквивалентный объем титранта, мл; G – навеска идентифицируемой кислоты, г; $\mathcal{E}$ – молекулярная масса эквивалента идентифицируемой кислоты.

Для одноосновной кислоты $M = \mathcal{E}$, для двухосновной – $M = 2\mathcal{E}$. Если расчетная молекулярная масса приближена к указанной в сертификате качества, то определяют содержание основного вещества (C , %) в органической кислоте по формуле

$$C = M \cdot V_{\text{эkv}} / 10 \cdot G, \quad (2)$$

где $M_{\text{расч}}$ – расчетная молекулярная масса органической кислоты.

Качество органической кислоты оценивают по соответствию рассчитанного содержания основного вещества указанному в сертификате качества на партию продукции.

Ниже приведена конкретная методика оценки качества органической кислоты по данным потенциометрического титрования.

Лабораторное оборудование и реактивы

рН-метр, оснащенный стеклянным и хлорсеребряным электродом; магнитная мешалка; весы лабораторные общего назначения (ГОСТ 24104-88); бюретка для титрования вместимостью 25 мл с ценой деления 0,1 мл (1-2-25-0.1, ГОСТ 20292-74); воронка стеклянная (В-36-80 ХС, ГОСТ 25336-82); стакан химический вместимостью (Н-2-100 ТХС, ГОСТ 25336-82).

Вода дистиллированная (ГОСТ 4204-66), этиловый спирт (ТУ 6-09-1710-87), 0.1 М раствор NaOH в дистиллированной воде (фиксанал).

Проведение анализа

Навеску идентифицируемой органической кислоты 0,1–0,3 г в зависимости от предполагаемой молекулярной массы (см. табл.) помещают в стаканчик для титрования вместимостью 100 см³, добавляют 30 мл дистиллированной воды или этилового спирта (в зависимости от растворимости органической кислоты),

погружают стеклянный и хлорсеребряный электроды и включают магнитную мешалку. Добавляют из бюретки порциями 0.1 М раствор NaOH, вначале по 2 мл, снимая показания по шкале pH или цифровому табло после установления равновесия (изменение pH не более 0.05). Затем по мере возрастания скачка pH порцию уменьшают до 1 мл и далее вплоть до одной капли в области резкого скачка pH. После прохождения области резкого изменения pH порцию титранта вновь увеличивают до 2 мл. Титруют до тех пор, пока значение pH не выйдет «на плато». По результатам титрования строят на миллиметровке или в программе «Excel» график зависимости pH от объема добавляемого титранта. Точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта ($V_{\text{экв}}$) находят графически, как показано на рисунках 1, 2. Молекулярную массу и содержание основного вещества рассчитывают по формулам (1) и (2) соответственно.

Выводы

Показана возможность использования ионоселективной потенциометрии для оценки качества органических кислот, продуктов химической промышленности. На примере кривых потенциометрического титрования щавелевой и бензойной кислоты продемонстрирована возможность определения точки эквивалентности по скачку потенциала. Получены формулы для расчета молекулярной массы органической кислоты и содержания основного вещества. Разработана методика оценки качества органических кислот с использованием кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Методика рекомендована для анализа как растворимых, так и малорастворимых в воде органических кислот.

Список литературы

1. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
2. Будников Г. К. Что такое химические сенсоры // Соровский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 72–76.
3. Прогнозирование выбора индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях / В. К. Чеботарев, А. Е. Пасека, Р. А. Терентьев, И. Ю. Полякова, К. В. Шапоренко // Известия Алтайского государственного университета. 2010. № 3 (67), ч. 2. С. 190–193.
4. Потенциометрическое титрование в анализе водных извлечений / Н. Н. Федоровский, А. И. Марахова, А. А. Сорокина, О. В. Ольшанская // Фармация. 2008. № 2. С. 15–16.

5. Совершенствование методов контроля качества продовольственного сырья и пищевой продукции / В. И. Боган, М. Б. Ребезов, А. Р. Гайсина, Н. Н. Максимюк, Б. К. Асенова // Молодой ученый. 2013. № 10(57). С. 101–105.
6. Борщ Н. А., Давиденко А. А., Ефремова А. Н. Зависимость растворимости основного ацетата меди от концентрации раствора и pH суспензии // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 9. С. 1353–1356.
7. Изучение равновесий в системе “ $\text{CuCl}_2\text{--H}_2\text{O--NaOH}$ ” методом потенциометрического титрования / Е. А. Федорова, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Маркова, Т. Динь, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 5. С. 770–776.
8. Расчет констант равновесий в системе $\text{SnCl}_2\text{--H}_2\text{O--NaOH}$ по данным потенциометрического титрования / Л. Н. Маскаева, Е. А. Федорова, Р. А. Юсупов, В. Ф. Марков // Журнал физической химии. 2018. Т. 95, № 5. С. 831–837.
9. Жилкина В. Ю., Марахова А. И., Станишевский Я. М. Изучение качественного и количественного содержания органических кислот в сборе витаминном // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016. № 1(14). С. 156–159.
10. Сергунова Е. В., Марахова А. И., Аврач А. С. Методы количественного определения органических кислот в лекарственном растительном сырье и водных извлечениях // Фармация. 2013. № 4. С. 8–11.
11. Анализ органических перекисных соединений методом потенциометрического титрования / И. С. Ващенко, С. В. Вержичинская, О. С. Гречишкина, М. А. Караджев, Е. С. Петина // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 10. С. 10–13.
12. Zakharova E. A., Moskaleva M. L., Akeneev Yu. A., Moiseeva E. S., Slepchenko G. B., Pikula N. P. Potentiometric determination of the total acidity and concentration of citric acid in wines // Journal of Analytical Chemistry. 2011. Vol. 66, No. 9. P. 848–853.
13. Определение антиоксидантной емкости объектов фармации потенциометрическим методом. Показатели точности измерений / А. В. Иванова, Е. Л. Герасимова, Е. Р. Газизуллина, Д. С. Тимина, Н. Л. Герасимова, А. В. Собина, Ж. В. Шалыгина, М. П. Крашенинина // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75, № 3. С. 259–265.
14. Разработка и валидация методики потенциометрического определения суммы дубильных веществ в траве зверобоя / А. И. Марахова, Я. М. Станишевский, В. И. Потапов, А. А. Сорокина // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2014. № 3(8). С. 54–57.
15. Определение кислотности и белков молока потенциометрическим титрованием / Р. Р. Газетдинов, М. Р. Хуснутдинова, А. Т. Маликова, И. М. Бляхина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 12, ч. 2. С. 245–246.

16. Боган В. И., Чупракова А. М., Максимюк Н. Н. Оценка возможности определения ионов тяжелых металлов в присутствии мешающих ионов и способы их устранения при потенциометрическом определении // Молодой ученый. 2014. №10 (74). С. 39–41.
17. Терентьев Р. А., Чеботарев В. К., Пасека А. Е. Потенциометрическое определение токсичных металлов в медицинских препаратах // Известия Алтайского государственного университета. 2012. № 3 (75), ч. 2. С. 142–145.
18. Давиденко А. А., Фалалеева В. Н., Борщ Н. А. Потенциометрическое определение меди (II) с использованием ионоселективного электрода «ЭЛИС-131Cu» // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. № 4(21). С. 198–205.
19. Синтез и физико-химическое исследование антибактериальной композиции / П. И. Федорищева, Н. А. Борщ, Л. С. Агеева, А. А. Давиденко, А. Г. Беляев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 4(25). С. 173–184.
20. Справочник химика. Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений / [ред. колл. Б. П. Никольский и др.]. 2-е изд., перераб. и доп. М.; Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1966. 1168 с.

References

1. Kamman K. Rabota s ionoselektivnymi elektrodami [Work with ion-selective electrodes]. Moscow, Mir Publ., 1980. 283 p.
2. Budnikov G. K. Chto takoe khimicheskie sensory [What are chemical sensors]. *Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Sorovsky educational journal*, 1998, no. 3, pp. 72–76.
3. Chebotarev V. K., Paseka A. E., Terentiev R. A., Polyakova I. Yu., Shaporenko K. V. Prognozirovaniye vybora indikatornykh elektrodov v potentsiometricheskikh titrovaniyakh [Predicting the choice of indicator electrodes in potentiometric titrations]. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta = News of the Altai State University*, 2010, no. 3 (67), pt. 2 pp. 190–193.
4. Fedorovsky N. N., Marakhova A. I., Sorokina A. A., Olshanskaya O. V. Potentsiometricheskoe titrovaniye v analize vodnykh izvlechenii [Potentiometric titration in the analysis of aqueous extracts]. *Farmatsiya = Pharmacy*, 2008, no. 2, pp. 15–16.
5. Bogan V. I., Rebezov M. B., Gaysina A. R., Maksimyuk N. N., Asenova B. K. Sovershenstvovaniye metodov kontrolya kachestva prodovol'stvennogo syr'ya i pishchevoi produktsii [Improving the methods of quality control of food raw materials and food products]. *Molodoi uchenyi = Young scientist*, 2013, no. 10 (57), pp. 101–105.
6. Borsch N. A., Davidenko A. A., Efremova A. N. Zavisimost' rastvorimosti osnovnogo atsetata medi ot kontsentratsii rastvora i rN suspensii [Dependence of the solubility of basic

copper acetate on the concentration of the solution and the pH of the suspension]. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*, 2019, vol. 93, no. 9, pp. 1353–1356.

7. Fedorova E. A., Maskaeva L. N., Markova V. F., Din T., Bakhteev S. A., Yusupov R. A. Izuchenie ravnovesii v sisteme “CuCl₂–H₂O–NaOH” metodom potentsiometricheskogo titrovaniya [Study of equilibria in the “CuCl₂–H₂O–NaOH” system by the method of potentiometric titration]. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*, 2019, vol. 93, no. 5, pp. 770–776.

8. Maskaeva L. N., Fedorova E. A., Yusupov R. A., Markov V. F. Raschet konstant ravnovesii v sisteme SnCl₂–H₂O–NaOH po dannym potentsiometricheskogo titrovaniya [Calculation of equilibrium constants in the SnCl₂–H₂O–NaOH system according to potentiometric titration]. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*, 2018, vol. 95, no. 5, pp. 831–837.

9. Zhilkina V. Yu., Marakhova A. I., Stanishevsky Ya. M. Izuchenie kachestvennogo i kolichestvennogo soderzhaniya organicheskikh kislot v sbore vitaminom [The study of the qualitative and quantitative content of organic acids in the collection of vitamins]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv = Development and registration of medicines*, 2016, no. 1 (14), pp. 156–159.

10. Sergunova E. V., Marakhova A. I., Avrach A. S. Metody kolichestvennogo opredeleniya organicheskikh kislot v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i vodnykh izvlecheniyakh [Methods for the quantitative determination of organic acids in medicinal plant materials and aqueous extracts]. *Farmatsiya = Pharmacy*. 2013, no. 4, pp. 8–11.

11. Vashchenkov I. S., Verzhichinskaya S. V., Grechishkina O. S., Karadzhev M. A., Petina E. S. Analiz organicheskikh perekisnykh soedinenii metodom potentsiometricheskogo titrovaniya [Analysis of organic peroxide compounds by potentiometric titration]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 2014, vol. XXVIII, no. 10, pp. 10–13.

12. Zakharova E. A., Moskaleva M. L., Akeneev Yu. A., Moiseeva E. S., Slepchenko G. B., Pikula N. P. Potentiometric determination of the total acidity and concentration of citric acid in wines [Potentiometric Determination of the Total Acidity and Concentration of Citric Acid in Wines]. *Journal of Analytical Chemistry = Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 9, pp. 848–853.

13. Ivanova A. V., Gerasimova E. L., Gazizullina E. R., Timina D. S., Gerasimova N. L., Sobina A. V., Shalygina Zh. V., Krasheninina M. P. Opredelenie antioksidantnoi emkosti ob'ektov farmatsii potentsiometricheskimi metodami. Pokazateli tochnosti izmerenii [Determination of the antioxidant capacity of pharmaceutical objects by the potentiometric method. Indicators of measurement accuracy]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 2020, vol. 75, no. 3, pp. 259–265.

14. Marakhova A. I., Stanishevsky Ya. M., Potapov V. I., Sorokina A. A. Razrabotka i validatsiya metodiki potentsiometricheskogo opredeleniya summy dubil'nykh veshchestv v trave zveroboya [Development and validation of a technique for potentiometric determination of the amount of tannins in St. John's wort]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv* = *Development and registration of medicines*, 2014, no. 3 (8), pp. 54–57.

15. Gazetdinov R. R., Khusnutdinova M. R., Malikova A. T., Blyakhina I. M. Opredelenie kislotsnosti i belkov moloka potentsiometricheskimi titrovaniem [Determination of acidity and milk proteins by potentiometric titration]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* = *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2015, no. 12, pt. 2, pp. 245–246.

16. Bogan V. I., Chuprakova A. M., Maksimuk N. N. Otsenka vozmozhnosti opredeleniya ionov tyazhelykh metallov v prisutstvii meshayushchikh ionov i sposoby ikh us-traneniya pri potentsiometricheskom opredelenii [Evaluation of the possibility of determining heavy metal ions in the presence of interfering ions and methods for their elimination in potentiometric determination]. *Molodoi uchenyi* = *Young scientist*, 2014, no. 10 (74), pp. 39–41.

17. Terentiev R. A., Chebotarev V. K., Paseka A. E. Potentsiometricheskoe opredelenie toksichnykh metallov v meditsinskikh preparatakh [Potentiometric determination of toxic metals in medical preparations]. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta* = *Proceedings of the Altai State University*, 2012, no. 3 (75), pt. 2 pp. 142–145.

18. Davidenko A. A., Falaleeva V. N., Borshch N. A. Potentsiometricheskoe opredelenie medi (II) s ispol'zovaniem ionoselektivnogo elektroda "ELIS-131Cu" [Potentiometric determination of copper (II) using an ion-selective electrode "ELIS-131Cu"]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2016, no. 4 (21), pp. 198–205.

19. Fedorishcheva P. I., Borsch N. A., Ageeva L. S., Davidenko A. A., Belyaev A. G. Sintez i fiziko-khimicheskoe issledovanie antibakterial'noi kompozitsii [Synthesis and physico-chemical study of the antibacterial composition of]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 4 (25), pp. 173–184.

20. Spravochnik khimika. T. 2: Osnovnye svoystva neorganicheskikh i organicheskikh soedinenii [Handbook of a chemist. Vol. 2. Basic properties of inorganic and organic compounds; ed. by col. B. P. Nikolsky, eds. 2th ed. Moscow, Leningrad, Hkimiya Publ., Leningrad. otd-nie, 1966. 1168 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеева Лилия Сергеевна, кандидат химических наук, преподаватель кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5644-3367

Liliya S. Ageeva, Cand. of Sci. (Chemistry), Lecturer at the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5644-3367

Кувардин Николай Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kuvardin.nik@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8358-0706

Nikolay V. Kuvardin, 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: kuvardin.nik@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8358-0706

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). Приставительные библиографические списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на работы, находящиеся в печати, не допускаются. При ссылке на литературный источник в тексте приводится порядковый номер работы в квадратных скобках.

13. В материале для публикации следует использовать только общепринятые сокращения.

Все материалы направлять по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. ЮЗГУ, редакционно-издательский отдел. Тел.(4712) 22-25-26, тел/факс (4712) 50-48-00.

E-mail: rio_kursk@mail.ru

Изменения и дополнения к правилам оформления статей и информацию об опубликованных номерах можно посмотреть на официальном сайте журнала: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechniq/>.