

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Известия
Юго-Западного
государственного
университета
Серия: Техника и технологии

Научный журнал

Том 12 № 1 / 2022

Proceedings

of the Southwest
State University
Series: Engineering
and Technologies

Scientific Journal

Vol. 12 № 1 / 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)

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)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ряполов Пётр Алексеевич, д-р физ.-мат. наук, до-
цент, 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)

Шаткульский Александр Анатольевич, д-р техн.
наук, профессор, Рыбинский государственный авиаци-
онный 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.А. Леоновой

Подписано в печать 30.03.2022.

Дата выхода в свет 05.05.2022. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 27,3.

Тираж 1000 экз. Заказ 12.

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. Leonova

16+

© Southwest State University, 2022



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

Sent to the printing 30.03.2022.
Release date 05.05.2022. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 27,3.
Circulation 1000 copies. Order 12.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	8
Оригинальные статьи	
Оптимизация процесса спекания диспергированных электроэрозией частиц сплава КНТ16	8
<i>Агеева Е. В., Сабельников Б. Н., Колмыков В. И., Макаренко П. А.</i>	
О формировании диффузионного защитного слоя на деталях пресс-форм	25
<i>Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Гвоздев А. Е., Агеев Е. В., Клементьев Д. С.</i>	
Повышение эксплуатационных свойств хромомолибденованадиевой стали 30Х3МФ для автомобильных деталей нитроцементацией в активной среде	41
<i>Колмыков В. И., Костин Р. Ю., Воробьев Ю. С., Колмыков Д. В.</i>	
Математическое моделирование технологических параметров процесса получения антифрикционных сплавов на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы	54
<i>Агеева Е. В., Переверзев А. С., Макаренко П. А., Манаенков М. Г., Степанов М. Ю., Ефимов А. Е.</i>	
Гидратообразование при восстановлении деталей машин электроосажденными железными покрытиями.....	70
<i>Серебровский В. И., Калуцкий Е. С., Руденко В. В.</i>	
Способ стабилизации работы электрода-инструмента при электроискровом легировании металлических поверхностей.....	83
<i>Коваленко С. В., Каминский А. В., Козырь А. В., Коневцов Л. А., Коновалов С. В.</i>	
ФИЗИКА	99
Оригинальные статьи	
Фотолюминесценция нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	99
<i>Плахтий Е. Г., Захвалинский В. С., Бочаров И. В.</i>	
Микрофлюидные устройства со встроенными управляемыми источниками магнитного поля	118
<i>Соколов Е. А., Калужная Д. А., Васильева А. О., Ряполов П. А.</i>	
Структура и фотокаталитические свойства пленок на основе алюмосиликатов.....	131
<i>Горшков А. И., Грибанов Е. Н., Марков О. И., Оскотская Э. Р.</i>	
Генерация низкочастотных упругих волн в магнитной жидкости	146
<i>Пауков В. М., Беседин А. Г., Танцюра А. О., Чекаданов А. С., Неручев Ю. А., Булгаков А. А.</i>	
Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок.....	159
<i>Борознин С. В.</i>	
Особенности поляризации ленгмюровских пленок титаната бария при электрическом воздействии.....	174
<i>Кузьменко А. П., Локтионова И. В., Абакумов П. В., Новиков Е. А., Сизов А. С., Кузько А. В.</i>	
Особенности нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	190
<i>Плахтий Е. Г., Захвалинский В. С., Трубаев А. А., Голев И. М.</i>	
Численное решение обратной задачи для уравнения Шредингера и разных порогов парциальных каналов.....	208
<i>Хохлов Н. А., Кочура Е. П., Крамарь Е. И., Дрейзин В. Э.</i>	
ХИМИЯ	219
Оригинальные статьи	
Определение содержания аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате «Асвитол» спектрофотометрическим и хроматографическим методами	219
<i>Бурых Г. В., Гусельникова Т. В., Дурнев Д. А., Косяшников Ю. А.</i>	
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ	235

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE.....	8
Original articles	
Optimization of the Sintering Process of Electroerosion Dispersed Particles of the KNT16 Alloy	8
<i>Ageeva E. V., Sabelnikov B. N., Kolmykov V. I., Makarenko P. A.</i>	
On the Formation of a Diffusion Protective Layer on the Details of Molds	25
<i>Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V., Klementev D. S.</i>	
Improving the Performance Properties of Chromium-Molybdenum-Vanadium steel 30X3MF for Automotive Parts by Nitrocementation in an Active Medium.....	41
<i>Kolmykov V. I., Kostin R. Y., Vorobyev Y. S., Kolmykov D. V.</i>	
Mathematical Modeling of Technological Parameters of the Process of Obtaining Antifriction Alloys Based on the Charge of Electroerosive Lead Bronze	54
<i>Ageeva E. V., Pereverzev A. S., Makarenko P. A., Manaenkov M. G., Stepanov M. Yu., Yefimov A. E.</i>	
Hydrate Formation in the Restoration of Machine Parts by Electrodeposited Iron Coatings	70
<i>Serebrovsky V. I., Kalutsky E. S., Rudenko V. V.</i>	
Method for Stabilizing the Operation of the Electrode-Tool During Electric Spark Alloying of Metal Surfaces	83
<i>Kovalenko S. V., Kaminskiy A. V., Kozyr' A. V., Konevtsov L. A., Konovalov S. V.</i>	
PHYSICS	99
Original articles	
Photoluminescence of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis.....	99
<i>Plakhtii E. G., Zakhvalinskii V. S., Bocharov I. V.</i>	
Microfluidic Devices with Integrated Controlled Magnetic Field Sources	118
<i>Sokolov E. A., Kalyuzhnaya D. A., Vasilyeva A. O., Ryapolov P. A.</i>	
Structure and Photocatalytic Properties Films Based on Aluminosilicates.....	131
<i>Gorshkov A. I., Griбанov E. N., Markov O. I., Oskotskaya E. R.</i>	
Generation of Low-frequency Elastic Waves in Magnetic Fluids.....	146
<i>Paukov V. M., Besedin A. G., Tantsyura A. O., Chekadanov A. S., Neruchev Yu. A., Bulgakova A. A.</i>	
Investigation of the Role of Impurity Boron Atoms in the Metallization of Carbon Nanotubes.....	159
<i>Boroznin S.</i>	
Features of Polarization of Langmuir Films of Barium Titanate Under Electric Influence.....	174
<i>Kuzmenko A. P., Loktionova I. V., Abakumov P. V., Novikov E. A., Sizov A. S., Kuzko A. V.</i>	
Peculiarities of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis	190
<i>Plakhtii E. G., Zakhvalinskii V. S., Trubaev A. A., Golev I. M.</i>	
Inverse Problem Numerical Solution for Schrödinger Equation and Different Thresholds of Partial Channels	208
<i>Khokhlov N. A., Kochura E. P., Kramar' E. I., Dreizin V. E.</i>	
CHEMISTRY	219
Original articles	
Determination of Ascorbic Acid Content in the Drug "Asvitol" by Spectrophotometric and Chromatographic Methods	219
<i>Buryih G. V., Guselnikova T. V., Durnev D. A., Kosyashnikova Yu. A.</i>	
INFORMATION FOR AUTHORS.....	235

Оптимизация процесса спекания диспергированных электроэрозией частиц сплава КНТ16

Е. В. Агеева¹✉, Б. Н. Сабельников¹, В. И. Колмыков¹, П. А. Макаренко¹

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

✉ e-mail: ageeva_ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Проведение оптимизации процесса спекания электроэрозионной шихты, полученной методом диспергирования отходов безвольфрамового твердого сплава (БВТС) марки КНТ16, а также исследование состава, структуры и свойств нового сплава, полученного при оптимальных условиях спекания.

Методы. Для получения нового экспериментального безвольфрамового твердого сплава использовалась электроэрозионная шихта, полученная диспергированием отходов сплава марки КНТ16. Консолидация электроэрозионных частиц проводилась с применением системы Thermal Technology Spark Plasma Sintering system Model 25-10 (SPS 25-10). Определение оптимальных параметров (оптимизация) процесса консолидации нового сплава по микротвердости спеченных образцов было проведено путем постановки полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2³. В качестве факторов, влияющих на процесс спекания, выбрали такие параметры работы установки SPS 25-10, как температура, давление и время выдержки.

Результаты. В ходе проведения исследования было установлено, что: предельные значения параметра оптимизации γ (микротвердость), составили: 1415 HV при $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 40$ МПа и $t = 5$ мин; структура нового безвольфрамового твердого сплава равномерная по всему объему, из анализа микроструктуры видно отсутствие таких дефектов, как трещины и цепочки пор; БВТС, изготовленные на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава КНТ16 в кислородсодержащей жидкости (воде дистиллированной), содержат часть кислорода, также установлено, что основными элементами в этих новых сплавах являются Ti, Ni и Mo; процесс ЭЭД сплава КНТ16 в воде дистиллированной приводит к образованию в новом экспериментальном БВТС таких фаз, как TiC, MoNi₃, Ni₂O₃, Ni и Mo; показатель микротвердости спеченных образцов методом SPS-синтеза диспергированных электроэрозией частиц БВТС марки КНТ16, полученных в воде дистиллированной, составляет 1415 HV, что соответствует расчетным данным процесса оптимизации.

Заключение. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что консолидацию электроэрозионной шихты, полученной диспергированием отходов безвольфрамового твердого сплава, в новый сплав наиболее оптимально проводить при следующих параметрах работы системы SPS-синтеза 25-10: $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 40$ МПа и $t = 5$ мин, что подтверждается результатами проведения оптимизации и исследования состава, структуры и свойств, нового экспериментального безвольфрамового твердого сплава.

Ключевые слова: оптимизация; консолидация; карбонитрид титана; полный факторный эксперимент; микротвердость; микроструктура; элементный состав; фазовый состав.

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

Для цитирования: Оптимизация процесса спекания диспергированных электроэрозией частиц сплава KNT16 / Е. В. Агеева, Б. Н. Сабельников, В. И. Колмыков, П. А. Макаренко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 8–24. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-8-24>

Поступила в редакцию 30.01.2022

Подписана в печать 27.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Optimization of the Sintering Process of Electroerosion Dispersed Particles of the KNT16 Alloy

Ekaterina V. Ageeva¹✉, Boris N. Sabelnikov¹,
Valery I. Kolmykov¹, Pavel A. Makarenko¹

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

✉ e-mail: ageeva_ev@yandex.ru

Abstract

The purpose. Optimization of the sintering process of the electroerosion charge obtained by the method of dispersing waste of a tungsten-free hard alloy of the KNT16 brand, as well as the study of the composition, structure and properties of the new alloy obtained under optimal sintering conditions.

Methods. To obtain a new experimental tungsten-free hard alloy, an electroerosive charge was used, obtained by dispersing the waste of the alloy of the KNT16 brand. The consolidation of electroerosive particles was carried out using the Thermal Technology Spark Plasma Sintering system Model 25-10 (SPS 25-10). Determination of optimal parameters (optimization) of the consolidation process of the new alloy by the microhardness of sintered samples was carried out by setting up a complete factor experiment (PFE) type 23. As factors influencing the sintering process, such parameters of the SPS 25-10 installation as temperature, pressure and holding time were chosen.

Results. In the course of the study it was found that: limit value of the optimization parameter Y (microhardness) were: 1415 HV at $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 40\text{ MPa}$ and $t = 5\text{ min}$; the new structure of the solid alloy is uniform throughout the volume, from the analysis of the microstructure shows the absence of defects such as cracks and pores chain; BVTS made on the basis of electroerosion dispersed particles of the KNT16 alloy in an oxygen-containing liquid (distilled water) contain part of oxygen. It is also established that the main elements in these new alloys are Ti, Ni and Mo; the process of EED of the KNT16 alloy in distilled water leads to the formation of such phases as TiC, MoNi₃, Ni₂O₃, Ni and Mo in the new experimental BVTS; the microhardness index of sintered samples by the method of SPS synthesis of electroerosion dispersed particles of BVTS brand KNT16 obtained in distilled water is 1415 HV, which corresponds to the calculated data of the optimization process.

Conclusion. The results obtained allow us to conclude that the consolidation of the electroerosion charge obtained by dispersing the waste of a tungsten-free hard alloy into a new alloy is most optimally carried out at the following parameters of the SPS synthesis system 25-10: $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 40\text{ MPa}$ and $t = 5\text{ min}$, which is confirmed by the results of optimization and research of the composition, structure and properties of a new experimental tungsten-free hard alloy.

Keywords: optimization; consolidation; titanium carbonitride; full factor experiment; microhardness; microstructure; elemental composition; phase composition.

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

For citation: Ageeva E. V., Sabelnikov B. N., Kolmykov V. I., Makarenko P. A. Optimization of the Sintering Process of Electroerosion Dispersed Particles of the KNT16 Alloy. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 8–24. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-8-24>

Received 30.01.2022

Accepted 27.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

На сегодняшний день безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) наиболее часто применяются для изготовления режущего инструмента, самым распространенным из них является сплав марки КНТ16 (ГОСТ 26530-85 «Сплавы твердые спеченные безвольфрамовые»). Описываемый сплав обладает достаточно высокими показателями твердости и износостойкости, что значительно затрудняет и влечет удорожание процесса его переработки и повторного использования (рециклинга). Актуальность поиска нового способа переработки данного сплава также напрямую связана с наличием в его составе таких дорогостоящих компонентов, как титан, никель и молибден [1–11].

На сегодняшний день одним из перспективных и промышленно не применяемых методов переработки любого материала, являющегося токопроводящим, вне зависимости от его твердости, прочности и других свойств является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД). Однако состав, структура и свойства полученных электроэрозионных частиц сплава марки КНТ16, а также новых безвольфрамовых твердых сплавов на их основе практически не изучены [12–18].

Для прогнозирования высоких физико-механических свойств спеченных изделий из электроэрозионной шихты (электроэрозионных частиц) безвольфрамовых твердых сплавов (в частности сплава КНТ16) требуется провести оптимизацию режимов спекания методом постановки полного факторного эксперимента [19–23].

Целью настоящей работы являлось проведение оптимизации процесса спекания электроэрозионной шихты, полученной методом диспергирования отходов безвольфрамового твердого сплава марки КНТ16, а также исследование состава, структуры и свойств нового сплава, полученного при оптимальных условиях спекания.

Материалы и методы

Для получения нового экспериментального безвольфрамового твердого сплава использовалась электроэрозионная шихта, полученная диспергированием отходов сплава марки КНТ16. Консолидация электроэрозионных частиц проводилась с применением системы Thermal Technology Spark Plasma Sintering system Model 25-10 (SPS 25-10) (рис. 1–3). Определение оптимальных параметров (оптимизация) процесса

консолидации нового сплава по микротвердости спеченных образцов было проведено путем постановки полного факторного эксперимента типа 2³.

Оптимизацию технологического процесса сплавления электроэрозионной

шихты проводили путем постановки полного факторного эксперимента и метода крутого восхождения Бокса и Уилсона. Блок-схема методики оптимизации технологических процессов представлена на рисунках 4–6.



Рис. 1. Система искрового плазменного сплавления SPS 25-10 "Thermal Technology"

Fig. 1. Spark plasma sintering system SPS 25-10 "Thermal Technology"

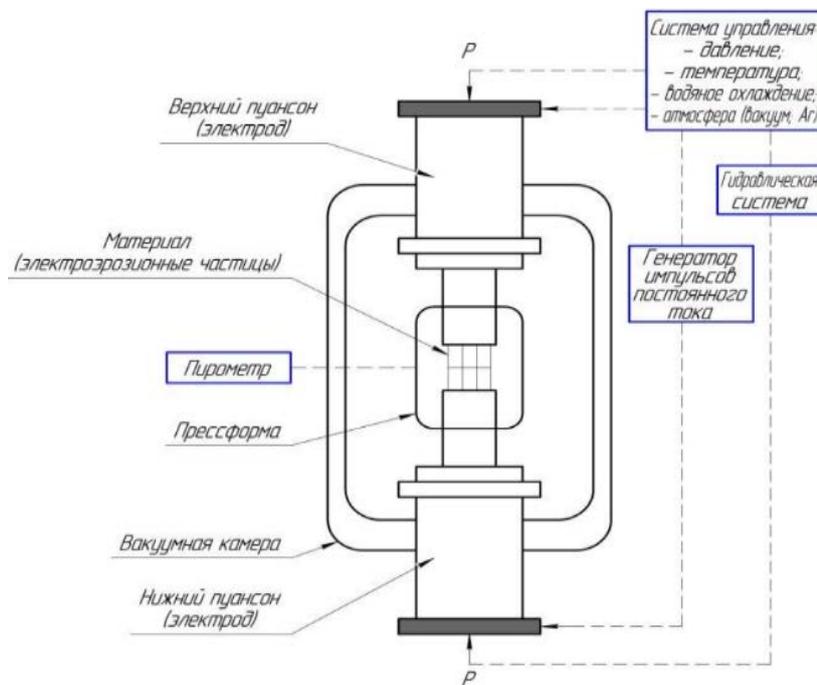


Рис. 2. Принципиальная схема сплавления электроэрозионной шихты

Fig. 2. Schematic diagram of fusion of the electroerosion charge

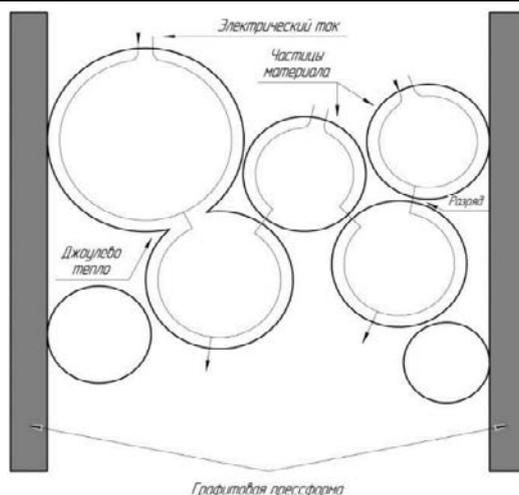


Рис. 3. Схема нагрева сплавления электроэрозионной шихты

Fig. 3. Heating scheme of fusion of the electroerosion charge



Рис. 4. Блок-схема методики оптимизации технологического процесса спекания нового безвольфрамового твердого сплава (этап 1)

Fig. 4. Block diagram of the methodology for optimizing the technological process of sintering a new tungsten-free hard alloy (stage 1)

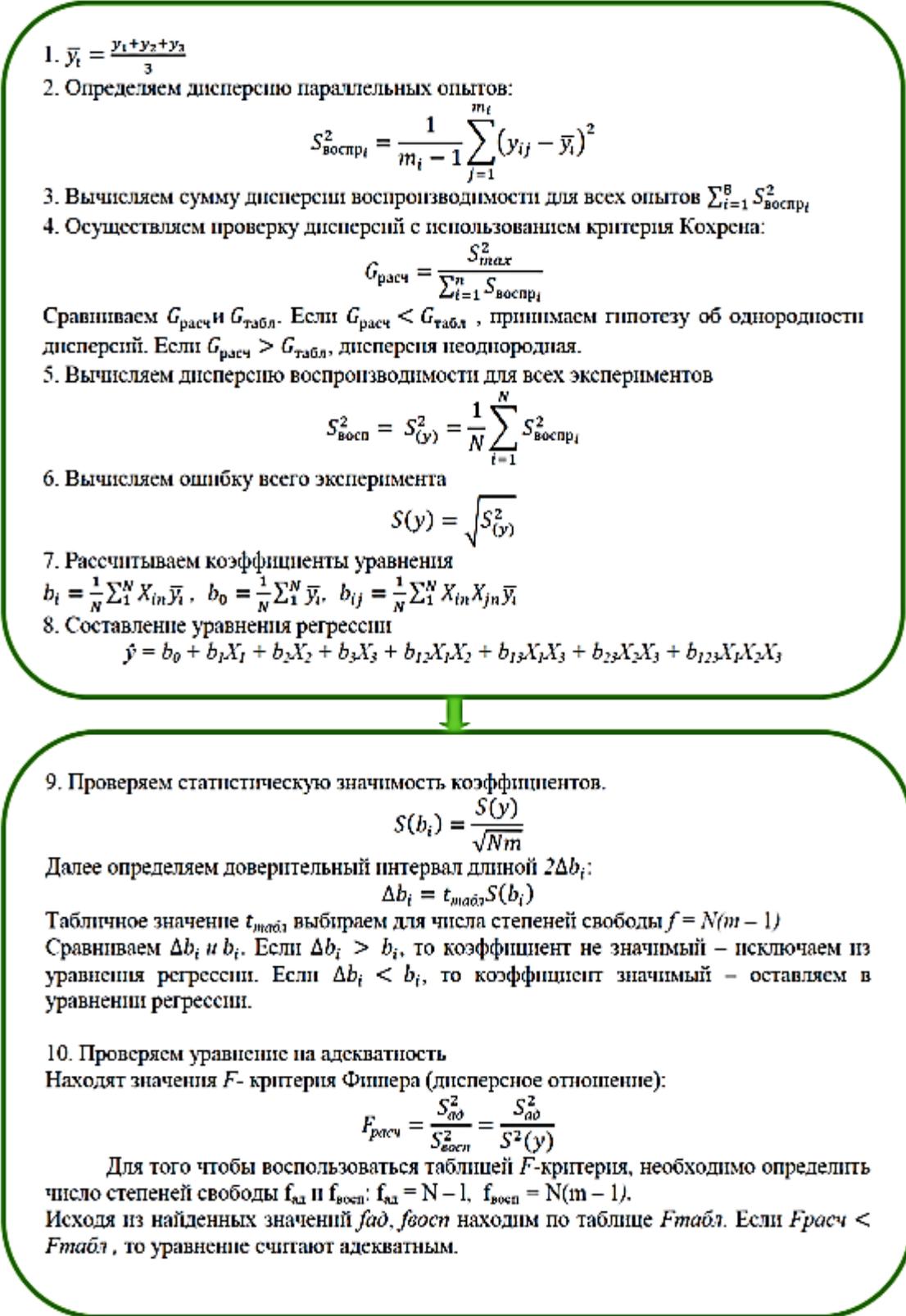


Рис. 5. Блок-схема методики оптимизации технологического процесса спекания нового безвольфрамового твердого сплава (этап 2)

Fig. 5. Block diagram of the methodology for optimizing the technological process of sintering a new tungsten-free hard alloy (stage 2)

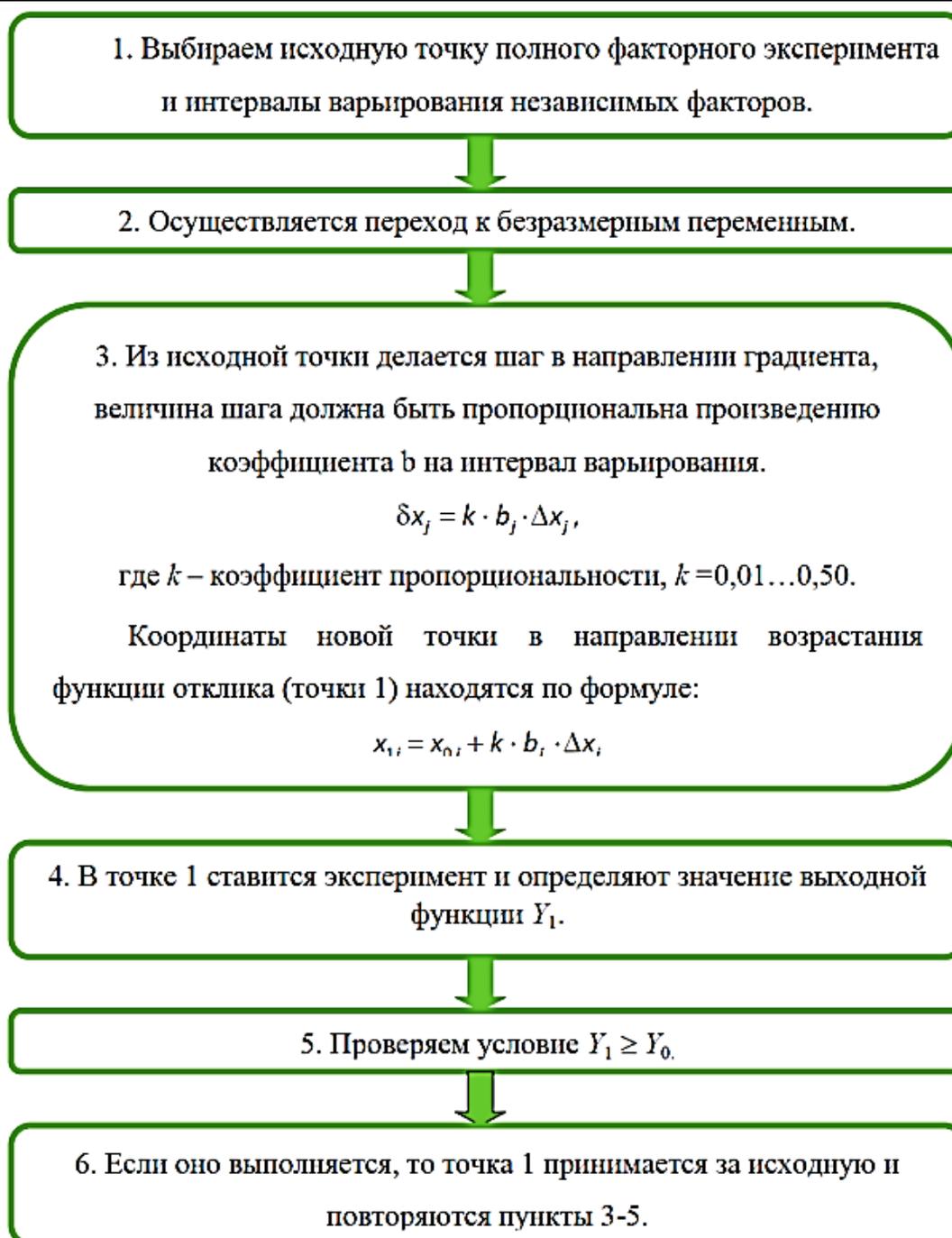


Рис. 6. Блок-схема методики оптимизации технологического процесса спекания нового безвольфрамового твердого сплава (этап 3)

Fig. 6. Block diagram of the methodology for optimizing the technological process of sintering a new tungsten-free hard alloy (stage 3)

Согласно блок-схемам методики, представленным на рисунках 4–6, были выбраны уровни и интервалы варьирования, представленные в таблице 1, и со-

ставлена матрица планирования для эксперимента, проведенного с шихтой, полученной в дистиллированной воде (табл. 2).

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования**Table 1.** Levels and intervals of variation

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодовое	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$t, \text{мин}$
		X_1	X_2	X_3
Основной уровень	0	900	30	4
Интервал варьирования	Δx_i	150	10	1
Верхний уровень	+1	1050	40	5
Нижний уровень	-1	750	20	3

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента**Table 2.** Experiment planning matrix

№ опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	y_1	y_2	y_3	\bar{y}_i	$S^2_{\text{воспр}_i}$
1	+	-	-	-	+	+	+	-	665	665	668	666	3
2	+	+	-	-	-	-	+	+	1094	1094	1096	1094,67	1,33335
3	+	-	+	-	-	+	-	+	775	773	775	774,33	1,33335
4	+	+	+	-	+	-	-	-	1200	1202	1203	1201,67	2,33335
5	+	-	-	+	+	-	-	+	881	880	883	881,33	2,33335
6	+	+	-	+	-	+	-	-	1307	1309	1309	1308,33	1,33335
7	+	-	+	+	-	-	+	-	987	989	986	987,33	2,33335
8	+	+	+	+	+	+	+	+	1413	1415	1416	1414,67	2,33335

Согласно проведенным расчетам было получено уравнение регрессии, моделирующее полный факторный эксперимент для спекания шихты, полученной в дистиллированной воде:

$$\hat{y} = 1041,04 + 213,79X_1 + 53,46X_2 + 106,87X_3 - 0,12X_1X_2 - 0,21X_1X_3 - 0,37X_2X_3 + 0,21X_1X_2X_3. \quad (1)$$

После исключения статистически незначимых коэффициентов уравнение регрессии принимает вид

$$\hat{y} = 1041,04 + 213,79X_1 + 53,46X_2 + 106,87X_3. \quad (2)$$

Проверяем уравнения на адекватность с использованием критерия Фишера. В результате расчета было установлено, что уравнение регрессии адекватно.

Полученное уравнение регрессии было использовано для расчета крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение спекания электроэрозионной шихты, полученной в дистиллированной воде, начинали из нулевой точки (основные уровни): $X_1 = 625^\circ\text{C}$, $X_2 = 30 \text{ МПа}$, $X_3 = 6 \text{ мин}$ (табл. 3).

Таблица 3. Расчет крутого восхождения (дистиллированная вода)**Table 3.** Calculation of steep ascent (distilled water)

Наименование	X_1 (Т, °С)	X_2 (P, МПа)	X_3 (t, мин)	Y
Основной уровень	1050	30	4	–
Коэффициент b_i	213,79	53,46	106,87	–
Интервал варьирования ξ_i	150	10	1	–
$b_i \cdot \xi_i$	32068,5	534,6	106,87	–
Шаг Δ_i	320,685	5,36	1,0687	–
Округленный шаг	321	5	1	–
Реализованный опыт 1	1200	35	5	1388,43
Реализованный опыт 2 (max)	1200	40	5	1415,16

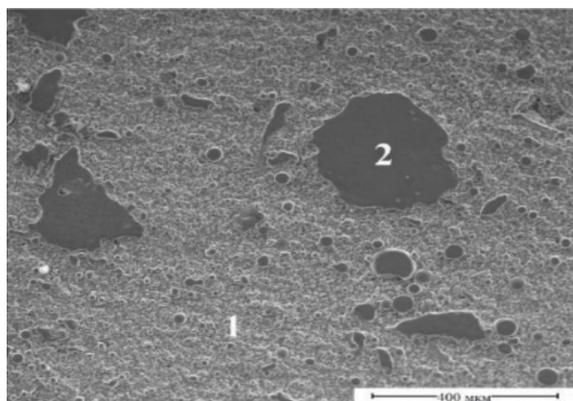
Согласно проведенной серии опытов были установлены предельные значения параметра оптимизации Y (микротвердость), которые составили 1415,16 HV при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$, давлении $P = 40$ МПа и времени выдержки $t = 5$ мин (для образцов, полученных из частиц, диспергированных электроэрозией в дистиллированной воде).

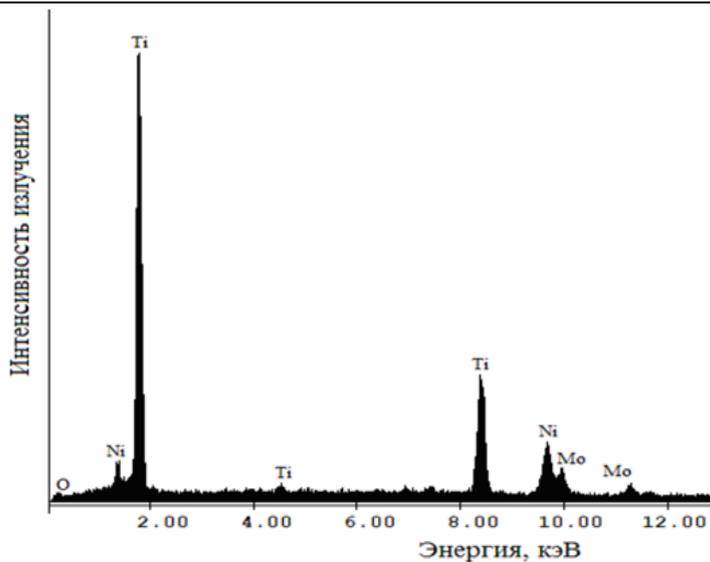
Результаты и их обсуждение

Обобщенные данные по результатам исследования микроструктуры и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) новых БВТС, полученных на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава КНТ16 в воде дистиллированной, представлены в таблице 4 и на рисунках 7 и 8.

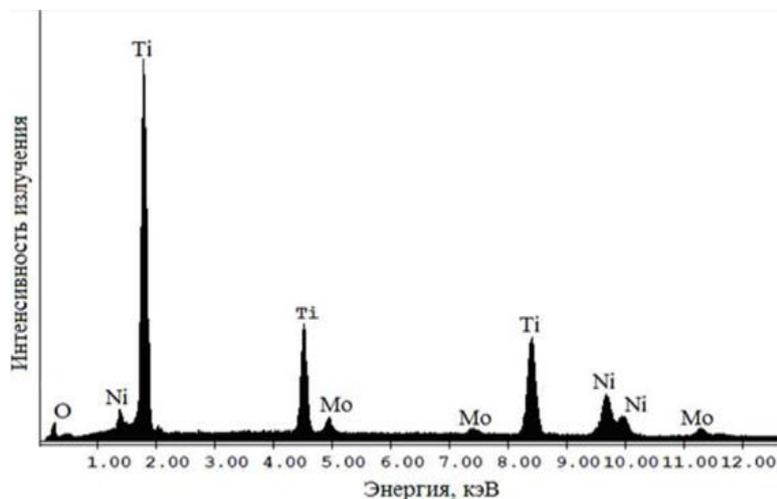
Таблица 4. Результаты РСМА безвольфрамовых твердых сплавов из диспергированных электроэрозией частиц сплава КНТ16**Table 4.** Results of XSMА of tungsten-free hard alloys from electroerosion dispersed particles of the KNT16 alloy

Точка	Содержание элемента, %				
	Ti	Ni	Mo	C	O
1	67,75	19,74	6,03	5,13	1,35
2	68,03	19,84	6,59	5,09	0,92

**Рис. 7.** Микроструктура безвольфрамового твердого сплава из электроэрозионной шихты**Fig. 7.** Microstructure of a tungsten-free hard alloy made of an electroerosion charge



а)



б)

Рис. 8. Элементный состав безвольфрамового твердого сплава из электроэрозионной шихты: а – в точке 1; б – в точке 2

Fig. 8. Elemental composition of a tungsten-free hard alloy from an electroerosion charge: а – at point 1; б – at point 2

Экспериментально установлено, что структура нового безвольфрамового твердого сплава равномерная по всему объему, из анализа микроструктуры видно отсутствие таких дефектов, как трещины и цепочки пор.

Экспериментально установлено, что БВТС, изготовленные из электроэрозионной шихты, полученной в кислородсодер-

жащей жидкости (воде дистиллированной), содержат часть кислорода. Также установлено, что основными элементами в этих новых сплавах являются Ti, Ni и Mo.

Дифрактограмма, полученная в результате исследования рентгеноструктурного (фазового) состава нового экспериментального БВТС, представлена на рисунке 9.

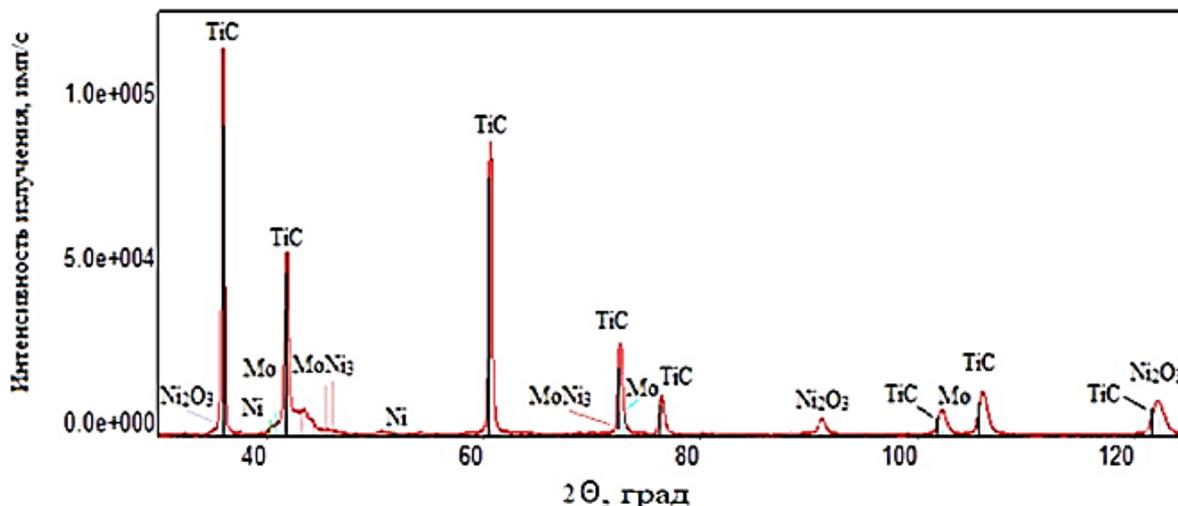


Рис. 9. Дифрактограмма безвольфрамового твердого сплава, полученного из диспергированных электроэрозией частиц сплава KNT16

Fig. 9. Diffractogram of a tungsten-free hard alloy obtained from electroerosion dispersed particles of the KNT16 alloy

Испытания твердости образцов по поверхности и поперечному шлифу проводили с применением автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 50 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. Результаты измерений приведены в таблице 5.

Таблица 5. Микротвердость по Виккерсу

Table 5. Vickers microhardness

Точка	Твердость по Виккерсу (HV), ед.
1	1318
2	1505
3	1412
4	1187
5	1474
6	1371
7	1537
8	1443
9	1599
10	1303
Среднее значение	1415

Экспериментальным путем установлено, что среднее значение показателя микротвердости спеченных образцов нового БВТС методом SPS-синтеза электроэрозионной шихты, полученной в воде дистиллированной, составляет 1415 HV, что соответствует расчетным данным процесса оптимизации.

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что консолидацию

электроэрозионной шихты, полученной диспергированием отходов безвольфрамового твердого сплава, в новый сплав наиболее оптимально проводить при следующих параметрах работы системы SPS-синтеза 25–10: $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 40$ МПа и $t = 5$ мин, что подтверждается результатами проведения оптимизации и исследования состава, структуры и свойств, нового экспериментального безвольфрамового твердого сплава.

Список литературы

1. Упрочнение быстроизнашивающихся поверхностей безвольфрамовыми твердыми сплавами и карбидсодержащими сталями / В. А. Маслюк, Г. А. Баглюк, С. Г. Напара-Волгина, Р. В. Яковенко // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 1 (25). С. 42–48.
2. Акимов В. В. Исследование микротвердости безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2005. № 3-1 (23). С. 121–124.
3. 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.
4. Сафонов С. О., Федоров Д. В. Традиционные и передовые методы создания безвольфрамовых твердых сплавов // Механики XXI века. 2007. № 6. С. 273–276.
5. Качество поверхности после алмазной обработки безвольфрамовых твердых сплавов / А. С. Янюшкин, П. В. Архипов, Д. В. Лобанов, Попов В. Ю., Е. Д. Лосев // Научные технологии в машиностроении. 2016. № 1 (55). С. 20–24.
6. Панов В. С., Ниткин Н. М. Безвольфрамовые твердые сплавы // Нанотехнологии: наука и производство. 2017. № 3. С. 65–70.
7. 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.
8. 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.

9. 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.

10. Пат. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

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

17. 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.

18. Агеев Е. В., Агеева А. Е. Состав, структура и свойства твердосплавных порошков, полученных электродиспергированием сплава Т5К10 в воде // Metallurg. 2022. № 2. С. 90–94.

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

20. Хардигов С. В., Агеева Е. В., Агеева А. Е. Анализ характеристик износостойкости спеченных изделий из электроэрозионного порошка стали X13, полученного в бутиловом спирте // *Современные материалы, техника и технологии*. 2021. № 6 (39). С. 58–64.

21. 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.

Reference

1. Maslyuk V. A., Baglyuk G. A., Napara-Volgina S. G., Yakovenko R. V. Uprochnenie bystroiznashivayushchikhsya poverkhnostei bezvol'framovymi tverdymi splavami i karbidsoderzhashchimi stalyami [Hardening of fast-wearing surfaces with tungsten-free hard alloys and carbide-containing steels]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2007, no. 1 (25), pp. 42–48.

2. Akimov V. V. Issledovanie mikrotverdosti bezvol'framovykh tverdyykh splavov na osnove karbida titana [Investigation of microhardness of tungsten-free hard alloys based on titanium carbide]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of Irkutsk State Technical University*, 2005, no. 3-1 (23), pp. 121–124.

3. 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.

4. Safonov S. O., Fedorov D. V. Traditsionnye i peredovye metody sozdaniya bezvol'framovykh tverdyykh splavov [Traditional and advanced methods of creating tungsten-free hard alloys]. *Mekhaniki XXI veku = Mechanics of the XXI century*, 2007, no. 6, pp. 273–276.

5. Yanushkin A. S., Arkhipov P. V., Lobanov D. V., Popov V. Yu., Losev E. D. Kachestvo poverkhnosti poslealmaznoi obrabotki bezvol'framovykh tverdyykh splavov [Surface quality after diamond processing of tungsten-free hard alloys]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii = High-tech technologies in mechanical engineering*, 2016, no. 1 (55), pp. 20–24.

6. 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.

7. Ageev E. V., Gadalov V. N., Serebrovsky V. I., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A., Gnezdilov Yu. P. Issledovanie granulometricheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem tverdogo splava i ispol'zuemykh pri vostanovlenii i uprochnenii detalei avtotraktornoi tekhniki [The study of the granulometric composition of the powders obtained by dispersing electroerosion hard alloy used for the restoration and strengthening of parts of automotive engineering]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk state agricultural academy*, 2010, no. 4, pp. 76–79.

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

9. 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 (Metallically)*, 2018, vol. 2018, no. 6, pp. 573–575.

10. 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 steel]. Patent RF, no. 2563609, 2015.

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

12. 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.

13. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Latypov R. A. Metod polucheniya nanostrukturnykh poroshkov na osnove sistemy WC-Co i ustroistvo 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.

14. Ageev E. V., Gadalog V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergировaniem 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.

15. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Исследование формы и морфологии электроэрозионных медных порошков, полученных из отходов [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.

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

17. 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 Technology*, 2020, vol. 11, no. 4, pp. 53–67.

18. Ageev E. V., Ageeva A. E. Sostav, struktura i svoistva tverdosplavnykh poroshkov, poluchennykh elektrodispergировaniem splava T5K10 v vode [The Composition, structure and properties of carbide powders produced by electrodispersion alloy T5K10 in the water]. *Metallurg = Metallurgist*, 2022, no. 2, pp. 90–94.

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

20. 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 the wear characteristics of sintered products of EDM powder steel X13 obtained in butyl alcohol]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 6 (39), pp. 58–64.

21. Ageeva E. V., Latypov R. A., Burak, P. I., Ageev E. V. Poluchenie tverdosplavnykh izdelii kholodnym izostaticheskim pressovaniem elektroerozionnykh poroshkov i ikh issledovanie [Obtaining carbide products cold isostatic pressing of powders and EDM their study].

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеева Екатерина Владимировна, кандидат 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

Сабельников Борис Николаевич, кандидат технических наук, преподаватель кафедры дизайна и индустрии моды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: sabelnikovboris1@mail.ru

Колмыков Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kodan@mail.ru

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

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

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

Valery I. Kolmykov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kodan@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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-25-40>



О формировании диффузионного защитного слоя на деталях пресс-форм

Н. Н. Сергеев¹, А. Н. Сергеев¹, С. Н. Кутепов¹, А. Е. Гвоздев¹,
Е. В. Агеев²✉, Д. С. Клементьев¹

¹ Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого
пр. Ленина 125, г. Тула 300026, Российская Федерация

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

✉ e-mail: rigii46@mail.ru

Резюме

Целью настоящего исследования являлось исследование возможности эксплуатации пресс-форм, упрочненных износостойкими защитными покрытиями, наносимыми методами газотермического напыления, в условиях воздействия значительных термомеханических нагрузок при литье под давлением цветных и черных металлов.

Методы. В качестве материала-основы для напыления защитных износостойких покрытий использовали инструментальную штамповую сталь марки 3Х2В8Ф, из которой вырезали образцы с размерами $\varnothing 50 \times 10$ мм. В качестве напыляемых материалов применяли следующие порошковые материалы: ПХМ, феррохром, ПХ18Н9Т, ПХ23Н28МЗДЗТ. При диффузионной металллизации 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. Исследование микротвердости проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Металлографические исследования проводили на металлографическом микроскопе МИМ-8. Выявление микроструктуры проводили в травителе следующего состава: 20 мл H_2O , 20 мл HCl , 4 г Cu_2SO_4 .

Результаты. Показано, что в структуре стальной матрицы образцов, отожженных в водороде, просматриваются крупные мартенситные иглы у поверхности, противоположной напыленной. В результате проведенных исследований установлено, что при диффузионной металллизации образцов с плазменно напыленными покрытиями из порошков ПХ23Н28МЗДЗТ и ПХ18Н9Т и последующего отжига в защитной атмосфере водорода диффузионный слой практически не образуется.

Заключение. Способ диффузионного хромирования, связанный с образованием плазменно-напыленных покрытий, включает в себя нанесение плазменным методом слоя металлического покрытия, содержащего хром, на стальную поверхность и последующий диффузионный отжиг. Установлено, что метод насыщения оказывает существенное влияние на начальные условия, предшествующие процессу диффузии. Поэтому качество покрытий, наносимых методом плазменного напыления, оказывает большое влияние на кинетику процесса формирования диффузионного слоя, его структуру и характеристики свойств после последующего отжига.

Ключевые слова: диффузионная металллизация; отжиг; упрочнение; пресс-форма.

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

Финансирование: Работа подготовлена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России №11.6682.2017/8.9.

Для цитирования: О формировании диффузионного защитного слоя на деталях пресс-форм / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеев, Д. С. Клементьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 25–40. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-25-40>.

Поступила в редакцию 23.01.2022

Подписана в печать 28.02.2022

Опубликована 30.03.2022

On the Formation of a Diffusion Protective Layer on the Details of Molds

Nikolay N. Sergeev¹, Alexander N. Sergeev¹, Sergey N. Kutepov¹,
Alexander E. Gvozdev¹, Evgeny V. Ageev²✉, Denis S. Klementev¹

¹ Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
125 Lenin Ave., Tula 300026, Russian Federation

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

The purpose of this study was to investigate the possibility of using molds reinforced with wear-resistant protective coatings applied by gas-thermal spraying methods under the influence of significant thermomechanical loads during injection molding of non-ferrous and ferrous metals.

Methods. As a base material for spraying protective wear-resistant coatings, 3X2V8F tool die steel was used, from which samples with dimensions of $\varnothing 50 \times 10$ mm were cut out. The following powder materials were used as sprayed materials: PHM, ferrochrome, PH18N9T, PH23N28M3D3T. 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. The study of microhardness was carried out using a PMT-3 microhardness meter, with a load on the indenter of 50 g. Metallographic studies were carried out on a metallographic microscope MIM-8. The microstructure was detected in an etcher of the following composition: 20 ml H₂O, 20 ml HCl, 4 g Cu₂SO₄.

Results. It is shown that in the structure of the steel matrix of samples annealed in hydrogen, large martensitic needles are visible at the surface opposite to the sprayed one. As a result of the conducted studies, it was found that during the diffusion metallization of samples with plasma-dusted coatings of PC23N28M3D3T and PC18N9T powders and subsequent annealing in a protective hydrogen atmosphere, a diffusion layer is practically not formed.

Conclusion. The method of diffusion chrome plating, associated with the formation of plasma-dusted coatings, involves applying a layer of metal coating containing chromium to a steel surface by the plasma method and subsequent diffusion annealing. It is established that the saturation method has a significant effect on the initial conditions preceding the diffusion process. Therefore, the quality of coatings applied by plasma spraying has a great influence on the kinetics of the diffusion layer formation process, its structure and properties characteristics after subsequent annealing.

Keywords: diffusion metallization; annealing; hardening; mold.

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

Funding: The work was prepared within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 11.6682.2017/8.9.

For citation: Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V., Klementyev D. S. On the Formation of a Diffusion Protective Layer on the Details of Molds. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 25–40. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-25-40>.

Received 23.01.2022

Accepted 28.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Особенность литья под давлением состоит в том, что металл отливки заполняет форму и затвердевает под большим давлением (порядка нескольких сотен бар), поэтому достигается хорошая заполняемость сложной конфигурации отливок, металл приобретает высокие механические свойства, точно выдерживаются размеры отливки, не требуется последующая механическая обработка поверхности [1].

Однако формы при литье под давлением, особенно при изготовлении отливок из сплавов на основе Fe и Cu, работают в исключительно тяжелых условиях, что в значительной степени снижает их рабочий ресурс и приводит к их разрушению.

Поскольку жидкий металл содержит активные газы (кислород, водород и др.), они могут способствовать возникновению на рабочей поверхности формы водородной, кислородной или газовой коррозии, а в сочетании с механическими напряжениями могут привести к таким специфическим видам разрушения, как коррозионное растрескивание под напряжением и коррозионная усталость.

При соприкосновении жидкого металла с рабочей поверхностью формы под высоким давлением протекают диффузионные процессы, вызывающие насыщение ее компонентами заливаемого металла. Это приводит к прилипанию или привариванию отливок к стенкам формы и усиливает напряженное состояние ее поверхностных слоев.

Рабочая поверхность формы при заполнении ее жидким металлом со скоростью до 50 м/с при удельном сопротивлении до 2000 кг/см² испытывает трение и гидродинамические удары, что приводит к ее эрозионному износу. Одновременно с этим материал форм испытывает большие механические нагрузки, возникающие при извлечении отливок из форм.

В этой связи материалы, применяемые для изготовления пресс-форм для литья под давлением, должны обладать следующими свойствами [2; 3]: сопротивлением против действия расплава (отсутствием приваривания), высокой твердостью при нагреве, высокой ударной вязкостью, сопротивлением тепловому удару, малым коэффициентом теплового расширения, хорошей ковко-

стью, хорошей обрабатываемостью, малой величиной деформации при термообработке.

Однако высокая стоимость материалов, применяемых для изготовления пресс-форм, трудоемкость их изготовления и малый срок службы делают актуальным вопрос об изыскании эффективных путей улучшения ее стойкости.

Одним из перспективных методов упрочнения рабочих поверхностей инструмента является метод газотермического нанесения покрытий, который позволяет использовать для напыления большинство известных порошковых материалов [4; 5]. Одним из главных преимуществ защитных покрытий является повышение способности материала сопротивляться образованию и росту трещин, увеличивая период работы пресс-формы до появления первичных трещин на формообразующих поверхностях [3]. 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 [4].

Поэтому исследование возможности эксплуатации пресс-форм, упрочненных износостойкими защитными покрытиями, наносимыми методами газотермического напыления, в усло-

виях воздействия значительных термомеханических нагрузок при литье под давлением цветных и черных металлов имеет большой научный и практический интерес.

Материалы и методы исследования

В качестве материала-основы для напыления защитных износостойких покрытий использовали инструментальную штамповую сталь марки 3Х2В8Ф, из которой вырезали образцы с размерами $\varnothing 50 \times 10$ мм. В качестве напыляемых материалов применяли следующие порошковые материалы: ПХМ, феррохром, ПХ18Н9Т, ПХ23Н28М3Д3Т.

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

Показатели	Материал покрытия			
	ПХМ	Феррохром	ПХ23Н28М3Д3Т	ПХ18Н9Т
Толщина покрытия, мм	0,3	0,3	0,3	0,3
Напряжение, В	50...60	50...60	45...50	45...50
Сила тока, А	300...350	300...350	350	350
Расстояние от среза сопла до изделия, мм	100...120	100...120	100...120	100...130
Плазмообразующий газ	Ar	Ar	Ar	Ar
Транспортирующий газ	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
Расход плазмообразующего газа, л/мин	35...40	35...40	35...40	35...40
Расход транспортирующего газа, л/мин	6...9	6...9	6...9	6...9
Расход порошка, кг/час	1,0...1,2	1,0...1,2	1,0...1,2	1,0...1,2
Размер фракции, мкм	40...120	40...120	40...120	40...120

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

Показатели	Материал покрытия			
	ПХМ	Феррохром	ПХ23Н28М3Д3Т	ПХ18Н9Т
Толщина покрытия, мм	0,2...0,3	0,2...0,3	0,2...0,3	0,2...0,3
Атмосфера отжига	печная защитная	печная защитная	печная защитная	печная защитная
Температура, °С	1200	1200	1200	1200
Время, час	2; 4; 6	2; 4; 6	2; 4; 6	2; 4; 6

Исследование микротвердости проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Металлографические исследования проводили на металлографическом микроскопе МИМ-8. Выявление микроструктуры проводили в травителе следующего состава: 20 мл H₂O, 20 мл HCl, 4 г Cu₂SO₄.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что при проведении диффузионной металлизации, включающей в качестве исходной операции плазменное напыление покрытий ПХМ, феррохром, ПХ18Н9Т, ПХ23Н28М3Д3Т и последующий отжиг в печной атмосфере при температуре 1200°С в течение 2; 4 и 6

часов, на поверхности образцов диффузионный слой не образуется.

В результате металлографических исследований установлено, что охлаждение данных образцов после нагрева и выдержки при температуре 1200°C

проведено с большей скоростью, вследствие чего сталь приобрела структуру мартенсита. Таким образом, режимы отжига не выдержаны, и делать выводы о формировании диффузионной зоны нецелесообразно (рис. 1).



Рис. 1. Иглы мартенсита в стали у поверхности образца после печного отжига при температуре 1200°C в течение 6 часов, $\times 800$

Fig. 1. Martensite needles in steel near the sample surface after furnace annealing at a temperature of 1200°C for 6 hours, $\times 800$

При диффузионной металлизации с последующим отжигом в защитной атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение 2, 4 и 6 часов на поверхности образцов с плазменно-напыленными покрытиями хромом и феррохромом наблюдали образование диффузионного слоя. Причем диффузионный слой на образцах с покрытием феррохромом отличается большей равномерностью по глубине. Максимальная глубина диффузи-

онного слоя после шестичасового отжига 200...217 мкм (рис. 2).

На образцах с покрытием хромом после шестичасового отжига формируется диффузионный слой, имеющий столбчатое строение, глубиной 50...100 мкм. Однако слой характеризуется большой неравномерностью по глубине (рис. 3). Покрытие, сохранившееся только на отдельных участках, пористое, имеются газовые раковины и окисные пленки.

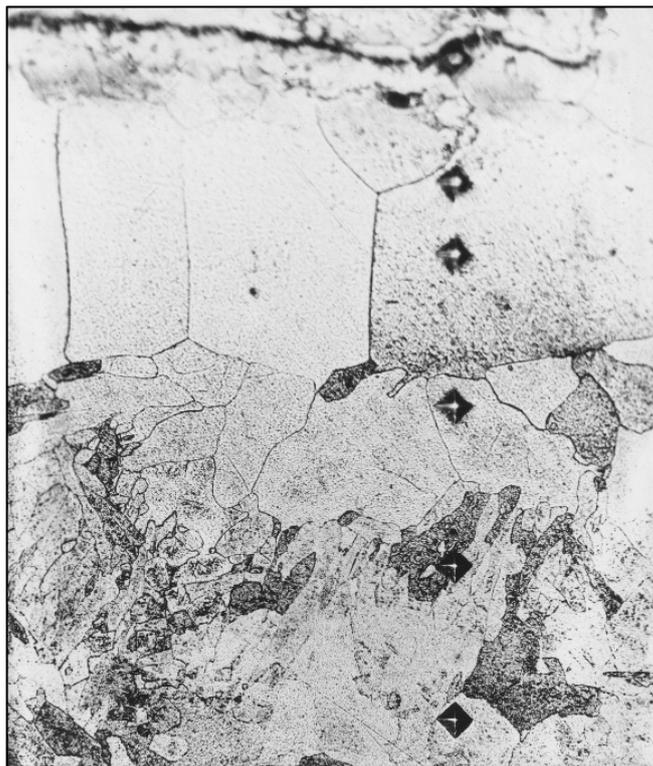


Рис. 2. Диффузионный слой, полученный из феррохромового покрытия после защитного отжига в атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение 6 часов, $\times 200$

Fig. 2. Diffusion layer obtained from ferrosilicon coating after protective annealing in a hydrogen atmosphere at a temperature of 1200°C for 6 hours, $\times 200$

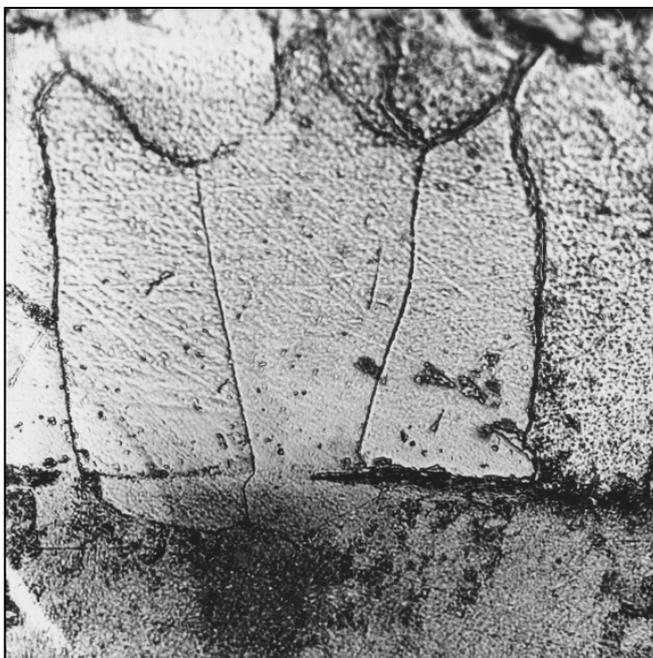


Рис. 3. Диффузионный слой, полученный из покрытия хромом после защитного отжига в атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение 6 часов, $\times 200$

Fig. 3. Diffusion layer obtained from chromium coating after protective annealing in a hydrogen atmosphere at a temperature of 1200°C for 6 hours, $\times 200$

Микротвердость диффузионных слоев ($H_{\mu} = 1300 \dots 1600$ МПа) ниже микротвердости основного материала ($H_{\mu} \sim 3000$ МПа) (рис. 4 и 5). Возможно, это связано с тем, что при хромировании изделий с малым поперечным сечением, т. е. имеющих низкое абсолютное содержание углерода, скорее произойдет обезуглероживание по-

верхности стали, чем хром успеет продиффундировать в сталь и образовать на ее поверхности слой карбидов. На поверхности изделий с небольшой массой, несмотря на высокий процент содержания углерода в стали, после хромирования часто образуется структура, состоящая преимущественно из твердого раствора.

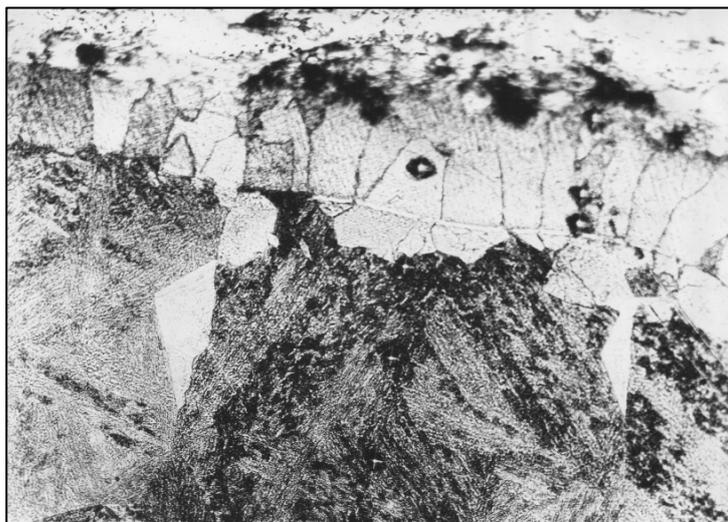


Рис. 4. Структура хромированного покрытия после защитного отжига в атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение 6 часов, $\times 200$

Fig. 4. The structure of the chrome coating after protective annealing in a hydrogen atmosphere at a temperature of 1200°C for 6 hours, $\times 200$

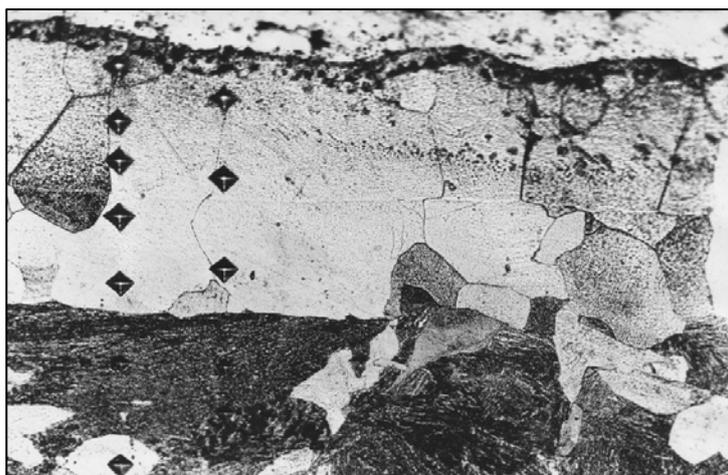


Рис. 5. Структура феррохромового покрытия после защитного отжига в атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение 6 часов, $\times 200$

Fig. 5. The structure of the ferrochrome coating after protective annealing in a hydrogen atmosphere at a temperature of 1200°C for 6 hours, $\times 200$

В структуре стальной матрицы образцов, отожженных в водороде, просматриваются крупные мартенситные иглы у поверхности, противоположной напыленной. Это говорит о том, что здесь также была повышенная скорость охлаждения, обеспечивающая закалку и образование мартенсита. В результате проведенных исследований установлено, что при диффузионной металлизации образцов с плазменно-напыленными покрытиями из порошков ПХ23Н28М3Д3Т и ПХ18Н9Т и последующего отжига в защитной атмосфере водорода диффузионный слой практически не образуется [6–25].

Заключение

Способ диффузионного хромирования, связанный с образованием плазменно-напыленных покрытий, включает в себя нанесение плазменным методом слоя металлического покрытия, содержащего хром, на стальную поверхность и последующий диффузионный отжиг.

Установлено, что метод насыщения оказывает существенное влияние на начальные условия, предшествующие процессу диффузии. Поэтому качество покрытий, наносимых методом плазменного напыления, оказывает большое влияние на кинетику процесса формирования диффузионного слоя, его структуру и характеристики свойств после последующего отжига.

Выявлено, что для получения качественного диффузионного слоя при проведении производственных испытаний пресс-форм можно рекомендовать следующее:

1. В качестве защитных покрытий использовать покрытие порошками ПХМ и феррохрома.

2. При нанесении покрытий из порошковых материалов большое значение имеет размер частиц напыляемого материала. Более мелкая фракция порошка способствует росту процентного содержания хрома в слое. В этой связи следует применять порошки класса М с размером частиц 40...60 мкм.

3. Для охлаждения деталей в процессе напыления использовать аргон газообразный, высшего сорта, для предотвращения окисления частиц порошка при напылении. Толщина наносимого покрытия не должна превышать 200 мкм.

4. После нанесения покрытия методом плазменного напыления производить отжиг в защитной атмосфере водорода при температуре 1200°C в течение 6 часов и охлаждение проводить вместе с печью.

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 [6–25].

Список литературы

1. Моргунов В. Н. Основы конструирования отливок. Параметры точности и припуски на механическую обработку. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. 164 с.
2. Беккер М. Б. Литье под давлением. 3-е изд., перераб и доп. М.: Высшая школа, 1978. 213 с.
3. Гавариев Р. В., Савин И. А., Леушин И. О. К вопросу о повышении эксплуатационных показателей пресс-форм для литья под давлением нанесением многофункциональных покрытий // Литейное производство. 2014. № 1(14). С. 58–61.
4. 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.
5. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.
6. 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.
7. 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. М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 360 с.
8. Применение технологии изготовления «корковым» 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.
9. 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.
10. О состоянии предпревращения 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.
11. 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.

12. 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.

13. Temperature distribution and structure in the heat-affected zone for steel sheets after laser cutting / A. E. Gvozdev, N. N. Sergeev, I. V. Minayev, I. V. Tikhonova, A. N. Sergeev, 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.

14. 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.

15. 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.

16. *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.

17. *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.

18. *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.

19. 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.

20. 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. Sergeev, A. E. Gvozdev, N. E. Starikov, D. A. Provotorov, Y. A. Fadin // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. Vol. 7, No. 4. P. 542–546.

21. 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.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. Триботехнические характеристики композиционных покрытий с матрицей из полигетероарилена ПМ-ДАДФЭ и наполнителями из наночастиц дихалькогенидов вольфрама при трении скольжения в среде жидкого смазочного материала / А. Д. Бреки, А. Л. Диденко, В. В. Кудрявцев, Е. С. Васильева, О. В. Толочко, А. Г. Колмаков, Ю. А. Фадин, Н. Е. Стариков, А. Е. Гвоздев, Н. Н. Сергеев, Е. В. Агеев, Д. А. Провоторов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 3 (66). С. 17–28.

References

1. Morgunov V. N. Parametry tochnosti i pripuski na mekhanicheskuyu obrabotku [Fundamentals of casting design. Accuracy parameters and allowances for machining]. Penza, Penza St. Univ. Publ., 2004. 164 p.

2. Becker M. B. Lit'e pod davleniem [Injection molding]. 3th ed. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1978. 213 p.

3. Gavariev R. V., Savin I. A., Leushin I. O. O. K voprosu o povyshenii ekspluatatsionnykh pokazatelei press-form dlya lit'ya pod davleniem naneseniem mnogofunktsional'nykh pokrytii [On the issue of improving the performance of molds for injection molding by applying multifunctional coatings]. *Liteinoe proizvodstvo = Foundry production*, 2014, no. 1(14), pp. 58–61.

4. 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 named after L. N. Tolstoy Publ., 1999. 213 p.

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

6. Sergeev N. N., Ushakov M. V., Sergeev A. N., Gvozdev A. E., Kutepov S. N., Pantyukhin O. V. Kogezionnaya prochnost' metallicheskih i intermetallicheskih poroshkovykh

plazmennyykh pokrytii [Cohesive strength of metallic and intermetallic powder plasma coatings]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki = Proceedings Tula State University. Technical sciences*, 2018, is. 8, pp. 62–79.

7. 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]. Ed. 2th. Moscow, Vologda Publ., Infra-Enzheneriya Publ., 2021. 360 p.

8. 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.

9. 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 metallicheskiykh sistem [An integrated approach to modeling resource-saving processing processes and frictional interaction of metal systems]; ed. by A. E. Gvozdev. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2017. 232 p.

10. Kuzovleva O. V., Gvozdev A. E., Tikhonova I. V., Sergeev N. N., Breki A. D., Starikov 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, Tula St. Univ. Publ., 2016. 245 p.

11. 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 A. E. Gvozdev. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2021. 316 p.

12. 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.

13. Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Minayev I. V., Tikhonova I. V., Sergeev 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.

14. 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.

15. 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 svoystva 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.

16. Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Zelenko V. K., Sergeev A. N., Kuzovlev O. V., Starikov N. E., Zolotukhin V. I., Breki A. D. Materialovedenie [Materials]; ed. by A. E. Gvozdev. Ed. 2th. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2017. 469 p.

17. 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, Tula St. Univ. Publ., 2017. 96 p.

18. 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 konstruktsionnye materialy [New construction materials]; ed. by A. E. Gvozdev. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2017. 296 p.

19. 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.

20. 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. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, vol. 7, no. 4, pp. 542–546.

21. 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 metal]; ed. by N. N. Sergeev. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2014. 188 p.

22. 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 [Pro-

mising steels for blast furnace casings]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2017, vol. 7, no. 2 (23), pp. 6–15.

23. 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.

24. 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.

25. Breki A. D., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Vasilyeva E. S., Tolochko O. V., Kolmakov A. G., Fadin Yu. A., Starikov N. E., Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Ageev E. V., Provotorov D. A. Tribotekhnicheskie kharakteristiki kompozitsionnykh pokrytii s matritsei iz poligeteroarilena PM-DADFE i napolnitelyami iz nanochastits dikhal'kogenidov vol'frama pri trenii skol'zheniya v srede zhidkogo smazochnogo materiala [Tribotechnical characteristics of composite coatings with a matrix of polyheteroarylene PM-DADFE and fillers of tungsten dichalcogenide nanoparticles during sliding friction in a liquid lubricant medium]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 3 (66), pp. 17–28.

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

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

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

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

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/10.21869/2223-1528-2022-12-1-41-53>



Повышение эксплуатационных свойств хромомолибденованадиевой стали 30ХЗМФ для автомобильных деталей нитроцементацией в активной среде

В. И. Колмыков¹, Р. Ю. Костин¹✉, Ю. С. Воробьев¹, Д. В. Колмыков²

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

² Курский государственный университет
ул. Радищева 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

✉ e-mail: kostin004@gmail.com

Резюме

Целью исследования является изучение влияния нитроцементации хромомолибденованадиевой стали 30ХЗМФ в высокоактивной пастообразной азотисто-углеродной среде на структуру, твердость и износостойкость поверхностных диффузионных слоев.

Методы. Исследование нитроцементации проводили на образцах улучшаемой хромомолибденованадиевой стали 30ХЗМФ (0,38% С; 2,7% Cr; 0,47% Mn; 0,27% Mo; 0,14% V). Нитроцементацию проводили в пастообразной среде, состоящей из аморфного углерода (газовой сажи ДГ 100) – 80% и железосинеродистого калия $K_2Fe(CN)_6$ – 20%. Нитроцементацию проводили в шахтной лабораторной печи СШОЛ-10/11 с автоматической регулировкой температуры. Твердость образцов измеряли на твердомере ТК-2 (Роквелл), микротвердость – на микротвердомере ПМТ – 3. Для анализа использовали металлографический оптический микроскоп ПОЛИЛАБ МЛ-02, а также электронный сканирующий микроскоп QUANTA 3D 200i. Испытания на износостойкость нитроцементированных образцов стали 30ХЗМФ проводили на стандартной машине трения СМЦ-2.

Результаты. Приведены результаты экспериментального исследования нитроцементации стали 30ХЗМФ в высокоактивной пастообразной среде на основе железосинеродистого калия и аморфной сажи на ее структуру и свойства. Показано, что нитроцементация способствует образованию в диффузионных слоях большого количества высокотвердых карбонитридов, обуславливающих значительное (в несколько раз) повышение износостойкости стали.

Заключение. Предлагаемый метод нитроцементации, по нашему мнению, будет весьма эффективным для повышения долговечности деталей из улучшаемой стали 30ХЗМФ и ей подобных, работающих при повышенных силовых нагрузках в сочетании с абразивным изнашиванием.

Ключевые слова: хромомолибденованадиевая сталь; нитроцементация; азотистоуглеродная паста; диффузионный слой; карбонитриды; твердость; износостойкость.

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

© Колмыков В. И., Костин Р. Ю., Воробьев Ю. С., Колмыков Д. В., 2022

Для цитирования: Колмыков В. И., Костин Р. Ю., Воробьев Ю. С., Колмыков Д. В. Повышение эксплуатационных свойств хромомолибденованадиевой стали 30X3MF для автомобильных деталей нитроцементацией в активной среде / Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 41–53. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-41-53>

Поступила в редакцию 27.01.2022

Подписана в печать 24.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Improving the Performance Properties of Chromium-Molybdenum-Vanadium steel 30X3MF for Automotive Parts by Nitrocementation in an Active Medium

Valery I. Kolmykov¹, Roman Y. Kostin¹✉, Yunis S. Vorobyev¹,
Denis V. Kolmykov²

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

² Kursk State University
Radishchev str. 33, Kursk 305000, Russian Federation

✉ e-mail: kostin004@gmail.com

Abstract

Purpose of research to study the effect of nitrocementation of chromium-molybdenum-vanadium steel 30X3MF in a highly active paste-like nitrogen-carbon medium on the structure, hardness and wear resistance of surface diffusion layers.

Methods. The study of nitrocementation was carried out on samples of improved chromium-molybdenum-vanadium steel 30X3MF (0.38% C; 2.7% Cr; 0.47% Mn; 0.27% Mo; 0.14% V). Nitrocementation was carried out in a paste-like medium consisting of amorphous carbon (carbon black DG 100) - 80% and potassium ferrocyanide $K_4Fe(CN)_6$ - 20%. Nitrocementation was carried out in a shaft laboratory furnace SSHOL-10/11 with automatic temperature control. The hardness of the samples was measured on a TP-2 (Rockwell) hardness tester, microhardness was measured on a PMT-3 microhardness meter. A metallographic optical microscope POLYLAB ML-02 and an electronic scanning microscope QUANTA 3D 200i were used for the analysis. Wear resistance tests of 30X3MF nitrocemented steel samples were carried out on a standard SMC-2 friction machine.

Results. The results of an experimental study of the nitrocementation of 30X3MF steel in a highly active paste-like medium based on potassium ferrocyanide and amorphous soot on its structure and properties are presented. It is shown that nitrocementation promotes the formation of a large number of high-hard carbonitrides in the diffusion layers, which cause a significant (several times) increase in the wear resistance of steel.

Conclusion. The proposed method of nitrocementation, in our opinion, will be very effective for increasing the durability of parts made of improved 30X3MF steel and the like, working at increased power loads in combination with abrasive wear.

Keywords: chromium-molybdenum-vanadium steel; nitrocementation; nitrogen-carbon paste; diffusion layer; carbonitrides, hardness, wear resistance.

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

For citation: Kolmykov V. I., Kostin R. Y., Vorobyev Y. S., Kolmykov D. V. Improving the Performance Properties of Chromium-Molybdenum-Vanadium Steel 30X3MF for Automotive Parts by Nitrocementation in an Active Medium. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 41–53. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-41-53>

Received 27.01.2022

Accepted 24.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Современная тенденция развития автомобилестроения характеризуется увеличением удельной мощности двигателей, снижением расхода топлива и смазочных материалов, уменьшением токсичности отработавших газов, а также снижением материалоемкости с одновременным повышением надежности и улучшением эксплуатационных качеств.

При разработке конструкций современных автомобилей значительные трудности возникают при выборе материалов для изготовления высоконагруженных деталей двигателей, трансмиссии и ходовой части. В настоящее время для таких деталей используют дорогие никелевые стали, имеющие повышенные механические свойства, однако во многих случаях также недостаточную износостойкость.

Практика показывает, что основной причиной выхода из строя стальных деталей, работающих в многочисленных парах трения в автомобильных агрегатах, является их износ (потеря размеров и формы). Износ происходит, главным образом, из-за абразивного воздействия на материал твердых частиц (минералов, окислов, наклёпанных фрагментов и др.), попадающих по разным причинам в

зону трения. В настоящее время существует много методов повышения износостойкости стальных изделий, работающих в условиях абразивного изнашивания (наплавка, напыление, электроискровое легирование, лазерные и ионные технологии и т. д.), смысл которых состоит в повышении твердости поверхностей трения. Однако для повышения износостойкости автомобильных деталей в условиях массового производства многие из этих методов мало проходят либо из-за чрезвычайно большой стоимости и технологической сложности, либо из-за недостаточно высокой эффективности. Нами предлагается для повышения износостойкости стальных изделий, в частности автомобильных деталей, использовать усовершенствованный метод химико-термической обработки – нитроцементацию в высокоактивной шликерной (пастообразной) среде.

Как показано в наших работах [1; 2], нитроцементация в высокоактивной по азоту и углероду среде обеспечивает предельное насыщение поверхности стали этими элементами и способствует выделению избыточных азотистых углеродистых фаз – карбонитридов. Эти карбонитриды имеют высокую твердость, сравнимую с твердостью абразивных частиц, и хорошо сопротивляются внедрению

этих частиц в нитроцементованную поверхность.

Кроме высокой активности насыщающей среды, необходимым условием получения большого количества карбонитридов на поверхности стали является наличие в составе нитроцементуемой стали большого количества карбидообразующих элементов, связывающих атомы углерода и азота, поступающие из внешней среды. В этом плане наиболее важным легирующим элементом является хром, который способствует образованию избыточных карбонитридов в виде относительно равновесных включений, рассредоточенных в твердорастворной матрице [3–6].

Целью работы являлось исследование влияния нитроцементации хромомагнийванадиевой стали 30ХЗМФ в высокоактивной пастообразной азотно-углеродной среде на структуру, твердость и износостойкость поверхностных диффузионных слоев.

Материалы и методы

Исследование нитроцементации проводим на образцах улучшаемой хромомагнийванадиевой стали 30ХЗМФ (0,38% С; 2,7% Cr; 0,47% Mn; 0,27% Mo; 0,14% V). Эта относительно дешевая безникелевая сталь применяется для деталей дизельных двигателей и многих других деталей, которые должны обладать высокой износостойкостью при больших контактных нагрузках при температурах до 450°C. В своем составе

сталь 30ХЗМФ содержит большое количество карбидообразующих элементов, главным образом хрома, поэтому в ее нитроцементованных слоях может образоваться большое количество карбонитридов.

Нитроцементацию проводили в пастообразной среде, состоящей из аморфного углерода (газовой сажи ДГ 100) – 80% и железосинеродистого калия $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 20%. В сухом виде компоненты тщательно перемешивались и разводились нитроцеллюлозным лаком НЦ222 до консистенции густой пасты. Образцы покрывали этой пастой (толщина слоя пасты ~2 мм), высушивали и упаковывали в герметизированный контейнер. Промежутки между образцами в контейнере заполняли нейтральным наполнителем (сажа + кварцевый песок в соотношении 1:1). Герметизацию контейнера производили песочным раствором [7].

Нитроцементацию проводили в шахтной лабораторной печи СШОЛ-10/11 с автоматической регулировкой температуры. Температура нитроцементации изменялась в пределах 800...900°C, длительность – в интервале 3...8 часов. После нитроцементации образцы закаливали в масле, для чего содержимое контейнера высыпали на решетку, через которую просыпался наполнитель, а образцы сбрасывались в сосуд с маслом. После закалки образцы отпускали при температуре 600°C в муфельной печи ЭКПС-5 с воздушной атмосферой.

Твердость образцов измеряли на твердомере ТК-2 (Роквелл), микротвердость – на микротвердомере ПМТ – 3 при различных нагрузках на индентор. Металлографический анализ образцов проводили на поперечных шлифах, травление проводили 4%-ным раствором азотной кислоты в этаноле. Для анализа использовали металлографический оптический микроскоп ПОЛИЛАБ МЛ-02, а также электронный сканирующий микроскоп QUANTA 3D 200i.

Испытания на износостойкость нитроцементированных образцов стали 30Х3МФ проводили на стандартной машине трения СМЦ-2 в условиях, приближенных к условиям работы автомобильных деталей. Испытание проводили по схеме «ролик-колодка» с подачей в зону трения моторной смазки MOBIL 5W-40, загрязненной абразивными частицами (мармаллитом) в количестве 50 г/л. Ролики (образцы) подвергали упрочняющей обработке по различным режимам. Колодки (контртела) изготавливали из

стали 30Х3МФ и подвергали нормализации (твердость колодок составляла HRC 32...34). Частота вращения ролика составляла 1000 мин^{-1} , давление на поверхность трения во всех случаях составляло 10 МПа. Подача смазки через капельницу – 15 кап./мин. В качестве эталона для определения относительной износостойкости использовали ролики из стали 30Х3МФ, закаленной по стандартному режиму (с 870°C в масле + отпуск при 600°C), имеющей твердость HRC 42...44. Износ определяли весовым методом с использованием лабораторных аналитических весов ВЛА-200М (с точностью 0,001 г) [8–10].

Результаты и их обсуждение

Нитроцементация стали 30Х3МФ обеспечила образование на ее поверхности диффузионных слоев глубиной от 0,3 до 1,2 мм (в зависимости от температуры и длительности), насыщенных большим количеством включений второй фазы (рис. 1).

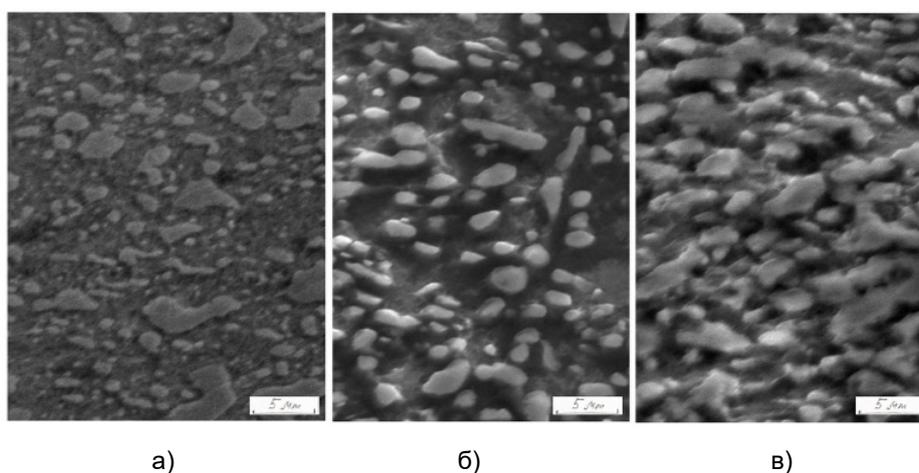


Рис. 1. Микроструктуры диффузионных слоев стали 30Х3МФ, нитроцементированных (6 часов) при различных температурах: а – 800°C ; б – 850°C ; в – 900°C

Fig. 1. Microstructures of diffusion layers of 30X3MF steel, nitro-cemented (6 hours) at different temperatures: a – 800°C , b – 850°C ; c – 900°C

Содержание таких включений на поверхности нитроцементованной стали, от чего зависит ее износостойкость, изменяется от 30% до 90% и определяется режимами нитроцементации (рис. 2). Во всех случаях включения второй фазы в диффузионных слоях нитроцементованной стали представляют собой карбонитриды, изоморфные с цементитом, типа $(Fe, Cr)_3(CN)$, микротвердость этих карбонитридных частиц составляет $H_{M20} = 8150...10500$ МПа.

Высокотвердые карбонитридные включения в поверхностных слоях нитроцементованной стали, содержащиеся в них в больших количествах, определяют высокоинтегральную твердость поверхности. Эта твердость достигает

HRC 62...66 при твердости сердцевины HRC 42...46. Микротвердость нитроцементованных слоев плавно снижается от поверхности к сердцевине по мере уменьшения содержания карбонитридной в структуре (рис. 3).

Изменение содержания карбонитридов в диффузионных слоях, от максимума на поверхности до минимума на внутренней границе диффузионного слоя, благоприятно сказывается на распределении внутренних напряжений на поверхности нитроцементованной стали. На поверхности возникают напряжения сжатия, плавно переходящие в напряжения растяжения, в сердцевине, что благоприятно сказывается на повышении усталостной прочности нитроцементованных изделий [11–15].

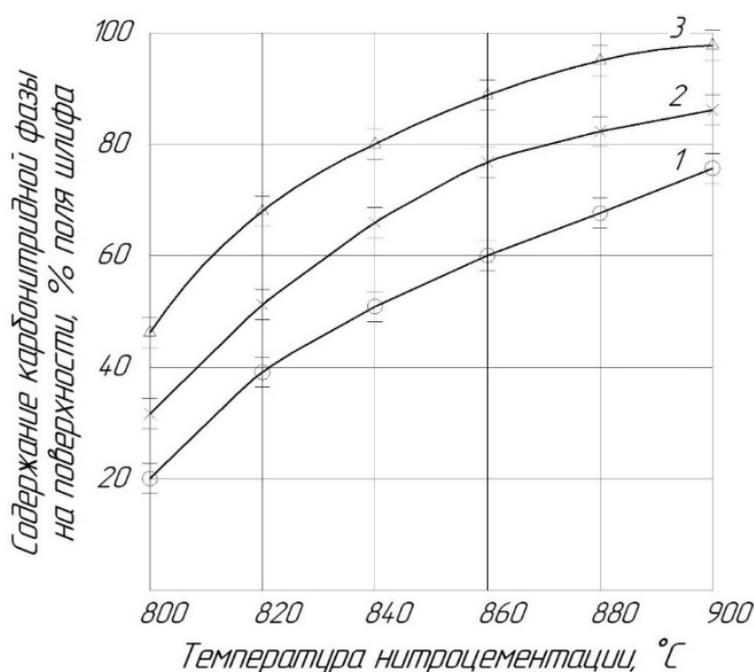
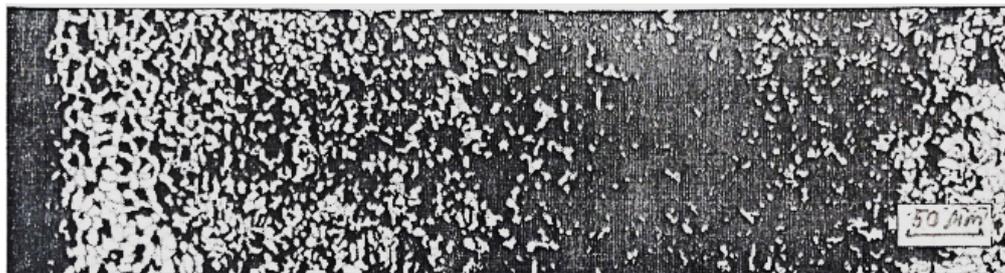
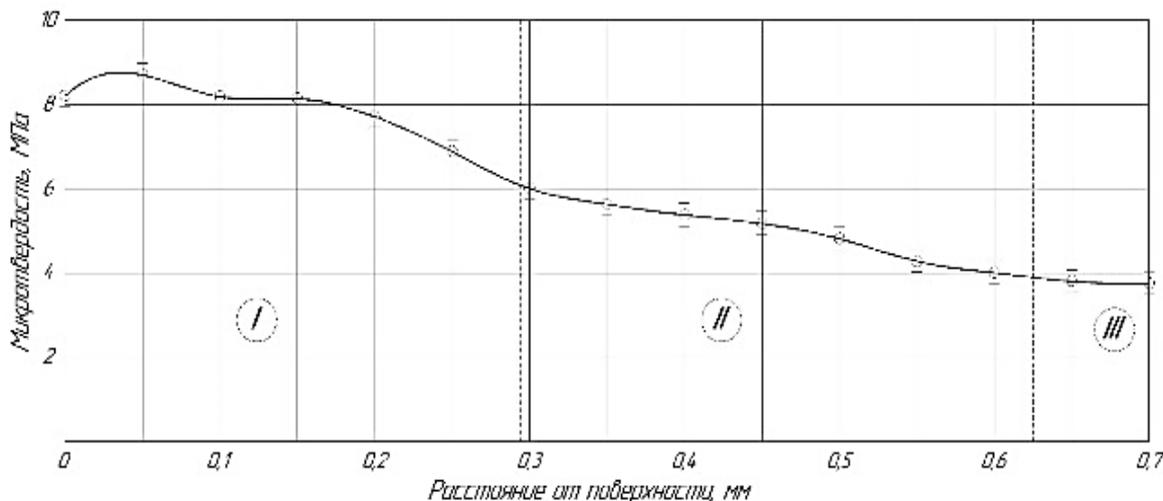


Рис. 2. Зависимости содержания карбонитридной фазы на поверхности диффузионных слоев стали 30X3МФ от температуры нитроцементации при различных выдержках: 1 – 3 ч; 2 – 5 ч; 3 – 8 ч

Fig. 2. The dependence of the carbonitride phase content on the surface of the diffusion layers of 30X3MF steel on the nitrocement temperature at various exposures: 1 – 3 h; 2 – 5 h; 3 – 8 h



а)



б)

Рис. 3. Микроструктура нитроцементованного (850°C, 3 часа) слоя на стали 30Х3МФ (а) и распределение микротвердости по сечению нитроцементованного слоя (б): I – карбонитридная зона; II – зона азотисто-углеродистого твердого раствора; III – сердцевина

Fig. 3. Microstructure of nitro-cemented (850°C, 3 hours) layer on 30X3MF steel (a) and the microhardness distribution over the cross section of the nitro-cemented layer (b): I – carbonitride zone; II – zone of nitrogenous-carbonaceous solid solution; III – core

Нитроцементация стали 30Х3МФ значительно повышает ее износостойкость (рис. 4). При этом износостойкость нитроцементованной стали определяется, главным образом, содержанием карбонитридной фазы в диффузионных слоях. В свою очередь, содержание карбонитридов, а следовательно, и износостойкость зависит от температуры нитроцементации.

Износостойкость нитроцементованной стали 30Х3МФ в условиях изнашивания автомобильных деталей значи-

тельно превышает износостойкость этой стали после стандартной термообработки, принятой для улучшаемой стали (закалка с 870°C в масле + отпуск при 600°C). Наши эксперименты показывают, что нитроцементация при всех исследованных режимах повышает износостойкость стали 30×3МФ в 4–6 раз. При этом механические свойства сердцевины нитроцементованной стали остаются сопоставимыми со свойствами закаленной стали [16–20].

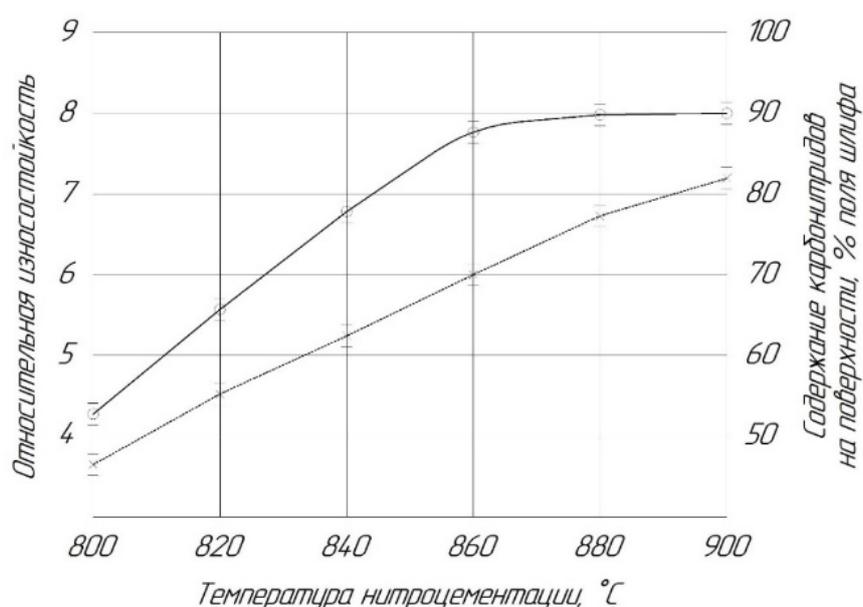


Рис. 4. Зависимости относительной износостойкости (1) и содержания карбонитридных включений в структуре поверхностных слоев (2) от температуры нитроцементации (длительность 5 ч)

Fig. 4. Dependences of the relative wear resistance (1) and the content of carbonitride inclusions in the structure of the surface layers (2) on the temperature of nitrocementation (duration 5 hours)

Надо отметить, что зависимость износостойкости стали 30Х3МФ от температуры нитроцементации имеет достаточно сложный характер. Эксперименты показывают, что при повышении температуры нитроцементации от 800°C до 860°C износостойкость повышается до некоторого максимального значения. Подъем температуры нитроцементации выше 860°C не приводит к повышению износостойкости. При этом количество карбонитридной фазы в поверхностных слоях при повышении температуры нитроцементации стали увеличивается практически линейно до 85% при температуре 900°C. Максимум же износостойкости достигается при сдерживании карбонитридов в структуре нитроцементо-

ванных слоев около 70%. При таком количестве твердых включений на поверхности стали, по-видимому, прекращается абразивное действие на нее кварцевых абразивных частиц, присутствующих в смазке.

В диффузионных слоях нитроцементованной стали 30Х3МФ мелкодисперсные частицы карбонитридов, даже при большом их содержании в структуре, изолированы друг от друга участками металлической матрицы, что обеспечивает нитроцементованным слоям некоторую вязкость [6]. Это обстоятельство очень важно для обеспечения длительной работоспособности деталей автомобилей, испытывающих динамические нагрузки.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что нитроцементация улучшаемой хромомолибденованадиевой стали 30ХЗМФ может быть весьма эффективным. Для упрочнения этой стали наиболее подходящей является температура нитроцементации ~860°C, при которой обеспечивается высокая износостойкость и имеется возможность совместить нитроцементацию с закалкой (без повторного нагрева).

Такая возможность обуславливается наличием в составе стали таких элементов, как молибден и ванадий, препятствующих росту зерна при длительном нагреве в процессе нитроцементации.

Предлагаемый метод нитроцементации, по нашему мнению, будет весьма эффективным для повышения долговечности деталей из улучшаемой стали 30ХЗМФ и ей подобным, работающих при повышенных силовых нагрузках в сочетании с абразивным изнашиванием.

Список литературы

1. Колмыков В. И., Чернявский Д. А., Колмыков Д. В. Исследование насыщающей способности пасты на основе железосинеродистого калия // *Материалы и упрочняющие технологии – 2006: сборник материалов XIII Российской научно-технической конференции с международным участием / редкол.: В. Н. Гадалов [и др.]; Курск. гос. техн. ун-т. Курск, 2006. Ч. 1. С. 146–154.*
2. Разработка и исследование высокоактивной насыщающей среды для нитроцементации при низких и высоких температурах / В. И. Колмыков, Н. Д. Тутов, А. А. Никулин, Д. В. Колмыков // *Материалы и упрочняющие технологии – 2008: сборник материалов XV Российской научно-технической конференции с международным участием / редкол.: В. Н. Гадалов [и др.]; Курск. гос. техн. ун-т. Курск, 2008. С. 145–147.*
3. Арзамасов В. Б., Волчков А. Н., Головин В. А. *Материаловедение и технология конструкционных материалов.* М.: Академия, 2011. 448 с.
4. Патент 2501884 Рос. Федерация, МПК C23C 8/76. Способ нитроцементации деталей из штамповых сталей / Н. А. Костин, В. И. Колмыков, Е. В. Труслова, Д. В. Колмыков. № 2011149311/02; заявл. 02.12.2011; опубл. 20.12.2013, Бюл. № 35.
5. Колмыков В. И., Росляков И. Н. Термодинамические условия образования поверхностных слоев при науглероживании хромомарганцевых сталей // *Упрочняющие технологии и покрытия.* 2009. № 4. С. 3–5.
6. Гурланд Дж. Разрушение композитов с дисперсными частицами в металлической матрице // *Разрушение и усталость / под ред. Л. Браутмана.* М.: Мир, 1978. С. 58–105.
7. Чернявский Д. А. Повышение эксплуатационных характеристик железных электролитических покрытий нитроцементацией: дис. ... канд. техн. наук. Курск, 2007. 160 с.
8. Грашков С. А., Колмыков В. И. Повышение износостойкости стали ХВГ для деталей топливной аппаратуры дизелей методом нитроцементации // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии.* 2020. Т. 10, № 1. С. 43–56.

9. Карбидообразование в марганцовистых сталях при цементации / С. В. Пикалов, В. И. Колмыков, В. Г. Сальников, А. А. Кириченко // Заготовительные производства в машиностроении. 2010. № 7. С. 37–40.

10. Никулин А. А. Упрочнение высокохромистых сталей и покрытий химико-термической обработкой для повышения стойкости в условиях коррозионно-механического изнашивания: дис. ... канд. техн. наук. Курск, 2009. 149 с.

11. Прженосил Б. Нитроцементация. М.: Машиностроение, 1969. 212 с.

12. Колмыков В. И., Зиборова Т. Н., Жосанов А. А. Повышение предела выносливости стали 42ХМФА для коленчатых валов автомобильных двигателей низкотемпературной цементацией // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2013. № 3. С. 12–15.

13. Применение нитроцементации для упрочнения деталей машин / В. В. Серебровский, В. И. Серебровский, Т. В. Алябьева, С. А. Богомолов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Управление, вычислительная техника, информатика. Медицинское приборостроение. 2012. № 2, ч. 2. С. 10–12.

14. Vertakova Yu., Plotnikov V. Innovative and industrial development: specifics of interrelation // Економічний часопис-XXI. 2016. Vol. 156, No. 1-2. P. 37–40.

15. Финишное плазменное упрочнение и восстановление деталей топливной аппаратуры / С. Н. Шарифуллин, П. А. Тополянский, С. А. Ермаков, А. П. Тополянский // Металлообработка. 2018. № 4. С. 28–39.

16. Прогнозирование абразивной износостойкости двухфазных структур в металлических композитах / В. И. Колмыков, В. В. Горожанкин, В. В. Бедин, Д. Н. Романенко // Заготовительные производства в машиностроении. 2013. № 5. С. 40–42.

17. Условия образования карбидосодержащих износостойких слоев при цементации сталей / В. И. Колмыков, Д. В. Колмыков, С. В. Воробьев, С. В. Пикалов // Материалы и упрочняющие технологии-2009: сборник материалов XVI Российской научно-технической конференции с международным участием / Курск. гос. техн. ун-т. Курск, 2009. С. 33–40.

18. Серебровский В. Повышение износостойкости стальных деталей низкотемпературной нитроцементацией // Международный сельскохозяйственный журнал. 2008. № 2. С. 62а–64.

19. Бедин В. В., Колмыков В. И. Об эффективности химико-термической обработки деталей машин, восстановленных наплавкой в среде защитных газов // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2011. № 6. С. 77–79.

20. Колмыков В. И., Горожанкин В. В., Романенко Д. Н. Прогнозирование абразивной износостойкости двухфазных структур в металлических композитах // Заготовительные производства в машиностроении. 2013. № 5. С. 40–42.

References

1. Kolmykov V. I., Cherniavsky D. A., Kolmykov D. V. [Investigation of the saturating capacity of the paste based on relatoserotics potassium]. *Materialy i uprochnyayushchie tekhnologii – 2006. Sbornik materialov XIII Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoj konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials and hardening technology – 2006: collection of materials]; ed. by V. N. Gadalov. Kursk, Kursk St. Tech. Univ. Publ., 2006, pp. 146–154. (In Russ.)
2. Kolmykov V. I., Tutov N. D., Nikulin A. A., Kolmykov D. V. [Development and investigation of a highly saturated environment for nitrocarburizing at low and high temperatures]. *Materialy i uprochnyayushchie tekhnologii – 2008. Sbornik materialov XV Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoj konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials and hardening technologies – 2008. Collection of materials of the XV Russian Scientific and Technical Conference with international participation]; ed. by V. N. Gadalov. Kursk, Kursk St. Tech. Univ. Publ., 2008, pp. 145–147. (In Russ.)
3. Arzamasov V. B., Volchkov A. N., Golovin V. A. *Materialovedenie i tekhnologiya konstrukcionnykh materialov* [Materials science and technology of structural materials]. Moscow, Academy Publ., 2011. 448 p.
4. Kostin N. A., Kolmykov V. I., Trusova E. V., Kolmykov D. V. *Sposob nitrotsementatsii detalei iz shtampovykh stali* [Method of nitrocementation of stamped steel parts]. Patent RF, no. 2501884, 2013.
5. Kolmykov V. I., Roslyakov I. N. *Termodinamicheskie usloviya obrazovaniya poverkhnostnykh sloev pri nauglerozhivanii khromomargantsevykh stali* [Thermodynamic conditions of formation of surface layers during carburization of chromium-manganese steels]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2009, no. 4, pp. 3–5.
6. Gurland J. *Razrushenie kompozitov s dispersnymi chastitsami v metallicheskoj matritse* [Destruction of composites with dispersed particles in a metal matrix]. *Razrushenie i ustalost' [Destruction and fatigue]*; ed. by L. Brautman. Moscow, Mir Publ., 1978, pp. 58–105.
7. Chernyavsky D. A. *Povyshenie ekspluatatsionnykh kharakteristik zheleznykh elektroliticheskikh pokrytii nitrotsementatsiei*. Diss. kand. tekhn. nauk [Improving the performance characteristics of iron electrolytic coatings by nitrocementation. Cand. eng. sci. diss.]. Kursk, 2007. 160 p.
8. Grashkov S. A., Kolmykov V. I. *Povyshenie iznosostoikosti stali KhVG dlya detalei toplivnoi apparatury dizelei metodom nitrotsementatsii* [Increasing the wear resistance of HVG steel for diesel fuel equipment parts by nitrocementation method]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 43–56.
9. Pikalov S. V., Kolmykov V. I., Salnikov V. G., Kirichenko A. A. *Karbidoobrazovanie v margantsovykh stalyakh pri tsementatsii* [Carbide formation in manganese steels during

cementation]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii* [Procurement production in mechanical engineering], 2010, no. 7, pp. 37–40.

10. Nikulin A. A. Uprochnenie vysokokhromistyykh staley i pokrytii khimiko-termicheskoi obrabotkoi dlya povysheniya stoikosti v usloviyakh korrozionno-mekhanicheskogo iznashivaniya. Diss. kand. tekhn. nauk [Hardening of high-chromium steels and coatings by chemical-thermal treatment to increase resistance under conditions of corrosion-mechanical wear. Cand. eng. sci. diss.]. Kursk, 2009. 149 p.

11. Przhenosil B. Nitrotsementatsiya [Nitrocementation]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1969. 212 p.

12. Kolmykov V. I., Ziborova T. N., Zhosanov A. A. Povysenie predela vynoslivosti stali 42KhMFA dlya kolenchatykh valov avtomobil'nykh dvigatelei nizkotemperaturnoi tsementatsiei [Increasing the endurance limit of 42KHMFA steel for crankshafts of automobile engines by low-temperature cementation]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2013, no. 3, pp. 12–15.

13. Serebrovsky V. V., Serebrovsky V. I., Alyabyeva T. V., Bogomolov S. A. Primenenie nitrotsementatsii dlya uprochneniya detalei mashin [Application of nitrocementation for hardening of machine parts]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Upravlenie, vychislitel'naya tekhnika, informatika. Meditsinskoe priborostroenie. Proceedings of the Southwest State University = Series: Management, Computer engineering, Computer science. Medical instrumentation*, 2012, no 2, pt. 2, pp. 10–12.

14. Vertakova Yu., Plotnikov V. Innovative and industrial development: specifics of interrelation. *Ekonomichny chasopis-XXI*, 2016, vol. 156, no. 1-2, pp. 37–40.

15. Sharifullin S. N., Topolyansky P. A., Ermakov S. A., Topolyansky A. P. Finishnoe plazmennoe uprochnenie i vosstanovlenie detalei toplivnoi apparatury [Finishing plasma hardening and restoration of fuel equipment parts]. *Metalloobrabotka = Metalworking*, 2018, no. 4, pp. 28–39.

16. Kolmykov V. I., Gorozhankin V. V., Bedin V. V., Romanenko D. N. Prognozirovaniye abraziivnoi iznosostoikosti dvukhfaznykh struktur v metallicheskiykh kompozitakh [Prediction of abrasive wear resistance of two-phase structures in metal composites]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Procurement production in mechanical engineering*, 2013, no. 5, pp. 40–42.

17. Kolmykov V. I., Kolmykov D. V., Vorobyov S. V., Pikalov S. V. [Conditions of formation of carbide-containing wear-resistant layers during cementation of steels]. *Materialy i uprochnyayushchie tekhnologii-2009. Sbornik materialov XVI Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials and hardening technologies-2009. Collection of materials of the XVI Russian Scientific and Technical Conference with international participation]; ed. by V. N. Gadalov. Kursk, Kursk. St. Techn. Univ. Publ., 2009, pp. 33–40. (In Russ.)

18. Serebrovsky V. Povysenie iznosostoikosti stal'nykh detalei nizkotemperaturnoi nitrotsementatsiei [Increasing the wear resistance of steel parts by low-temperature nitrocementation]. *Mezhdunarodnyi sel'skokhozyaistvennyi zhurnal = International Agricultural Journal*, 2008, no. 2, pp. 62a–64.

19. Bedin V. V., Kolmykov V. I. Ob effektivnosti khimiko-termicheskoi obrabotki detalei mashin, vosstanovlennykh naplavkoi v srede zashchitnykh gazov [The effectiveness of chemical-thermal processing machinery parts, restored welding in shielding gases]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk state agricultural Academy*, 2011, no. 6, pp. 77–79.

20. Kolmykov V. I., Gorozhankin V. V., Romanenko D. N. Prognozirovaniye abraziivnoi iznosostoikosti dvukhfaznykh struktur v metallicheskiikh kompozitakh [Prediction of abrasive wear resistance of two-phase structures in metal composites]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Blank production in mechanical engineering*, 2013, no. 5, pp. 40–42.

Информация об авторах / Information about the Authors

Колмыков Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Valery I. Kolmykov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Костин Роман Юрьевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kostin004@gmail.com, ORCID: 0000-0002-0271-9073

Roman Y. Kostin, Post-Graduate Student of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kostin004@gmail.com, ORCID: 0000-0002-0271-9073

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

Yunis S. Vorobyev, Undergraduate of the Department of Materials Technology and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: korolev37-31-72@mail.ru

Колмыков Денис Валерьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин и безопасности жизнедеятельности, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5494-534X

Denis V. Kolmykov, Can. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of General Technical Disciplines and Life Safety, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5494-534X

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-54-69>



Математическое моделирование технологических параметров процесса получения антифрикционных сплавов на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы

Е. В. Агеева¹✉, А. С. Переверзев¹, 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: ageev_ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Оптимизация технологических параметров процесса изготовления антифрикционных сплавов на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы.

Методы. Для получения экспериментальной шихты применялась установка для измельчения металлических отходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы, в качестве металлоотходов применялся лом свинцовой бронзы марки БрС30 в виде стружки (ГОСТ 493-79), рабочей средой диспергирования выступала вода дистиллированная ГОСТ 6709-72 (кислородсодержащая среда) и керосин осветительный ГОСТ 11128-65 (углеродсодержащая среда).

Исследование микротвердости заготовок антифрикционных сплавов проводилось на цифровом микротвердомере DM-8.

Оптимизацию технологических параметров процесса изготовления антифрикционных сплавов проводили по средней микротвердости полученных образцов постановкой полного факторного эксперимента типа 2³.

Результаты. В ходе проведения расчетов были рассчитаны оптимумы (максимальные значения выходного параметра \hat{y}), составившие: для заготовок из шихты, полученной в воде, 67,7 HV при давлении прессования 1500 МПа, температуре спекания 830°C и времени выдержки 2 ч; для заготовок из шихты, полученной в керосине, 52,8 HV при давлении прессования 1600 МПа, температуре спекания 850°C и времени выдержки 2 ч.

Заключение. Исходя из представленных результатов исследований и расчетов, можно сделать вывод о том, что микротвердость заготовок антифрикционных сплавов на основе шихты, полученной в воде, превышает на 15% микротвердость заготовок антифрикционных сплавов на основе шихты, полученной в керосине. Наличие в составе шихты, полученной в керосине, свободного углерода препятствует получению плотных прессовок и, как следствие, приводит к повышению конечной пористости заготовки и снижению её твердости.

Ключевые слова: свинцовая бронза; электроэрозионное диспергирование; полный факторный эксперимент; антифрикционный сплав; оптимизация.

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

©Агеева Е. В., Переверзев А. С., Макаренко П. А., Манаенков М. Г., Степанов М. Ю., Ефимов А. Е., 2022

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2022; 12(1): 54–69

Для цитирования: Математическое моделирование технологических параметров процесса получения антифрикционных сплавов на основе шихты электроэрозионной свинцовой бронзы / Е. В. Агеева, А. С. Переверзев, П. А. Макаренко, М. Г. Манаенков, М. Ю. Степанов, А. Е. Ефимов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 54–69. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-54-69>

Поступила в редакцию 22.01.2022

Подписана в печать 28.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Mathematical Modeling of Technological Parameters of the Process of Obtaining Antifriction Alloys Based on the Charge of Electroerosive Lead Bronze

Ekaterina V. Ageeva¹✉, Anton S. Pereverzev¹, 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

The purpose. Optimization of technological parameters of the manufacturing process of antifriction alloys based on EDM lead bronze charge.

Methods. To obtain an experimental charge, an installation for grinding metal waste into metal particles suitable for industrial use was used, lead bronze grade BrS30 in the form of shavings (GOST 493-79) was used as the metal waste, distilled water was the working medium for dispersion. 6709-72 (oxygen-containing) and lighting kerosene GOST 11128-65 (carbon-containing)

The study of microhardness of workpieces of antifriction alloys was carried out on a digital microhardness tester DM-8.

Optimization of the technological parameters of the process of manufacturing antifriction alloys was carried out according to the average microhardness of the obtained samples by setting up a complete factorial experiment of type 2^3 .

Results. In the course of the calculations, the optima (maximum values of the output parameter y) were calculated, amounting to: for workpieces from a charge obtained in water 67.7 HV at a pressing pressure of 1500 MPa, a sintering temperature of 830°C, and a holding time of 2 h; for workpieces from a charge obtained in kerosene 52.8 HV at a pressing pressure of 1600 MPa, a sintering temperature of 850°C and a holding time of 2 hours.

Conclusion. Based on the presented results of research and calculations, it can be concluded that the microhardness of antifriction alloy blanks based on charge obtained in water exceeds by 15% the microhardness of antifriction alloy blanks based on charge obtained in kerosene. The presence of free carbon in the composition of the charge obtained in kerosene prevents the production of dense compacts and, as a result, leads to an increase in the final porosity of the workpiece and a decrease in its hardness.

Keywords: lead bronze; electroerosive dispersion; full factorial experiment; antifriction alloy; optimization.

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

For citation: Ageeva E. V., Pereverzev A.S., Makarenko P. A., Manaenkov M. G., Stepanov M. Yu., Yefimov A. E. Mathematical Modeling of Technological Parameters of the Process of Obtaining Antifriction Alloys Based on the Charge of Electroerosive Lead Bronze. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 54–69. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-54-69>

Received 22.01.2022

Accepted 28.02.2021

Published 30.03.2021

Введение

Сплавы на медной основе нашли широкое распространение в машиностроении благодаря хорошим антифрикционным свойствам. Так бронза марки БрС30, имеющая в своем составе 27–31% свинца, обладает довольно 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 [1–3].

Технология получения готовых изделий на основе свинцовой бронзы отличается многооперационностью, высокими затратами энергии, что повышает их конечную стоимость. При этом физико-механические свойства свинцовой бронзы не высоки, что сужает область её практического применения (биметаллические подшипники скольжения).

В этой связи наиболее перспективным является использование прогрессивных технологических процессов получения сплавов с заданными свойствами.

Одной из наиболее технологичных является технология изготовления сплавов из шихты, полученной методом электроэрозионного диспергирования [4–13].

Результаты предварительных исследований показали влияние режимов прессования и спекания полученной шихты на свойства заготовок антифрикционных сплавов [14–17], поэтому оптимизацию процесса прессования и сплавления шихты электроэрозионной свинцовой бронзы проводили по микротвердости заготовок антифрикционных сплавов путем проведения полного факторного эксперимента, где в качестве факторов были выбраны следующие параметры: температура сплавления, давление прессования, время сплавления.

Целью настоящей работы являлась оптимизация технологических параметров процесса изготовления антифрикционных сплавов 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 [18], 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) и керосин осветительный ГОСТ 11128-65

(углеродсодержащая среда). Исследование микротвердости заготовок антифрикционных сплавов проводилось на цифровом микротвердомере DM-8 согласно методике, представленной на блок-схеме (рис. 3).



Рис. 1. Внешний вид оборудования для переработки металлоотходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы [18]

Fig. 1. Appearance of the plant for the production of nanodisperse powders from conductive materials [18]



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

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



Рис. 3. Методика измерения микротвердости

Fig. 3. Method for measuring microhardness

Оптимизацию процесса прессования и сплавления шихты электроэрозионной свинцовой бронзы проводили по микротвердости заготовок антифрикционных сплавов путем проведения полного факторного эксперимента типа 2^3 согласно этапам, представленным на блок-схемах (рис. 4 и 5). Целью оптимизации является

определение комбинации уровней факторов, при которой возможно достижение максимальных (минимальных) значений параметров оптимизации.

Для этого используют метод крутого восхождения Бокса и Уилсона [19]. Блок-схема методики расчета крутого восхождения представлена на рисунке 6.



Рис. 4. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента (1 этап)

Fig. 4. Flowchart for setting up a complete factorial experiment (Stage 1)

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

2. Определяем дисперсию параллельных опытов:

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

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

4. Осуществляем проверку дисперсий с использованием критерия Кохрена:

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

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

5. Вычисляем дисперсию воспроизводимости для всех экспериментов

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

6. Вычисляем ошибку всего эксперимента

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

7. Рассчитываем коэффициенты уравнения

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

8. Составление уравнения регрессии

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



9. Проверяем статистическую значимость коэффициентов.

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

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

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

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

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

10. Проверяем уравнение на адекватность

Находят значения F - критерия Фишера (дисперсное отношение):

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

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

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

Рис. 5. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента (2 этап)

Fig. 5. Flowchart for setting up a complete factorial experiment (Stage 2)

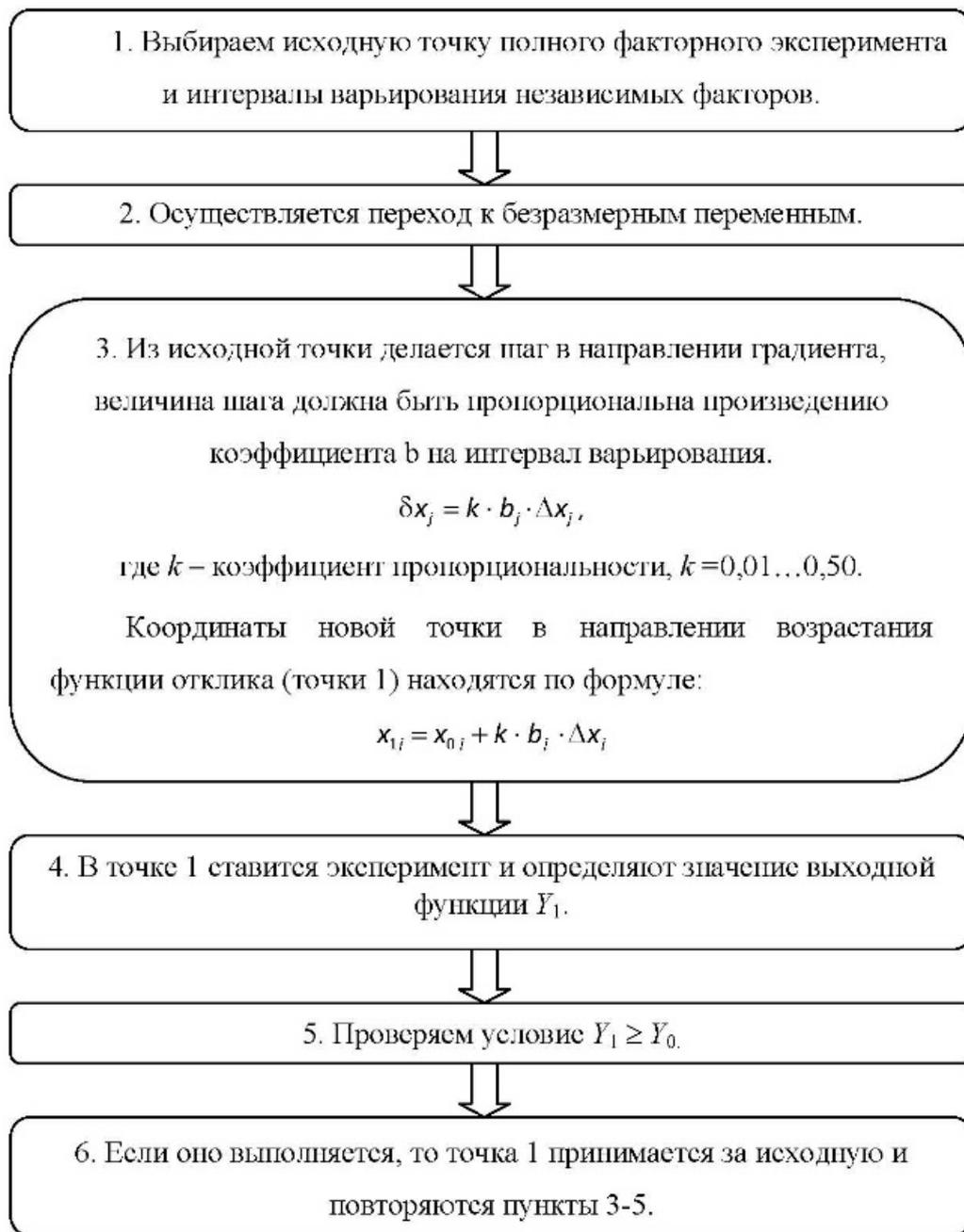


Рис. 6. Блок-схема расчета крутого восхождения

Fig. 6. Block diagram for calculating steep ascent

Результаты и их обсуждение

Основными технологическими параметрами процесса получения заготовок антифрикционных сплавов являлись давление прессования, температура спекания и время выдержки. Варьирование этих параметров оказывает влияние на

свойства заготовок: пористость, твердость. Наиболее технологически просто определяется микротвердость полученных заготовок, поэтому она была выбрана в качестве параметра оптимизации.

Значения выбранных уровней варьируемых факторов даны в таблице 1.

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования**Table 1.** Variation levels and intervals

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодировое	T, °C		P, МПа		t, ч	
		X ₁		X ₂		X ₃	
		вода	керосин	вода	керосин	вода	керосин
Основной уровень	0	780	775	1250	1300	1,25	1,25
Интервал варьирования	Δx_i	50	75	250	300	0,75	0,75
Верхний уровень	+1	830	850	1500	1600	2,0	2,0
Нижний уровень	-1	730	700	1000	1000	0,5	0,5

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента**Table 2.** Experiment planning matrix

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y ₁	y ₂	y ₃	\bar{y}_i	S ² _{воспр_i}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	36,5	37,8	36,9	37,1	0,49
									27,2	27,4	28,1	27,6	0,23
2	+	+	-	-	-	-	+	+	53,2	54,2	53,6	53,7	0,22
									46,4	47,2	47,4	47,0	0,26
3	+	-	+	-	-	+	-	+	38,1	38,2	39,1	38,5	0,28
									35,1	35,6	36,2	35,6	0,33
4	+	+	+	-	+	-	-	-	60,1	61,1	62,0	61,1	0,94
									52,3	52,6	51,4	52,1	0,39
5	+	-	-	+	+	-	-	+	40,6	40,9	41,1	40,9	0,07
									41,7	41,8	42,1	41,7	0,09
6	+	+	-	+	-	+	-	-	63,2	63,6	62,9	63,2	0,25
									50,1	50,6	51,8	50,8	0,77
7	+	-	+	+	-	-	+	-	47,2	47,9	49,1	48,1	0,89
									42,1	40,9	41,4	41,5	0,37
8	+	+	+	+	+	+	+	+	66,7	66,2	65,7	66,2	0,24
									55,6	54,8	55,2	55,2	0,16

Согласно проведенным расчетам были получены уравнения регрессии для математического описания процесса прессования и сплавления шихты, полученной в воде дистиллированной и керосине осветительном соответственно:

$$\hat{y} = 51,12 + 9,95X_1 + 2,43X_2 + 3,58X_3 + 0,28X_1X_2 + 0,22X_1X_3 + 0,1X_2X_3 - 1,34X_1X_2X_3;$$

$$\hat{y} = 43,9 + 5,12X_1 + 2,16X_2 + 3,36X_3 + 0,21X_1X_2 - 1,63X_1X_3 - 1,11X_2X_3 + 0,94X_1X_2X_3.$$

В результате проверки статистической значимости коэффициентов все коэффициенты уравнения, моделирующего полный факторный эксперимент сплавления шихты, полученной в дистиллированной воде, кроме b_{12} , оказались статистически значимыми. Все коэффициенты уравнения, моделирующего полный факторный эксперимент сплавления шихты, полученной в керосине осветительном, кроме b_{13} и b_{23} , оказались статистически значимыми. После исключения статистически незначимых коэффициентов уравнения регрессии принимают вид (вода и керосин соответственно):

$$\hat{y} = 51,12 + 9,95X_1 + 2,43X_2 + 3,58X_3 + 0,22X_1X_3 + 0,1X_2X_3 - 1,34X_1X_2X_3;$$

$$\hat{y} = 43,9 + 5,12X_1 + 2,16X_2 + 3,36X_3 + 0,21X_1X_2 + 0,94X_1X_2X_3.$$

Проверку уравнений на адекватность проводили с использованием критерия Фишера. В результате расчета установлено, что оба уравнения регрессии адекватны.

Полученные уравнения были использованы для расчета крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение начинали из нулевых точек (основных уровней) (табл. 3, 4).

Согласно проведенной серии опытов определены предельные значения параметра оптимизации \hat{y} (микротвердости), которые составили: для заготовок бронзовых сплавов из шихты, полученной в воде, 67,7 HV при 1500 МПа, температуре 830°C и времени выдержки 2 ч; для заготовок бронзовых сплавов из шихты, полученной в керосине, 52,8 HV при 1600 МПа, температуре 850°C и времени выдержки 2 ч.

Таблица 3. Расчет крутого восхождения (вода дистиллированная)

Table 3. Calculation of steep ascent (distilled water)

Наименование	X_1 (T, °C)	X_2 (P, МПа)	X_3 (t, ч)	\hat{y} , HV
Основной уровень	780	1250	1,25	–
Коэффициент b_i	9,95	2,43	3,58	–
Интервал варьирования ξ_i	50	250	0,75	–
$b_i \cdot \xi_i$	497,5	607,5	2,68	–
Шаг Δ_i	24,9	30,3	0,13	–
Округленный шаг	25	30	0,15	–
Опыт 1	805	1280	1,40	56,9
Опыт 2	830	1310	1,55	62,8
Опыт 3	830	1340	1,70	63,8
Опыт 4	830	1370	1,85	64,7
Опыт 5	830	1400	2,0	65,8
Опыт 6	830	1430	2,0	66,8
Опыт 9 (max)	830	1500	2,0	67,7

Таблица 4. Расчет крутого восхождения (керосин осветительный)**Table 4.** Calculation of steep ascent (lighting kerosene)

Наименование	$X_1 (T, ^\circ\text{C})$	$X_2 (P, \text{МПа})$	$X_3 (t, \text{ч})$	\hat{y}, HV
Основной уровень	775	1300	1,25	–
Коэффициент b_i	5,12	2,16	3,36	–
Интервал варьирования ξ_i	75	300	0,75	–
$b_i \cdot \xi_i$	256	540	2,52	–
Шаг Δ_i	12,8	27	0,13	–
Округленный шаг	13	27	0,15	–
Опыт 1	788	1327	1,40	45,8
Опыт 2	801	1354	1,55	47,7
Опыт 3	814	1381	1,70	49,4
Опыт 4	827	1408	1,85	50,9
Опыт 5	840	1435	2,0	51,4
Опыт 6	850	1462	2,0	52,0
Опыт 12 (max)	850	1600	2,0	52,8

Выводы

Проведенные исследования позволили определить оптимальные технологические параметры процесса изготовления антифрикционных сплавов на основе электроэрозионной шихты свинцовой бронзы.

Исходя из представленных результатов исследований и расчетов можно сделать вывод о том, что микротвер-

дость заготовок антифрикционных сплавов на основе шихты, полученной в воде, превышает на 15% микротвердость заготовок антифрикционных сплавов на основе шихты, полученной в керосине. Наличие в составе шихты, полученной в керосине, свободного углерода препятствует получению плотных прессовок и, как следствие, приводит к повышению конечной пористости заготовки и снижению её твердости.

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. Повышение качественных показателей и электроэрозионного диспергирования металлов с учетом взаимного влияния характеристик источника питания и технологи-

ческого аппарата / А. К. Шидловский [и др.] // Совершенствование электрооборудования и средств автоматизации технологических процессов промышленных предприятий. Комсомольск-на-Амуре: КнАПИ, 1986. С. 98–99.

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

6. Милях А. Н., Муратов В. А., Щерба А. А. Особенности управления режимами источников питания установок электроэрозионного диспергирования металлов // Проблемы преобразовательной техники. 1983. Ч. 5. С. 201–204.

7. Милях А. Н., Щерба А. А., Муратов В. А. Стабилизация режимов объемного параметров электроэрозионного диспергирования металлов // Состояние и перспективы развития электротехнологии. 1985. Ч. 2. С. 161–162.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. Ageeva E. V., Noryakova M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // Russian Engineering Research. 2014. Vol. 34, no. 11. Pp. 694–696.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. Триботехнические характеристики композиционных покрытий с матрицей из полигетероарилена ПМ-ДАДФЭ и наполнителями из наночастиц дихалькогенидов вольфрама при трении скольжения в среде жидкого смазочного материала / А. Д. Бреки, А. Л. Диденко, В. В. Кудрявцев, Е. С. Васильева, О. В. Толочко, А. Г. Колмаков, Ю. А. Фадин, Н. Е. Стариков, А. Е. Гвоздев, Н. Н. Сергеев, Е. В. Агеев, Д. А. Провоторов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 3 (66). С. 17–28.
16. Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин, Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5 (38), ч. 1. С. 138а–144.
17. Получение твердосплавных изделий холодным изостатическим прессованием электроэрозионных порошков и их исследование / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, П. И. Бурлак, Агеев Е. В. // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5(50). С. 116–125.
18. 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.
19. 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.
20. Спиридонов А. А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. М.: Машиностроение, 1981. 184 с.

Reference

1. Osintsev O. E., Fedorov V. N. Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki [Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands]. 2th. 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. 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.

5. 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.

6. Milyakh A. N., Muratov V. A., Shcherba A. A. Stabilizatsiya rezhimov ob"emnogo parametrov elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov [Features of control of modes of power sources of installations of electroerosive dispersion of metals]. *Problemy preobrazovatel'noi tekhniki = Problems of conversion technology*, 1983, pt. 5, pp. 201–204.

7. Milyakh A. N., Shcherba A. A., Muratov V. A. Stabilizatsiya rezhimov ob"emnogo parametrov elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov [Stabilization of modes of volumetric parameters of electroerosive dispersion of metals]. *Sostoyanie i perspektivy razvitiya elektrotekhnologii = State and prospects of development of electrotechnology*, 1985, pt. 2, pp. 161–162.

8. 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 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.

9. 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.

10. 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.

11. Ageeva E. V., Horyakova M., Ageev E. V. [Morphology of Copper Powder Produced by Electrosark Dispersion from Waste]. *Russian Engineering Research*, 2014, vol. 34, no. 11, pp. 694–696.

12. 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. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2017, vol. 7, no. 2 (23), pp. 6–15.

13. 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, soderzhashchego 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.

14. 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.

15. Breki A. D., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Vasilyeva E. S., Tolochko O. V., Kolmakov A. G., Fadin Yu. A., Starikov N. E., Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Ageev E. V., Provotorov D. A. Tribotekhnicheskie kharakteristiki kompozitsionnykh pokrytii s matritsei iz poligeteroarilena PM-DADFE i napolnitelyami iz nanochastits dikhal'kogenidov vol'frama pri trenii skol'zheniya v srede zhidkogo smazochnogo materiala [Tribotechnical characteristics of composite coatings with a matrix of polyheteroarylene PM-DADFE and fillers of tungsten dichalcogenide nanoparticles during sliding friction in a liquid lubricant medium]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 3 (66), pp. 17–28.

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

17. 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.

18. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'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.

19. Ageev E. V., Gadalog 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.

20. Spiridonov A. A. Planirovanie eksperimenta pri issledovanii tekhnologicheskikh protsessov [Experiment planning in the study of technological processes]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1981. 184 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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/10.21869/2223-1528-2022-12-1-70-82>



Гидратообразование при восстановлении деталей машин электроосажденными железными покрытиями

В. И. Серебровский¹, Е. С. Калущкий¹✉, В. В. Руденко¹

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 процесс образования труднорастворимых гидроокисей и основных солей в прикатодном слое при восстановлении деталей машин электроосажденными железными покрытиями.

Методы. Для определения рН гидратообразования электролитов железнения был принят метод потенциометрического титрования со стеклянным электродом. Изменение хода кривых титрования фиксировалось с помощью автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 прямым отсчетом значений рН с точностью $\pm 0,05$ единицы.

Изучение рН прикатодного слоя производилось с помощью микростеклянного электрода. Для исследований был принят электролит, содержащий 200 кг/м^3 сернокислого железа и $150\text{--}200 \text{ кг/м}^3$ хлоридного железа.

Результаты. Исследования показали, что при применении плотностей тока выше 30 А/дм^2 было отмечено снижение качества покрытий (появление большого количества трещин, местное отслаивание при ударе). Для получения осадков с удовлетворительными качествами необходимо применять плотности тока до 30 А/дм^2 . Повышение температуры электролита от 293 до 333 К приводит к падению рН прикатодного слоя с $5,9$ до $5,2$ единицы. Изменение рН в объеме раствора от $0,3$ до $1,8$ единицы приводит к росту рН в прикатодном слое.

Также следует отметить достаточно низкое качество покрытий (отслаивание при изгибах), полученных при рН электролита выше $1,4$ единицы. Следовательно, лучшим условием электролиза является применение кислотности электролита до $1,4$ единицы.

Заключение. Изучение рН прикатодного слоя сульфатно-хлоридного электролита в зависимости от различных добавок хлоридного железа и влияние условий электролиза (плотность тока, температура и рН электролита) на смещение рН прикатодного слоя показало, что увеличение концентрации хлоридного железа в растворе 200 кг/м^3 сернокислого снижает рН прикатодного слоя, повышение температуры также снижает рН католита сульфатно-хлоридного раствора, а повышение плотности тока и рН в объеме раствора увеличивают рН прикатодного слоя.

Ключевые слова: детали машин; изнашивание; восстановление; упрочнение; электроосажденное железо; гальванические покрытия.

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

© Серебровский В. И., Калущкий Е. С., Руденко В. В., 2022

Для цитирования: Серебровский В.И., Калуцкий Е.С., Руденко В.В. Гидратообразование при восстановлении деталей машин электроосажденными железными покрытиями // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 70–82. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-70-82>.

Поступила в редакцию 20.01.2022

Подписана в печать 24.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Hydrate Formation in the Restoration of Machine Parts by Electrodeposited Iron Coatings

Vladimir I. Serebrovsky¹, Evgeny S. Kalutsky¹✉, Veronika V. Rudenko¹

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 process of formation of sparingly soluble hydroxides and basic salts in the cathode layer during the restoration of machine parts by electrodeposited iron coatings.

Methods. To determine the pH of the hydrate formation of ferrous electrolytes, the method of potentiometric titration with a glass electrode was adopted. The change in the course of the titration curves was recorded using an automatic high-precision potentiometric titrator ATP-02 by direct reading of pH values with an accuracy of ± 0.05 units.

The pH of the cathode layer was studied using a microglass electrode. For research, an electrolyte containing 200 kg/m³ of ferrous sulfate and 150–200 kg/m³ of ferric chloride was adopted.

Results. Studies have shown that when using current densities above 30 A/dm², a decrease in the quality of coatings was noted (the appearance of a large number of cracks, local flaking upon impact). To obtain precipitation with satisfactory qualities, it is necessary to apply current densities up to 30 A/dm². An increase in the electrolyte temperature from 293 to 333 K leads to a drop in the pH of the near-cathode layer from 5.9 to 5.2 units. A change in pH in the volume of the solution from 0.3 to 1.8 units leads to an increase in pH in the cathode layer.

Also noteworthy is the rather low quality of the coatings (peeling on bending) obtained at an electrolyte pH above 1.4 units. Therefore, the best condition for electrolysis is the use of an electrolyte acidity of up to 1.4 units.

Conclusion. The study of the pH of the cathode layer of the sulfate-chloride electrolyte depending on the various additions of iron chloride and the effect of electrolysis conditions (current density, temperature and pH of the electrolyte) on the pH shift of the cathode layer showed that an increase in the concentration of iron chloride in a solution of 200 kg/m³ of sulfate reduces the pH of the cathode layer, an increase in temperature also reduces the pH of the catholyte of the sulfate-chloride solution, and an increase in the current density and pH in the volume of the solution increase the pH of the cathode layer.

Keywords: machine parts; wear; restoration; hardening; electrodeposited iron; electroplating.

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., Rudenko V. V. Hydrate Formation in the Restoration of Machine Parts by Electrodeposited Iron Coatings. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 70–82. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-70-82>

Received 20.01.2022

Accepted 24.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

В условиях постоянно возрастающего выпуска автомобилей и интенсификации их использования увеличивается и количество изношенных деталей, отработавших один цикл эксплуатации. Эти детали в своем большинстве (до 80%) пригодны для восстановления и дальнейшей работы.

Восстановление изношенных деталей является эффективным методом, позволяющим успешно решать проблему с помощью запасных частей. При этом на восстановление деталей меньше расходуется металла, энергетических и трудовых ресурсов, чем при изготовлении новых [1; 2].

В настоящее время в производстве восстанавливается около 10–12% изношенных деталей. Однако статистические данные показывают, что на многих ремонтных заводах и в цехах до 70% деталей, отправленных в металлолом, могут быть восстановлены. Себестоимость большинства восстановленных деталей не превышает 10–30% себестоимости новых. Широкое применение при ремонте прогрессивных способов восстановления позволяет сэкономить в масштабах страны сотни тысяч тонн металлопроката и миллиарды рублей.

За последнее время все больший удельный вес в восстановительной технологии стали занимать электролитические покрытия твердого железа, которые отличаются от других способов восстановления высокими технико-экономическими показателями и недефицитностью применяемых материалов.

Несмотря на широкое применение гальванических покрытий в промышленности далеко не на всех предприятиях правильно налажен контроль технологии процесса покрытия и качества самого покрытия.

Выбор правильного технологического процесса нанесения гальванических покрытий сам по себе еще не гарантирует надлежащего качества работы. Для получения покрытий высокого качества необходимо систематически контролировать и корректировать весь технологический процесс осаждения металлов. Правильно налаженный контроль электролитов дает возможность своевременно исправлять недочеты в работе и избегать получения недоброкачественных покрытий.

В состав электролитов гальванических ванн входит ряд компонентов, от состояния которых зависит правильная работа ванн. Поэтому первой задачей контроля электролитов является систематическое наблюдение за их составом.

Рядом исследований [3–8] было установлено, что обеднение прикатодного слоя ионами вследствие неодинаковых скоростей выделения водорода на катоде и подвода их из общего объема электролита приводит к подщелачиванию катода. В зависимости от состава электролита, условий электролиза и, прежде всего, применяемой плотности тока подщелачивание прикатодного слоя может достигнуть значений pH начала образования труднорастворимых гидроксидов и основных солей. Участие же образующихся труднорастворимых со-

единений в катодном процессе оказывает существенное влияние на процесс электрокристаллизации металлов семейства железа, определяет структуру и физико-механические свойства получаемых осадков.

Таким образом, изучение закономерностей гидратообразования и pH в прикатодном пространстве может оказать большую помощь в рациональном выборе компонентов электролита и режимов электролиза.

Целью настоящей работы является исследование процесса гидратообразования в условиях электроосаждения железа из сульфатно-хлоридных растворов для рационального выбора компонентов электролита и режимов электролиза.

Материалы и методы

Для определения pH гидратообразования электролитов железнения был

принят метод потенциометрического титрования со стеклянным электродом (5) 0,5N раствором едкого калия. Чтобы ионы двухвалентного железа не окислялись, через электролит продувался водород, полученный электролитическим разложением воды. Изменение хода кривых титрования фиксировалось с помощью автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 прямым отсчетом значений pH с точностью $\pm 0,05$ единицы. Точка начала осаждения труднорастворимых соединений сопровождалась заметно выраженным изменением хода потенциометрических кривых и определялась по точке пересечения касательных к кривым. Изучение pH прикатодного слоя производилось с помощью микростеклянного электрода. Для этого специально приготовленный микроэлектрод укреплялся в штативе с микрометрическим винтом.



Рис. 1. Метод потенциометрического титрования

Fig. 1. Potentiometric titration method



Рис.2. Микростеклянный электрод

Fig.2. Micro glass electrode

Передвижением микрометрического винта электрод устанавливался на расстоянии равном 50 мкм от поверхности катода, которое проверялось с помощью длиннофокусного отсечного микроскопа. Затем включался поляризующий ток на 10 мин, после чего ток выключался и

сразу же (не позднее 2-3 с), производилось измерение ЭДС в цепи стеклянного микроэлектрода. По калибровочному графику находили рН, соответствующее рН прикатодного слоя.

Результаты и их обсуждение

Приведены результаты подробного исследования процесса гидратообразования в условиях электроосаждения железа из сульфатно-хлоридных растворов, применительно к восстановлению деталей машин. Зависимости образования гидроокисей рассматриваются в разрезе состава электролита и режимов электролиза.

Величины рН начала гидратообразования при 298 К хлоридных, сульфатно-хлоридных и сернокислых растворов солей железа от изменения их концентраций представлены на рисунке 3.

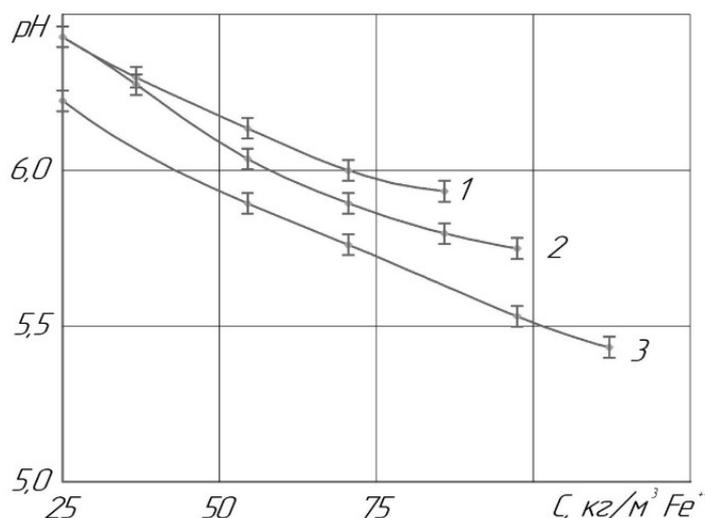


Рис. 3. Зависимость рН начала гидратообразования от концентрации двухвалентного железа при 298 К: 1 – сернокислое закисное железо; 2 – сульфатно-хлоридное железо; 3 – хлоридное железо

Fig. 3. Dependence of the pH of the beginning of hydrate formation on the concentration of ferrous iron at 298 K: 1 – sulphate oxide iron; 2 – sulfate-chloride iron; 3 – chloride iron

Как видно из рисунка 3, с повышением концентрации двухвалентного железа значение величины рН начала образования твердой фазы во всех случаях закономерно уменьшается. рН начала гидратообразования обратно пропорционально логарифму концентрации ионов металла в растворе, т. е. определенному значению концентрации ионов двухвалентного железа должно соответствовать единое значение рН начала гидратообразования.

Однако опыты показали, что одному и тому же содержанию двухвалентного железа соответствуют различные величины рН начала гидратообразования: самые низкие значения рН образования твердой фазы получаются для растворов солей хлоридного железа, самые высокие – для растворов солей сернокислого железа (рис. 3).

Различные значения величин рН гидратообразования для одних и тех же концентраций ионов двухвалентного железа в трех приведенных растворах могут быть объяснены тем, что актив-

ность солей железа в них различна. Следует принять во внимание также, что хлор-ион обладает коагулирующим действием и в тем большей степени, чем выше его концентрация в растворе.

На рисунке 4 представлены результаты исследования влияния температуры на изменение величины рН начала гидратообразования сульфатно-хлоридных электролитов железнения. Как видно на рисунке, с повышением температуры от 298 до 333 К рН начала гидратообразования падает.

Исследования рН прикатодного слоя сульфатно-хлоридных электролитов представлены на рисунке 5.

При добавлении хлоридного железа от 0 до 200 кг/м³ к раствору, содержащему 200 кг/м³ сернокислого железа, рН прикатодного слоя снижается от 6,8 до 5,35 единицы. Значительное снижение рН католита происходит при увеличении концентрации добавляемого хлоридного железа до 100 кг/м³, затем рН прикатодного слоя смещается незначительно.

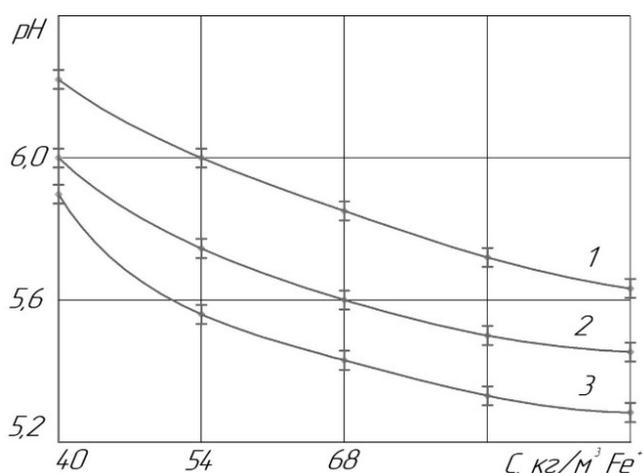


Рис. 4. Зависимость рН начала гидратообразования от концентрации двухвалентного железа сульфатно-хлоридного электролита: 1 – 298 К; 2 – 313 К; 3 – 333 К

Fig. 4. The dependence of the pH of the beginning of hydrate formation on the concentration of ferrous iron sulfate-chloride electrolyte: 1 – 298 K; 2 – 313 K; 3 – 333 K

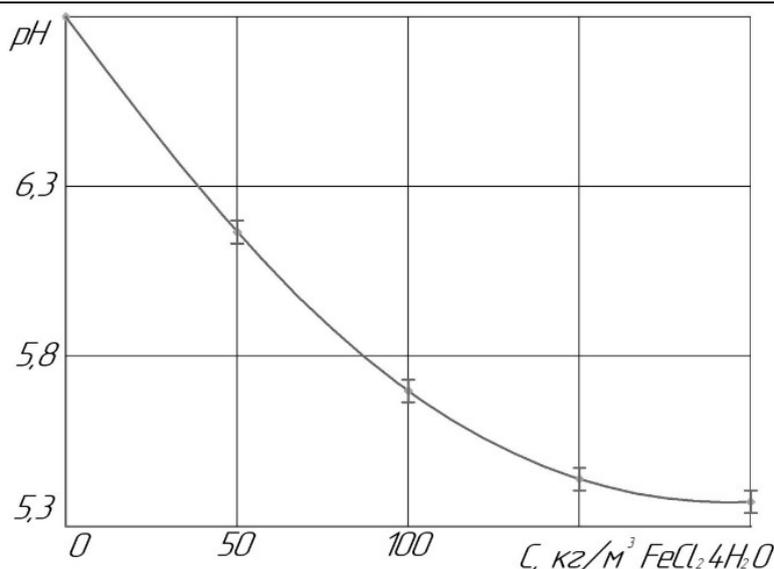


Рис. 5. Зависимость pH прикатодного слоя от состава сульфатно-хлоридного электролита ($D_k = 20 \text{ A/dm}^2$; $t = 313 \text{ K}$)

Fig. 5. Dependence of the pH of the cathode layer on the composition of the sulfate-chloride electrolyte ($D_k = 20 \text{ A/dm}^2$; $t = 313 \text{ K}$)

При исследовании изменения pH прикатодного слоя в зависимости от добавленного количества хлоридного железа было отмечено ухудшение качества покрытий. В связи с этим для дальнейших исследований был принят электролит, содержащий 200 кг/м^3 сернокислого железа и $150 \dots 200 \text{ кг/м}^3$ хлоридного железа.

На рисунке 6 показано изменение pH прикатодного слоя сульфатно-хлоридного электролита при различных плотностях тока, температуре и pH электролита.

Исследования показали, что с повышением плотности тока до 15 A/dm^2 pH прикатодного слоя быстро растет, при дальнейшем же повышении плотности тока pH прикатодного слоя растет незначительно, достигая при $D_k = 40 \text{ A/dm}^2$ значения pH начала гидратообразования

сульфатно-хлоридного электролита равного 5,5 ед.

При применении плотностей тока выше 30 A/dm^2 было отмечено снижение качества покрытий (появление большого количества трещин, местное отслаивание при ударе).

Из полученных результатов следует, что для получения осадков с удовлетворительными качествами необходимо применять плотности тока до 30 A/dm^2 .

С повышением температуры электролита от 20 до 60°C pH прикатодного слоя падает от 5,9 до 5,2 ед. (см. рис. 4).

Изменение pH в объеме раствора от 0,3 до 1,8 ед. приводит к росту pH в прикатодном слое, причем при pH электролита выше 1,4 ед. pH прикатодного слоя выше, чем pH начала гидратообразования сульфатно-хлоридного электролита.

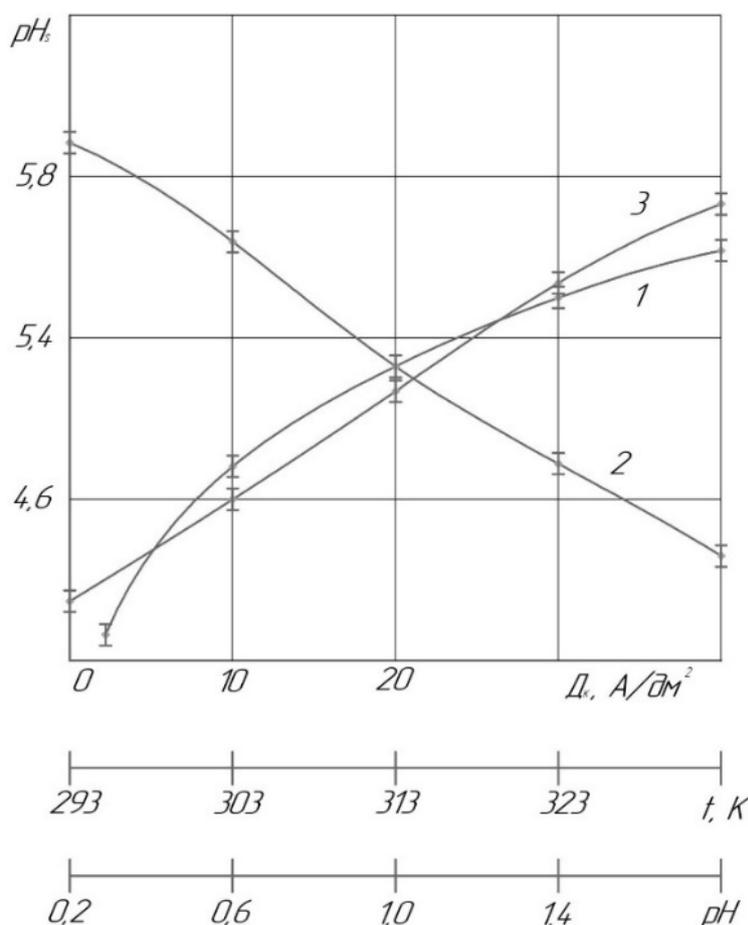


Рис. 6. Зависимость pH прикатодного слоя сульфатно-хлоридного электролита от условий электролиза: 1 – D_k , A/dm² (t = 313 K, pH 1,1); 2 – t, K ($D_k = 20$ A/dm²; pH 1,1); 3 – pH в объеме раствора ($D_k = 20$ A/dm²; t = 313 K)

Fig. 6. Dependence of the pH of the near-cathode layer of sulfate-chloride electrolyte on the electrolysis conditions: 1 – D_k A/dm² (t = 313 K, pH 1,1); 2 – t, K ($D_k = 20$ A/dm²; pH 1,1); 3 – pH in solution volume ($D_k = 20$ A/dm²; t = 313 K)

Было также отмечено очень низкое качество покрытий (отслаивание при изгибах), полученных при pH электролита выше 1,4 ед. Следовательно, лучшим условием электролиза является применение кислотности электролита до 1,4 ед.

Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих технологий обработки металлических систем (металлов, сталей, цветных сплавов) в различных условиях

и состояниях с использованием рекомендаций работ авторов [9–20].

Выводы

1. Исследовано влияние изменения концентрации растворов солей сернистого, хлоридного и сульфатно-хлоридного железа на величину pH начала образования труднорастворимой фазы, а также влияние температуры сульфатно-хлоридного раствора на смещение pH начала гидратообразования.

2. Показано, что с увеличением концентрации двухвалентного железа рН начала гидратообразования падает: самые низкие значения соответствуют хлоридным растворам, самые высокие – сернокислым, что объясняется различием активности ионов железа с разными анионами и коагулирующим действием хлор-иона.

3. Показано, что увеличение температуры электролита приводит к снижению рН начала гидратообразования, что является следствием дегидратации и повышения активности ионов.

4. Изучение рН прикатодного слоя сульфатно-хлоридного электролита в зависимости от различных добавок хлоридного железа и влияние условий электролиза (плотность тока, температура и рН электролита) на смещение рН прикатодного слоя показало, что увеличение концентрации хлоридного железа в растворе 200 кг/м^3 сернокислого снижает рН прикатодного слоя, повышение температуры также снижает рН католита сульфатно-хлоридного раствора, а повышение плотности тока и рН в объеме раствора увеличивают рН прикатодного слоя.

Список литературы

1. Калуцкий Е. С., Блинков Б.С. Влияние плотности тока на качество электроосажденных покрытий // Научное обеспечение агропромышленного производства: материалы Международной научно-практической конференции. Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. акад., 2014. С. 53–54.

2. Повышение прочности электролитических железных покрытий / Р. И. Сафронов, Е. С. Калуцкий, А. А. Жигулин, А. В. Серебровский // Региональный вестник. 2016. № 2 (3). С. 46–47.

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

4. Калуцкий Е. С., Серебровский В. В., Блинков Б. С. Упрочнение электроосажденного железа бором // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2016. № 3. С. 78–80.

5. Применение дисульфида молибдена для повышения качества электроосажденных композиционных покрытий / В. В. Серебровский, Р. И. Сафронов, Е. А. Афанасьев, Е. С. Калуцкий, И. Ю. Григоров // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2018. № 8. С. 197–200.

6. Электроосаждение бинарных сплавов на основе железа / Е. С. Калуцкий, В. В. Серебровский, Б. С. Блинков, Г. В. Должиков // Сельский механизатор. 2016. № 5. С. 35–37.

7. Блинков Б. С., Серебровский В. В., Калуцкий Е. С. Электроосаждение сплавов на основе железа // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2016. № 2. С. 67–70.

8. Серебровский В. И., Богомолов С. А., Калуцкий 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.

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

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. No. 6. P. 573–575.

17. Патент 2563609 Рос. Федерация, МПК В22F 3/14, В22F 3/087, В22F3/105. 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.

18. 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. 1. С. 99–102.

19. 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. Хардигов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 1 (64). С. 26–31.

20. 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.

Reference

1. Kalutsky E. S., Blinkov B. S. [Influence of current density on the quality of electrodeposited coatings]. *Nauchnoe obespechenie agropromyshlennogo proizvodstva. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Scientific support of agro-industrial production. Materials of the International scientific-practical conference]. Kursk, Kursk. St. Agricultural Acad. Publ. 2014, pp. 53–54. (In Russ.)
2. Safronov R. I., Kalutsky E. S., Zhigulin A. A., Serebrovsky A. V. Povyshenie prochnosti elektroliticheskikh zheleznykh pokrytii [Increasing the strength of electrolytic iron coatings]. *Regional'nyi vestnik = Regional Bulletin*, 2016, no. 2 (3), pp. 46–47.
3. Serebrovsky V. I., Safronov R. I., Kalutsky E. S. [Electrodeposition of alloyed iron coatings]. *Dostizheniya nauchno-tehnicheskogo 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. named after I. I. Ivanov, 2017, pp. 69–77. (In Russ.)
4. Kalutsky E. S., Serebrovsky V. V., Blinkov B. S. Uprochnenie elektroosazhdennogo zheleza borom [Hardening of electrodeposited iron with boron]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2016, no. 3, pp. 78–80.
5. Serebrovsky V. V., Safronov R. I., Afanasiev E. A., Kalutsky E. S., Grigorov I. Yu. Primenenie disul'fida molibdena dlya povysheniya kachestva elektroosazhdennykh kompozitsionnykh pokrytii [The use of molybdenum disulfide to improve the quality of electrodeposited composite coatings]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2018, no. 8, pp. 197–200.
6. Kalutsky E. S., Serebrovsky V. V., Blinkov B. S., Dolzhikov G. V. Elektroosazhdenie binarnykh splavov na osnove zheleza [Electrodeposition of binary alloys based on iron]. *Sel'skii mekhanizator = Rural mechanic*, 2016, no. 5, pp. 35–37.
7. Blinkov B. S., Serebrovsky V. V., Kalutsky E. S. Elektroosazhdenie splavov na osnove zheleza [Electrodeposition of alloys based on iron]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 2016, no. 2, pp. 67–70.
8. Serebrovsky V. I., Bogomolov S. A., Kalutsky E. S. O vozmozhnosti elektroosazhdeniya dvukhkomponentnykh iznosostoikikh zhelezomolibdenovykh i zhelezovol'framovykh splavov iz khloristogo zheleznogo elektrolita [On the possibility of electrodeposition 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.

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 tekhnologii = 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 izostaticeskim 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., Gadalov 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 [Physico-mechanical approach to the analysis of drawing processes with thinning of cylindrical products with the prediction of deformation damage of the material]. *Izvestiya Yugo-Za-padnogo 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. *Russian metallurgy (Metallically)*, 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 poroshkovoi bystrorezhushchei stali [Method of obtaining blanks from powder high-speed steel]. Patent RF, no. 2563609, 2015.

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

19. 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.

20. 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.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

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

Руденко Вероника Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: rudencko@list.ru

Veronika V. Rudenko, 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: rudencko@list.ru



Способ стабилизации работы электрода-инструмента при электроискровом легировании металлических поверхностей

С. В. Коваленко¹, А. В. Каминский¹, А. В. Козырь²,
Л. А. Коневцов³, С. В. Коновалов⁴✉

¹ Тихоокеанский государственный университет
ул. Тихоокеанская 136, г. Хабаровск 680042, Российская Федерация

² Амурский государственный университет
Игнатьевское шоссе 21, г. Благовещенск 675027, Российская Федерация

³ Институт материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук
ул. Тихоокеанская 153, г. Хабаровск 680042, Российская Федерация

⁴ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева
ул. Московское шоссе 34, г. Самара 443086, Российская Федерация

✉ e-mail: ksv@ssau.ru

Резюме

Цель исследования. Расширение технологических возможностей использования метода электроискрового легирования за счёт систематизации и оптимизации изменения регулируемых электрических параметров технологического тока.

Методы. Для расширения технологических возможностей при формировании исполнительных поверхностей деталей машин предложен способ стабилизации работы электрода-инструмента при их электроискровом легировании. Стабильность работы вибрирующего электрода-инструмента в процессе электроискрового легирования осуществляется путём автоматического слежения за межэлектродным промежутком посредством изменения частоты следования импульсов технологического тока. Формирование импульсов технологического тока происходит в результате интегрированного воздействия двух составляющих. Первая задаётся непосредственно за счёт механических колебаний электромагнитного вибрирующего электрода-инструмента и синхронизирует работу установки в целом. Вторая формируется за счёт разнесения во времени синхронизируемых сигналов управления последовательного разряда всех заряженных ёмкостных накопителей по алгоритму – разряд следующего после разряда предыдущего.

Результаты. Экспериментально установлено, что при использовании данного способа появляется возможность повысить качество нанесения функциональных покрытий за счёт систематизации выбора технологических параметров управления процессом. Для осуществления способа предложены разработка оригинальной схемы и макет установки, обеспечивающие установление влияния работы компонентов её узлов (технологического тока) на состав, структуру, свойства наносимых покрытий.

Заключение. На основании проведенных экспериментальных исследований предложен один из путей улучшения функциональных свойств исполнительных поверхностей деталей машин и механизмов за счёт изменения технологии использования метода ЭИЛ посредством совершенствования технологического оборудования, а именно электрических параметров генератора импульсов технологического тока.

Ключевые слова: электроискровое легирование; программно-аппаратный комплекс; электрод-инструмент; генератор импульсов; исполнительная поверхность; накопительная емкость; ключ зарядно-разрядный; интегрирующее воздействие.

© Коваленко С. В., Каминский А. В., Козырь А. В., Коневцов Л. А., Коновалов С. В., 2022

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

Для цитирования: Способ стабилизации работы электрода-инструмента при электроискровом легировании металлических поверхностей / С. В. Коваленко, А. В. Каминский, А. В. Козырь, Л. А. Коневцов, С. В. Коновалов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 83–98. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-83-98>.

Поступила в редакцию 24.01.2022

Подписана в печать 27.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Method for Stabilizing the Operation of the Electrode-Tool During Electric Spark Alloying of Metal Surfaces

Sergey V. Kovalenko¹, Alexandr V. Kaminskiy¹, Arkadij V. Kozyr²,
Leonid A. Konevtsov³, Sergey V. Konovalov⁴✉

¹ Pacific National University
136 Tihookeanskaya str., Khabarovsk 680042, Russian Federation

² Amur State University
21 Ignat'evskoe shosse, Blagoveshchensk 675027, Russian Federation

³ Institute of Materials Science of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences
153 Tihookeanskaya str., Khabarovsk 680042, Russian Federation

⁴ Samara National Research University
34 Moskovskoe shosse, Samara 443086, Russian Federation

✉ e-mail: ksv@ssau.ru

Abstract

Purpose of research. Expansion of technological possibilities of using the method of electrospark alloying due to the systematization and optimization of changes in the controlled electrical parameters of the process current.

Methods. To expand the technological capabilities in the formation of the executive surfaces of machine parts, a method for stabilizing the work of the electrode-tool during their electric spark alloying is proposed. The stability of the vibrating electrode-tool in the process of electric spark alloying is carried out by automatically monitoring the interelectrode gap by changing the frequency of the process current pulses. Process current impulses are formed as a result of the integrated action of two components. The first one is set directly due to mechanical vibrations of the electromagnetic vibrating electrode-tool and synchronizes the operation of the installation as a whole. The second one is formed due to the spacing in time of the synchronized control signals of the sequential discharge of all charged capacitive storages according to the algorithm - the discharge of the next one after the discharge of the previous one.

Results. It has been experimentally established that when using this method, it becomes possible to improve the quality of deposition of functional coatings by systematizing the choice of technological parameters of the process control. To implement the method, it is proposed to develop an original scheme and layout of the installation, which ensures the establishment of the influence of the operation of the components of its nodes (technological current) on the composition, structure, properties of the applied coatings.

Conclusion. Based on the experimental studies carried out, one of the ways to improve the functional properties of the executive surfaces of machine parts and mechanisms by changing the technology of using the electric spark doping method by improving the process equipment, namely, the electrical parameters of the process current pulse generator, is proposed.

Keywords: *electric spark alloying; software and hardware complex; electrode-tool; pulse generator; executive surface; storage capacity; charge-discharge key; integrating effect.*

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

For citation: Kovalenko S. V., Kaminskiy A. V., Kozyr A. V., Konevtsov L. A., Konovalov S. V. Method for Stabilizing the Operation of the Electrode-Tool During Electric Spark Alloying of Metal Surfaces. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 83–98. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-83-98>.

Received 24.01.2022

Accepted 27.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Современная наука о материалах (материаловедение) имеет свою парадигму: «функциональное назначение материала → состав исходного сырья → технология ЦКВМ = $f(\mathcal{E}^*)$ → структура → свойства материала» и предусматривает получение свойств новых материалов в зависимости от изменения составляющих четырёх её звеньев: функционального назначения, состава, технологии, структуры [1].

Значительный научный интерес к изучению исполнительных поверхностей материалов изделий и стремительное развитие производственных технологий формирования покрытий приводят к выделению в отдельный подраздел материаловедения поверхности, которая в совокупности с подразделом материаловедения растительного сырья и материаловедения объёмных материалов рассматривается в разделе экспериментально-теоретической материаловедения. Материаловедение поверхности включает в себя изучение любых исполнительных поверхностей материалов и изделий из них, в частности исследование формирования защитных и упрочняющих функциональных

покрытий методами порошковой металлургии [2–6], электроискрового легирования (ЭИЛ) [7] и другими физико-химическими методами.

Целью данной работы является расширение технологических возможностей использования метода ЭИЛ за счёт систематизации и оптимизации изменения регулируемых электрических параметров технологического тока.

Материалы и методы

В области электрофизических методов обработки материалов метод ЭИЛ металлических поверхностей благодаря совокупности таких свойств, как высокая прочность сцепления ЛС с материалом основы, простота выполнения технологических операций, невысокая стоимость и малая энергоёмкость, является одним из перспективных способов упрочнения и восстановления изношенных поверхностей инструментов, деталей машин и механизмов, повышения их эксплуатационных свойств. Этот метод обработки материалов предусматривает использование в качестве рабочего инструмента концентрированный поток

электронов, возникающий при электрическом искровом разряде, и позволяет решать самые разнообразные задачи. Например, повышение износо-, жаро-, коррозионной стойкости деталей в целом или локальных их участков, направленное изменение электросопротивления, других свойств исполнительных поверхностей. Вместе с тем основным фактором, сдерживающим широкое распространение и применение метода ЭИЛ, является относительно низкая производительность.

Литературный и патентный анализ современного состояния применения метода ЭИЛ показывает, что промышленные установки для нанесения покрытий не всегда удовлетворяют многочисленным запросам потребителей по параметрам формирования ЛС с улучшенными прогнозируемыми свойствами. Использование и развитие передовых технологий ЭИЛ позволяет значительно улучшать эксплуатационные характеристики поверхностных слоёв деталей машин и механизмов. Одной из нерешённых на сегодняшний день ключевых проблем по улучшению функциональных свойств, таких как твёрдость, износостойкость, жаростойкость, исполнительных поверхностей деталей машин и механизмов, в процессе ЭИЛ с использованием любого электрода-инструмента (ЭИ) является задача поддержания максимальной стабильности его движения относительно обрабатываемой поверхности.

В литературе имеется большое количество работ, посвященных влиянию параметров ЭИЛ на формирование ЛС, повышению его свойств и эффективности процесса. В процессе ЭИЛ участвуют и оказывают совокупное влияние большое количество взаимосвязанных факторов: механических, электрических, природа электродного, анодного материала и межэлектродной среды в межэлектродном промежутке (МЭП) и др. Их изменение оказывает существенное воздействие на стабильность проведения процесса и повторяемость результатов, поэтому проблема изучения процесса ЭИЛ продолжает вызывать научный и практический интерес, отражена в работах российских и зарубежных авторов по ряду направлений. Это повышение эффективности ЭИЛ [8], коррозионная стойкость ЛС [9], износостойкости [10; 11], наноструктурирование [11–13], создание композиционных покрытий [13–15], устранение неровностей и «залечивание» дефектов поверхностей [8; 16], влияние состава анодного материала и режимов ЭИЛ на формирование ЛС [17; 18], использование комбинированных ЭИЛ-покрытий [17].

Однако при всех аспектах исследования важную роль в формировании качественного ЛС исполнительной поверхности изделия, кроме электродных материалов и межэлектродной среды, играют современные технологии осуществления процесса ЭИЛ с различными режимами, осуществляемыми при использовании различных электриче-

ских генераторов импульсов технологического тока [19]. Эта проблема далеко не исчерпана и представляет практический и научный интерес, особенно при появлении новых технологических подходов, когда доминирующим фактором является использование управляемых рабочих параметров технологического тока. Именно воздействие технологического тока оказывает первостепенное влияние на эффективность формирования ЛС методом ЭИЛ, влияет на объём, гранулометрический и фазовый состав материала, выносимого из эрозионной лунки анода под воздействием электрического разряда и осаждаемого на поверхности обрабатываемой детали – катода. Гранулометрический анализ продуктов эрозии при искровом разряде указывает на наличие различных форм лунок в зависимости от параметров, среди которых превалирует действие технологического тока на формирование из жидкой фазы (при расплаве), образования твёрдых фаз. Так как реакционная способность жидкости выше, чем твёрдых тел, при подборе параметров технологического тока стремятся к большему содержанию жидкофазных частиц, участвующих в формировании ЛС, определяющих более высокие его физико-химические и эксплуатационные характеристики.

Таким образом, *целью данной работы* является расширение технологических возможностей использования метода ЭИЛ за счёт изменения регулируемых электрических параметров технологического тока.

Результаты и их обсуждение

Предложен способ стабилизации работы ЭИ при ЭИЛ металлических поверхностей за счёт преобразования и управления параметрами технологического тока. Возможность изменения данных параметров реализуется при использовании предложенной нами системы, представленной в виде блок-схемы устройства для ЭИЛ.

Использование данного способа даёт возможность за счёт систематизации выбора технологических параметров управления процессом повысить качество нанесения функциональных покрытий.

Нами разработана установка для ЭИЛ с многоканальным воздействием накопительной ёмкости в разрядный контур, включающая программно-аппаратный комплекс, а также функциональную оригинальную схему и макет генератора импульсов с программным обеспечением его работы, обеспечивающими изменение влияния технологического тока на состав, структуру, свойства наносимых покрытий.

При прочих равных условиях достаточно важная роль отводится относительно положению и движению ЭИ относительно обрабатываемой поверхности в процессе ЭИЛ, что существенно влияет на качество формируемого покрытия. Перемещение ЭИ должно осуществляться с соблюдением заданного (программируемого) МЭП. Поэтому в работе рассмотрен вариант поддержания стабильности работы вибрирующего ЭИ

в процессе ЭИЛ посредством автоматического слежения за МЭП с помощью изменения и регулирования частоты следования импульсов технологического тока.

Импульсы технологического тока в процессе ЭИЛ определяются двумя составляющими. Первая задаётся непосредственно за счёт механических колебаний электромагнитного вибрирующего ЭИ и синхронизирует работу установки в целом. Вторая формируется за счёт разнесения во времени синхронизируемых сигналов управления последовательного разряда всех заряженных ёмкостных накопителей по алгоритму – разряд следующего после разряда предыдущего. При этом электронная схема выработки сигналов управления

считывает и обрабатывает электрические импульсы, поступающие непосредственно с разрядного контура установки.

Эффективность использования метода ЭИЛ в значительной степени определяется оптимальным подбором параметров процесса, определяемых материалами легирующего электрода и легируемой поверхности с обязательным учётом влияния окружающей газовой среды в МЭП. В этой связи критерием поддержания стабильного МЭП в процессе ЭИЛ выбрана токовая составляющая интегрированного воздействия импульсов генератора на легируемую поверхность. Оптимальное её значение определяется в ходе предварительной оценки используемых электродных материалов и окружающей среды.

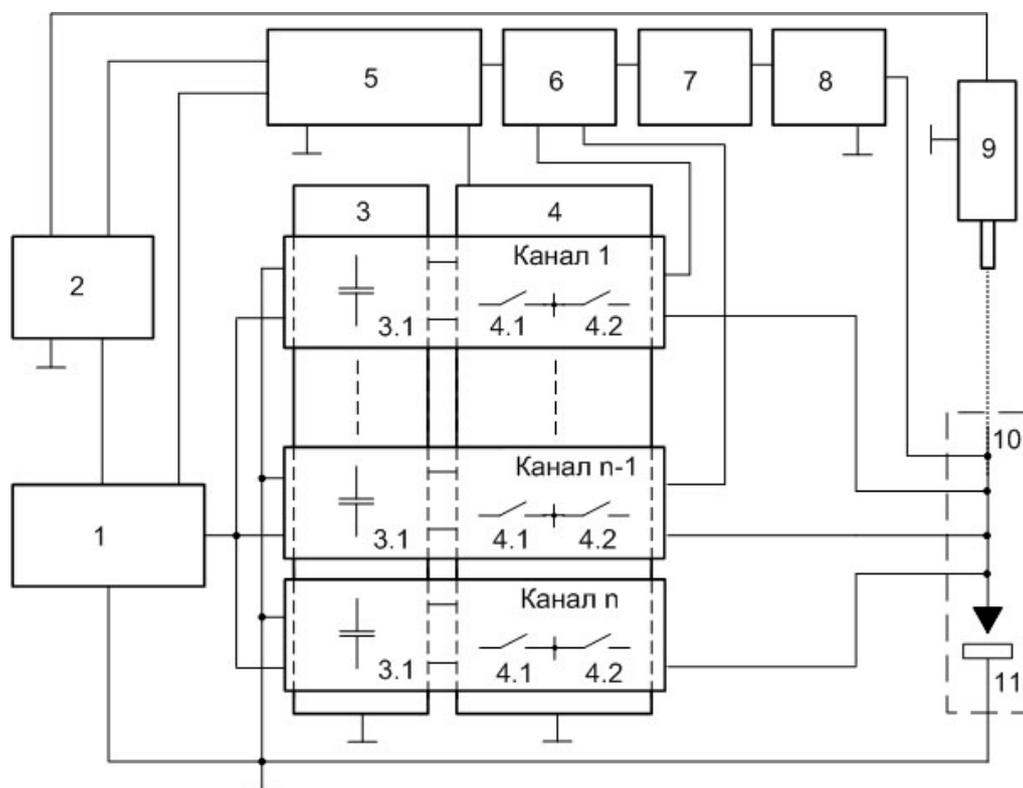


Рис. 1. Блок-схема устройства для электроискрового легирования

Fig. 1. Block diagram of a device for electric spark alloying

В состав устройства, выполненного по модульному типу, входят: модуль источника питания 1, ЭИ 9, обрабатываемая деталь 11, модуль управления ЭИ 2. Модули ёмкостных накопителей 3 и зарядно-разрядных ключей 4 образуют определённое число каналов в разрядном контуре 10, состояние которого оценивается адаптером 8 и передаётся в схему анализатора 7 текущих событий и селектор 6, где происходит определение и выбор тактических действий модулем, управляющим зарядно-разрядными ключами 5. Последний является синхронизатором генерируемых в процессе ЭИЛ последовательностей импульсов для работы модуля зарядно-разрядных ключей 4, и в котором формируются сигналы управления процессом заряда одновременно всех ёмкостных накопителей 3 с дальнейшим последовательным их разрядом по алгоритму – разряд следующего после разряда предыдущего. Работа генератора установки синхронизируется относительно частоты работы вибрирующего ЭИ 9.

Устройство работает так. Включением модуля источника питания 1 на установку подаётся напряжение сети. Адаптер 8 вырабатывает сигнал состояния разрядного контура 10 и передаёт его в схему анализатора 7 текущих событий и селектор 6 для дальнейшего определения и выбора тактических действий модулем управления зарядно-разрядными ключами 5. Происходит заряд одновременно всех ёмкостных накопителей 3.1 модуля накопителей ёмкостных 3, после чего зарядные ключи 4.1 закрыва-

ются. Вырабатывается алгоритм последовательного разряда ёмкостных накопителей 3.1 с помощью разрядных ключей 4.2, активируемых позднее в процессе ЭИЛ. Система находится в режиме ожидания.

В момент касания детали 11 ЭИ 9, режим работы которого задаётся модулем управления ЭИ 2 с дискретно изменяющейся частотой следования управляющих импульсов, в адаптере 8 формируется сигнал оценки состояния разрядного контура 10. Сигнал поступает в схему анализатора 7 текущих событий, селектор 6 и в модуль управления зарядно-разрядными ключами 5, откуда поступают команды для их последовательного разряда с помощью разрядных ключей 4.2 в процессе ЭИЛ по сформированному ранее алгоритму разряда. Происходит последовательный разряд ёмкостных накопителей 3.1, каждый из которых является составной частью от суммарно установленной во всех каналах ёмкости.

Вследствие разряда происходит преимущественный перенос материала с ЭИ 9 (анода) на поверхность детали 11 (катода). После окончания разряда накопительных ёмкостей 3.1 через разрядные ключи 4.2 и отрыва ЭИ 9 от поверхности детали 11 разрядные ключи 4.2 закрываются, рабочее напряжение на ЭИ 9 становится равным нулю. Первый цикл заряд-разряд закончен. Далее система формирует следующий цикл заряд-разряд и т. д. Затем описанный процесс циклически повторяется до окончания времени ЭИЛ.

Стабильность работы вибрирующего ЭИ в процессе ЭИЛ осуществляется путём автоматического слежения за МЭП за счёт изменения частоты следования импульсов технологического тока.

Оптимальное значение токовой составляющей интегрированного воздействия выходных импульсов генератора на легируемую поверхность определяется опытным путём в ходе предварительной оценки влияния электрических параметров установки на качество ЛС в процессе нанесения покрытия используемыми электродными материалами.

Последовательность импульсов технологического тока вследствие разряда накопительной ёмкости в процессе работы установки осуществляет направленный перенос материала анода на катод. Импульсы тока, возникшие в разрядном контуре 10, через ЭИ 9 поступают в адаптер 8, где преобразуются в напряже-

ние в пределах 0...5 В. Импульсы напряжения поступают в схему анализатора 7 текущих событий, где формируется цифровой сигнал, поступающий в селектор 6, предназначенный с помощью логических коммутаторов формировать команды для определения и выбора тактических действий модулем управления ключами зарядно-разрядными 5 непосредственно в процессе работы установки.

Управление генератором импульсов технологического тока в процессе ЭИЛ осуществляется разработанным программно-аппаратный комплексом. В аппаратной части комплекса использованы типовые модули сбора и обработки данных. Модуль выходного напряжения предназначен для генерации импульсов управления. Программная часть комплекса реализована в среде графического программирования LabView13. Блок-схема установки ЭИЛ представлена на рисунке 2.

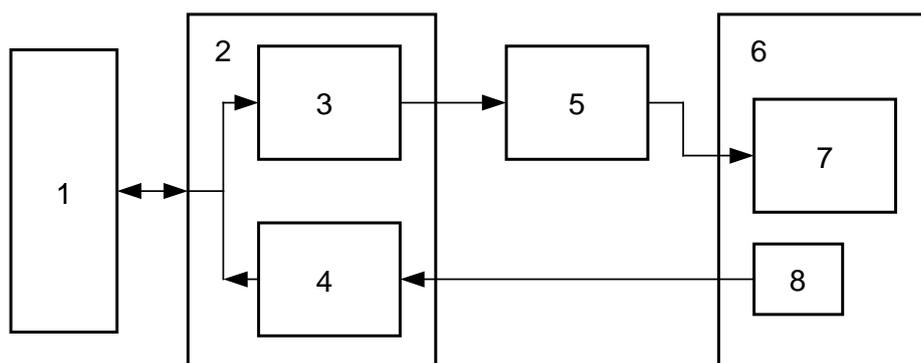


Рис. 2. Блок-схема установки ЭИЛ: 1 – персональный компьютер; 2 – унифицированная платформа CompactDAQ; 3 – модуль выходного напряжения; 4 – модуль входного напряжения; 5 – согласующее устройство; 6 – генератор импульсов технологического тока; 7 – модуль управления зарядно-разрядными ключами; 8 – адаптер

Fig. 2. Block diagram of the electric spark alloying installation: 1 – personal computer; 2 – unified platform CompactDAQ; 3 – output voltage module; 4 – input voltage module; 5 – matching device; 6 – technological current impulse generator; 7 – charge-discharge key control module; 8 – adapter

Управление параметрами процесса ЭИЛ осуществляется разработанным программным обеспечением, установленным на персональном компьютере 1. Компьютер соединён по интерфейсу Ethernet с платформой CompactDAQ 2, на которой установлены модули выходного 3 и входного 4 напряжений. Сигналы управления, формируемые в модуле выходного напряжения 3, через согласующее устройство 5 поступают в модуль управления зарядно-разрядными ключами 7 на соответствующие элементы схемы генератора импульсов технологического тока 6. Сигнал обратной связи, формируемый датчиком тока в

адаптере 8 генератора импульсов технологического тока 6, поступает в модуль входного напряжения 4, где используется для коррекции параметров импульсов управления разрядными ключами.

На рисунке 3 представлена циклограмма управления разрядными ключами, приведены временные зависимости управляющих импульсов. Последовательность импульсов В предназначена для управления работой вибрирующего электрода-инструмента. В свою очередь, последовательности импульсов К1, К2, К3 используются для управления разрядными ключами накопительных емкостей соответствующих каналов установки ЭИЛ.

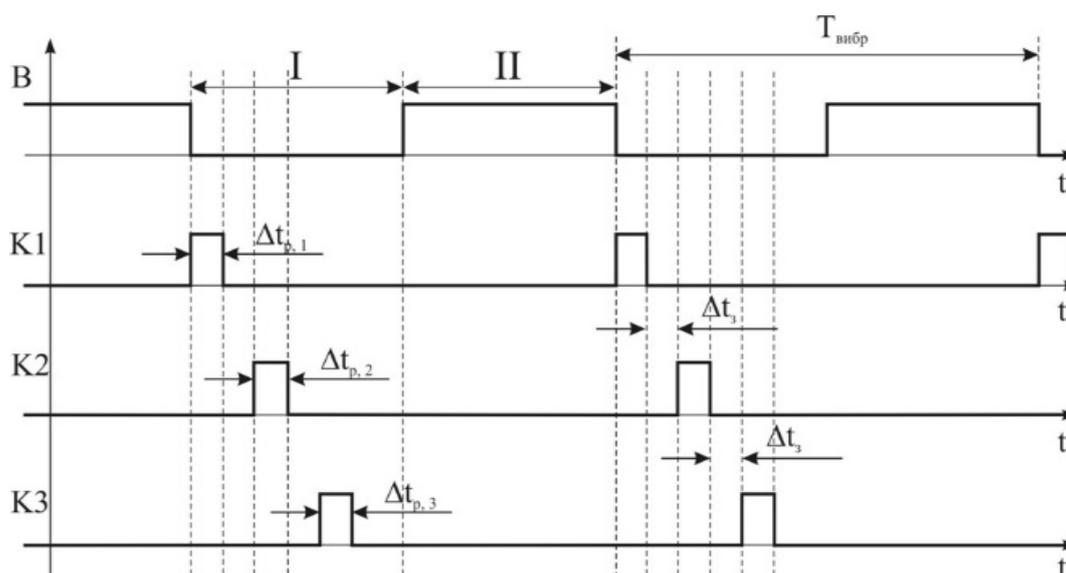


Рис. 3. Циклограмма управления разрядными ключами: $T_{\text{вibr}}$ – период работы вибрирующего электрода-инструмента; $\Delta t_{p,k}$ – время разряда накопительной ёмкости соответствующего канала; Δt_3 – время задержки импульса управления следующим разрядным ключом относительно предыдущего; I – временной интервал контакта вибрирующего электрода-инструмента и детали; II – временной интервал отсутствия контакта вибрирующего электрода-инструмента и детали

Fig. 3. Discharge key control cyclogram: T_{vibr} – the period of operation of the vibrating electrode-tool; $\Delta t_{p,k}$ – is the discharge time of the storage capacity of the corresponding channel; Δt_3 – is the delay time of the control pulse of the next discharge key relative to the previous one; I – the contact zone of the vibrating electrode-tool with the workpiece; II – zone of no contact of the vibrating electrode-tool with the workpiece

Параметры длительности импульсов $\Delta t_{p,k}$ и задержки между ними Δt_z устанавливаются на лицевой панели программно-аппаратного комплекса независимо для каждого из каналов.

Для регистрации сигналов управления ключами разряда и контроля их параметров во времени использовался 4-канальный цифровой осциллограф фирмы «Tektronix» TDS5054B.

На рисунке 4 приведена осциллограмма напряжений модуля управления: импульс управления работой вибратора

ра (1); импульсы управления ключами разрядными накопительных конденсаторов соответствующих каналов (2).

Таким образом, управление указанными выше параметрами ($T_{\text{вибр}}$, $\Delta t_{p,k}$, Δt_z) в программно-аппаратном комплексе позволило осуществить автоматический контроль среднего значения токовой составляющей интегрированного воздействия выходных импульсов генератора на легируемую поверхность и, как следствие, влиять на качественные характеристики наносимого покрытия.

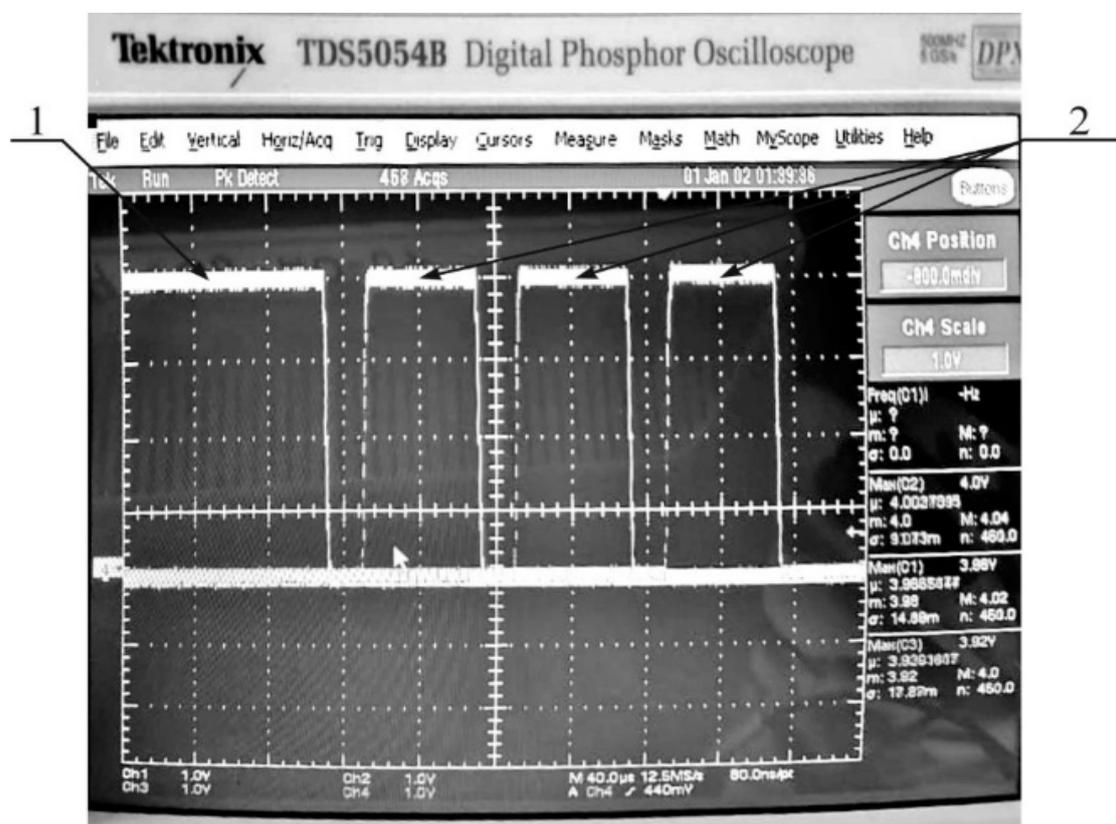


Рис. 4. Осциллограмма сигналов управления: 1 – импульс управления работой вибратора; 2 – импульсы управления разрядными ключами накопительных емкостей соответствующих каналов

Fig. 4. Oscillogram of control signals: 1 – impulse to control the operation of the vibrator; 2 – impulses for controlling the discharge keys of the storage capacitors of the corresponding channels

Выводы

1. В условиях развития современной науки о материалах всё возрастающий научный и практический интерес вызывают исследования в области материаловедения поверхности с использованием метода ЭИЛ.

2. Показан способ стабилизации работы электрода-инструмента, улучшения функциональных свойств исполнительных поверхностей деталей машин и

механизмов за счёт электрических параметров генератора импульсов технологического тока.

3. Предлагаемый способ управления параметрами технологического тока при ЭИЛ обладает значительным потенциалом своего развития и требует проведения дальнейших исследований по их влиянию на формирование покрытий исполнительных поверхностей.

Список литературы

1. Верхотуров А. Д., Шпилёв А. М., Коневцов Л. А. Самсонов и современная парадигма материаловедения // Избранные труды профессора А. Д. Верхотурова. Т. 1: Общие проблемы науки о материалах на современном этапе развития человеческой цивилизации / ред. Б. А. Воронов, Ю. А. Давыдов; науч. ред.: В. М. Макиенко, Л. А. Коневцов. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2016. С. 182–195.

2. Патент 2631549 Российская Федерация, МПК В 22 F9/14, С22В 34/12, В23Н 1/00. Способ получения порошка титана методом электроэрозионного диспергирования / Новиков Е. П., Агеев Е. В., Агеева Е. В. № 2016110017; заявл. 11.11.2016; опубл. 25.09.2017, Бюл. № 27.

3. Электроимпульсное плазменное спекание керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза / М. С. Болдин, А. В. Нохрин, Н. В. Сахаров, В. Н. Чувильдеев, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, С. В. Шотин, В. Н. Трушин, Е. С. Смирнова, А. А. Попов, Е. А. Ланцев // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи: сборник материалов. М.: Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, 2016. С. 63–65.

4. Агеев Е. В., Грашков С. А., Хардинов С. В. Восстановление корпусных деталей агрегатов автомобиля КПП с электроэрозионными материалами: монография. Курск: Университетская книга, 2020. 174 с.

5. 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.

6. Агеев Е. В., Агеева А. Е. Состав, структура и свойства твердосплавных порошков, полученных электродиспергированием сплава Т5К10 в воде // *Металлург.* 2022. № 2. С. 39–43.
7. Лазаренко Н. И., Лазаренко Б. Р. Электроискровое легирование металлических поверхностей // *Электронная обработка материалов.* 1977. №3. С. 12–16.
8. Высокоэнергетическое воздействие на вольфрамсодержащие материалы и металлы / А. Д. Верхотуров, П. С. Гордиенко, В. А. Достовалов [и др.]. Владивосток: Изд-во Дальневост. федер. ун-та, 2012. 472 с.
9. Использование метода электроискрового легирования для повышения коррозионной стойкости поверхности титана / Л. П. Корниенко, Г. П. Чернова, В. В. Михайлов, А. Е. Гитлевич // *Электронная обработка материалов.* 2011. № 1. С. 14–23.
10. Bilous O., Mahura B. Application of wear-resistant coating by electrospark alloying method using an eutectic electrode material // *Ukrainian journal of mechanical engineering and materials science.* 2018. Vol. 4, No. 1. P. 40–48. <https://doi.org/10.23939/ujmems2018.01.040>.
11. Improving abrasive wear resistance for steel hardox 400 by electro-spark deposition / E. Katinas, V. Jankauskas, N. Kazak, V. Michailov // *Journal of Friction and Wear.* 2019. Vol. 40, No. 1. P. 100–106. <https://doi.org/10.3103/S1068366619010070>
12. Production of amorphous and nano-crystalline iron based coatings by electro-spark deposition process / F. M. Hasanabadi, M. F. Ghaini, M. Ebrahimnia, H. R. Shahverdi // *Surface and Coatings Technology.* 2015. Vol. 270. P. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.016>.
13. Two-layer nanocomposite tic-based coatings produced by a combination of pulsed cathodic arc evaporation and vacuum electro-spark alloying / Ph. Kiryukhantsev-Korneev, A. Sytchenko, A. Sheveyko, D. Moskovskikh, S. Vorotylo // *Materials.* 2020. Vol. 13, No. 3. P. 547. <https://doi.org/10.3390/ma13030547>
14. Бурков А. А., Кулик М. А. Композиционные электроискровые покрытия на основе аморфной матрицы с включениями боридов вольфрама // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2018. Т. 15, № 3. С. 320–327. <https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2018.03.002>.
15. A novel method to fabricate composite coatings via ultrasonic-assisted electro-spark powder deposition / H. Zhao, C. Gao, X. Y. Wu, B. Xu, Y. J. Lu, L. K. Zhu // *Ceramics International.* 2019. Vol. 45. P. 22528–22537. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.279>
16. Elimination of irregularities and defects on steel surfaces through electro spark surface modification with aluminum alloys / G. D. Kostadinov, T. G., Penyashki M. I. Petrzhek, A. E. Kudryashov, M. K. Kandeва, B. P. Elenov, E. T. Dimitrova, I. En. Morteв // *Materials, Methods & Technologies Journal of International Scientific Publications.* 2020. Vol. 14. P. 106–116.

17. Effect of parameters of electric spark discharge on the physico-chemical characteristics of steel 45 surface after the ESA electrodes based on WC–8%Co with chromium-carbide additives / S. V. Nikolenko, A. A. Burkov, M. I. Dvornik, A. V. Zaitsev, N. A. Sui // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2019. Vol. 55. P. 251–258. <https://doi.org/10.3103/S1068375519030141>

18. Investigation on direct laser powder deposition of 18 Ni (300) marage steel using mathematical model and experimental characterization / S. L. Campanelli, A. Angelastro, C. G. Signorile, G. Casalino // *J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. Vol. 89. P. 885–895. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9135-x>

19. Патент 2729809 Российская Федерация, МПК В23Н 1/02. Генератор импульсов технологического тока / Коваленко С. В., Козырь А. В., Коневцов Л. А., Каминский А. В. № 2019127572; заявл. 16.04.2019; опубл. 12.08.2020, Бюл. № 23.

References

1. Verkhoturov A. D., Shpilev A. M., Konevtsov L. A. Samsonov i sovremennaya paradigma materialovedeniya [Samsonov and the modern paradigma materiarum scientiarum]. *Izbrannye trudy professora A. D. Verkhoturova. T. 1: Obshchie problemy nauki o materialakh na sovremennom etape razvitiya chelovecheskoi tsivilizatsii [Opera Professoris A. D. Verkhoturov. Vol. 1. Quaestiones generales scientiarum de materiis in hodierno cultu humanitatis]*; ed. by B. A. Voronov, Yu. A. Davydov, V. M. Makienko, L. A. Konevtsov. Khabarovsk, DVGUPS Publ., 2016, pp. 182–195.

2. Novikov E. P., Ageev E. V., Ageeva E. V. Sposob polucheniya poroshka titana metodom ehlektroehrozionnogo dispergirovaniya [Method for producing titanium powder by electro-erosive dispersion]. Patent RF, no. 2631549, 2017.

3. Boldin M. S., Nokhrin A. V., Sakharov N. V., Chuvil'deev V. N., Blagoveshchenskii Yu. V., Isaeva N. V., Shotin S. V., Trushin V. N., Smirnova E. S., Popov A. A., Lantsev E. A. [Electropulse plasma sintering of ceramics and hard alloys based on tungsten carbide from nanopowders obtained by plasma-chemical synthesis]. *VI Vserossiiskaya konferentsiya po nanomaterialam s elementami nauchnoi shkoly dlya molodezhi. Sbornik materialov [Proceedings of VI All-Russian Conference on Nanomaterials with elements of a scientific school for youth]*. Moscow, Institut metallurgii i materialovedeniya im. A. A. Baikova RAN, 2016, pp. 63–65. (In Russ.)

4. Ageev E. V., Grashkov S. A., Khardikov S. V. Vosstanovlenie korpusnykh detalei agregatov avtomobilya KGP s elektroerozionnymi materialami [Restoration of hull children's units of the KGP car with electroerosion materials]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020. 174 p.

5. Ageev E. V., Sabelnikov B. N. Iznosostoikie bezvol'framovye tverdosplavnye poroshkovye materialy dlya vosstanovleniya iznoshennykh detalei avtomobilei [Wear-resistant volframeless solid-alloy powder materials for the restoration of worn-out parts of auto-mobiles]. *Mir transporta i tekhnologicheskikh mashin = The world of transport and technological machines*, 2020, no. 1 (68), pp. 11–17.

6. Ageev E. V., Ageeva A. E. Sostav, struktura i svoistva tverdosplavnykh poroshkov, poluchennykh elektrodispergirovaniem splava T5K10 v vode [Composition, structure and properties of hard-alloy rocks obtained by electrodispersion of T5K10 alloy in water]. *Metallurg = Metallurgist*, 2022, no. 2, pp. 39–43.

7. Lazarenko N. I., Lazarenko B. R. Elektroiskrovoye legirovanie metallicheskh poverkhnostey [Electrosparkalloying of metal surfaces]. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic Processing of Materials*, 1977, no. 3, pp. 12–16.

8. Verkhoturov A. D., Gordienko P. S., Dostovalov V. A., Konevtsov L. A., Panin E. S., Dostovalov D. V. Vysokoenergeticheskoye lokal'noye vozdeystvie na vol'framsoderzhashchie materialy i metally [High-energy local action on tungsten-containing materials and metals]. Vladivostok, Far. Eastern Federal. Univ. Publ, 2012. 472 p.

9. Kornienko L. P., Chernova G. P., Mikhailov V. V., Gitlevich A. E. Ispol'zovanie metoda elektroiskrovogo legirovaniya dlya povysheniya korrozionnoy stoikosti poverkhnosti titana [Using the method of electrospark alloying to improve the corrosion resistance of titanium surfaces]. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic processing of materials*, 2011, no. 1, pp. 14–23.

10. Bilous O., Mahura B. Application of wear-resistant coating by electro-spark alloying method using an eutectic electrode material. *Ukrainian journal of mechanical engineering and materials science*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 40–48. <https://doi.org/10.23939/uj-mems2018.01.040>

11. Katinas E., Jankauskas V., Kazak N., Michailov V. Improving abrasive wear resistance for steel hardox 400 by electro-spark deposition. *Journal of Friction and Wear*, 2019, vol. 40, no. 1, pp. 100–106. <https://doi.org/10.3103/S1068366619010070>

12. Hasanabadi F. M., Ghaini M. F., Ebrahimnia M., Shahverdi H. R. Production of amorphous and nanocrystalline iron based coatings by electro-spark deposition process. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 270, pp. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.016>

13. Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sytchenko A., Sheveyko A., Moskovskikh D., Vorotylo S. Two-layer nanocomposite TiC-based coatings produced by a combination of pulsed cathodic arc evaporation and vacuum electro-spark alloying. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 3, p. 547. <https://doi.org/10.3390/ma13030547>

14. Burkov A. A., Kulik M. A. Kompozitsionnye elektroiskrovye pokrytiya na osnove amorfnoy matritsy s vklyucheniymi boridov vol'frama [Composite electrospark coatings

based on an amorphous matrix with inclusions of tungsten borides]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya = Fundamental problems of modern materials science*, 2018, vol. 15, no. 3, pp. 320–327. <https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2018.03.002>

15. Zhao H., Gao C., Wu X.Y., Xu B., Lu Y. J., Zhu L. K. A novel method to fabricate composite coatings via ultrasonic-assisted electro-spark powder deposition. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, pp. 22528–22537. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.279>

16. Kostadinov G. D., Penyashki T. G., Petrzhik M. I., Kudryashov A. E., Kandeва M. K., Elenov B. P., Dimitrova E. T., Morteв I. En. Elimination of irregularities and defects on steel surfaces through electro spark surface modification with aluminum alloys. *Materials, Methods & Technologies Journal of International Scientific Publications*, 2020, vol. 14, pp. 106–116.

17. Nikolenko S. V., Burkov A. A., Dvornik M. I., Zaitsev A. V., Sui N. A. Effect of parameters of electric spark discharge on the physico-chemical characteristics of steel 45 surface after the ESA electrodes based on WC–8%Co with chromium–carbide additives. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2019, vol. 55, pp. 251–258. <https://doi.org/10.3103/S1068375519030141>

18. Campanelli S. L., Angelastro A., Signorile C. G., Casalino G. Investigation on direct laser powder deposition of 18 Ni (300) marage steel using mathematical model and experimental characterization. *J. Adv. Manuf. Technol.*, 2017, vol. 89, pp. 885–895. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9135-x>

19. Kovalenko S. V., Kozyr' A. V., Konevtsov L. A., Kaminskiy A. V. Generator impul'sov tekhnologicheskogo toka [Process current pulse generator]. Patent RF, no. 2729809, 2020.

Информация об авторах / Information about the Authors

Коваленко Сергей Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры автоматика и системотехника, Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: 004936@pnu.edu, ORCID: 0000-0001-7423-4641

Sergey V. Kovalenko, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Automation and System Engineering, Pacific National University, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: 004936@pnu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-7423-4641,

Каминский Александр Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент, Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: ak13636@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6685-9801

Alexandr V. Kaminskiy, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Automation and System Engineering, Pacific National University, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: 000618@pnu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-6685-9801

Козырь Аркадий Валентинович, кандидат технических наук, доцент кафедры стартовых и технических ракетных комплексов, Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Российская Федерация, e-mail: a-v-kozyr@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-4616-7805

Коневцов Леонид Алексеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ технологии материалов, Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: konevts@narod.ru, ORCID: 0000-0002-8820-6358

Коновалов Сергей Валерьевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, г. Самара, Российская Федерация, e-mail: ksv@ssau.ru, ORCID: 0000-0003-4809-8660

Arkadij V. Kozyr', Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Launch and Technical Missile Systems, Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation, e-mail: a-v-kozyr@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-4616-7805

Leonid A. Konevtsov, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Fundamentals of Materials Technology, Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: konevts@narod.ru, ORCID: 0000-0002-8820-6358

Sergey V. Konovalov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Process Metallurgy and Aviation Material Science Department, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: ksv@ssau.ru, ORCID: 0000-0003-4809-8660

**Фотолюминесценция нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$,
полученных методом самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза**

Е. Г. Плахтий¹✉, В. С. Захвалинский¹, И. В. Бочаров¹

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет

ул. Победы 85, г. Белгород 308015, Российская Федерация

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Резюме

Цель исследования. Исследование спектров фотолюминесценции нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ и определение параметров индивидуальных полос излучения нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методы. Характеризация нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ с помощью фотолюминесцентной спектроскопии. Извлечение параметров индивидуальных полос благодаря методике, основанной на методе Ту-хонова и методе производной спектроскопии.

Результаты. Зарегистрированы спектры фотолюминесценции нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для всех составов с шагом параметра $x = 0,2$. Построены зависимости положения максимума и полуширины спектров фотолюминесценции в нанокристаллах ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от значения параметра x . Отмечено движение максимума интегрального спектра фотолюминесценции в нанокристаллах ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в сторону больших энергий в зависимости от параметра x . Замечено, что в диапазоне значений $x = 0,2...0,4$ происходит резкое изменение полуширины интегрального спектра фотолюминесценции в нанокристаллах ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ и интенсивности сигнала, это может быть связано с перестройкой кристаллической решетки. Определены параметры индивидуальных спектров фотолюминесценции нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ по единственному экспериментальному измерению. Обсуждается природа индивидуальных полос фотолюминесценции.

Заключение. Полученные результаты зависимостей можно объяснить изменением ширины запрещенной зоны нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, а также перераспределением интенсивностей индивидуальных полос. Отличие интегрального (сумма индивидуальных полос) и экспериментального спектра возникает из-за наличия в экспериментальном спектре дополнительной индивидуальной полосы малой интенсивности. Данная индивидуальная полоса расположена в районе $E = 2,48$ эВ и связана с электронными переходами в ионах Mn^{2+} в решетке ZnS .

Ключевые слова: нанокристаллы; высокотемпературный синтез; спектры фотолюминесценции; индивидуальные полосы излучения.

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

Для цитирования: Плахтий Е. Г., Захвалинский В. С., Бочаров И. В. Фотолюминесценция нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 99–117. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-99-117>

Поступила в редакцию 14.01.2022

Подписана в печать 24.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Photoluminescence of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis

Evgenii G. Plakhtii¹✉, Vasily S. Zakhvalinskii¹, Ivan V. Bocharov¹

¹ Belgorod State National Research University
85 Pobeda str., Belgorod 308015, Russian Federation

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Abstract

Purpose. Investigation of the photoluminescence spectra of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals and determination of the parameters of individual emission bands of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals obtained by combustion synthesis.

Methods. Characterization of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals using photoluminescence spectroscopy. Extraction of the parameters of individual bands due to a method based on the Tikhonov method and the derivative spectroscopy method.

Results. here is an abrupt change in the half-width of the integral photoluminescence spectrum in ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals and the signal intensity; this may be due to the crystal lattice transformation. We determined the parameters of individual photoluminescence spectra $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals according to a single experimental measurement. The nature of the individual photoluminescence bands is discussed.

Conclusion. The obtained results of the dependencies can be explained by the change in the band gap of the ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals, as well as by the redistribution of the intensities of the individual bands. The difference between the integral (sum of individual bands) and experimental spectrum arises from the presence of an additional individual band of low intensity in the experimental spectrum. This individual band is located in the region of $E = 2.48$ eV and is associated with the electronic transitions in Mn^{2+} ions in the ZnS lattice.

Keywords: nanocrystals; combustion synthesis; photoluminescence spectra; individual emission bands.

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

For citation: Plakhtii E., Zakhvalinskii V., Bocharov I. Photoluminescence of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 99–117. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-99-117>

Received 14.01.2022

Accepted 24.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Явление фотолюминесценции (ФЛ) нашло широкое применение в различных оптоэлектронных приборах, среди них: излучающие светодиоды, лазеры, источники белого света, средства отображения информации [1–3] и т. п. ФЛ-анализ – эффективный метод неразрушающего контроля – нашел применение в химии, биологии, медицине, физике, археологии, криминалистике [4–6] и будет очень полезен при исследовании новых материалов солнечной энергетики [7]. Анализ спектров ФЛ позволяет получать информацию о структуре энергетических уровней оптически активных центров в запрещенной зоне, энергии их активации, времени жизни носителей заряда в возбужденном состоянии и т. д. Такая информация может быть получена на основе определения параметров индивидуальных составляющих экспериментального спектра ФЛ [8; 9]. Существующие методы определения параметров индивидуальных полос имеют свои ограничения. Например, метод Аленцева – Фока требует нескольких сильно отличающихся спектров, в которых участвуют одни и те же центры излучения [10], λ -модуляция требует использования дорогого и сложного оборудования [11], ORIGIN позволяет производить компьютерное моделирование, которое может быть оторвано от реальных физических процессов [12].

Твердые растворы (ТР) нанокристаллов (НК) ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ являются перспективными материалами, для создания светодиодов, лазеров, люминесцентных матриц, источников белого света, фотоприемников коротковолнового излучения, солнечных панелей [13–15]. Для получения НК ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ мы использовали метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который характеризуется рядом преимуществ: малым временем протекания технологического процесса, возможностью получения конечного продукта в больших объемах, низкой себестоимостью и энергопотреблением на единицу продукции, простотой используемого оборудования и его экологической безопасностью [16].

Различными группами исследователей были получены НК ТР ZnS_xSe_{1-x} методом СВС [17–21]. При этом индивидуальные полосы излучения в спектрах фотолюминесценции НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ были исследованы частично нами в работах [21; 22], без описания методики получения и особенностей поведения индивидуальных полос.

Материалы и методы

Синтез НК твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ был произведен по методике, описанной в работе [20], с шагом параметра $x = 0,2$. Для легирования НК ZnS_xSe_{1-x} ионами Mn^{2+} использовалась соль $MnCl_2$ в количестве 10^{-2} вес. %, которая добавлялась в

исходную шихту. В результате были получены НК со смешанной кристаллической структурой, размеры которых по данным рентгенодифракционного анализа (РДА) находились для составов $x = 0$, $x = 1$ в пределах 75 ± 5 нм, а для всех остальных составов 55 ± 5 нм. В НК ZnS доля гексагональной фазы составляла $(65 \pm 5)\%$, кубической $(35 \pm 5)\%$. В НК ZnSe доля гексагональной фазы составляла $(5 \pm 5)\%$, кубической $(95 \pm 5)\%$. С уменьшением параметра x доля кубической фазы в НК ZnS_xSe_{1-x} возрастала, а гексагональной – уменьшалась.

Параметры кристаллической решетки НК твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в кубической фазе находились в пределах от $a = 5,377 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,630 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Эти значения оказались меньшими, чем параметры кристаллической решетки монокристаллов твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} , которые находятся в пределах $a = 5,4093 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,6687 \text{ \AA}$ (для $x = 0$) [23]. Это, в свою очередь, свидетельствует о деформационных напряжениях, характерных для НК.

Фотолюминесценция НК возбуждалась излучением лазерного диода ($\lambda_{\text{возб}} = 408 \text{ нм}$). Спектры ФЛ регистрировались по стандартной методике при комнатной температуре, в качестве приемника излучения использовался ФЭУ–136.

Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} , которые регистрировались при комнатной темпе-

ратуре, приведены на рисунке 1. Зарегистрированные максимумы интегральных спектров ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} находятся в зелено-оранжевой области спектра, как и в работах, где был произведен синтез НК ZnS_xSe_{1-x} в присутствии кислорода другими методами [24; 25]. При этом местоположение максимумов интегральных спектров ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} достаточно сильно отличается от местоположения максимумов интегральных спектров объемных кристаллов ZnS_xSe_{1-x} [26]. Данный факт может быть объяснен тем, что синтез производится в воздушной среде и в процессе реакции происходит окисление НК ZnS_xSe_{1-x} . Заметим, что РДА [20] не выявил фаз Zn_xO_y , однако ФЛ является более чувствительным методом [27]. На рисунке 2 можно увидеть монотонное смещение максимума спектра излучения в коротковолновую область с увеличением параметра x . Спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} характеризовались близкой полушириной и находились в диапазоне энергий $1,6 \dots 2,4 \text{ эВ}$. В среднем полуширина интегрального спектра ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} находится в пределах значений λ от 90 до 110 нм ($0,43 \dots 0,48 \text{ эВ}$) и больше полуширины объемного спектра ФЛ на $20\text{--}30\%$, что может быть связано с разными средними размерами НК и микронапряжениями, свойственными синтезированным НК. Форма спектров ФЛ асимметрична, что свидетельствует о неэлементарности интегральных спектров.

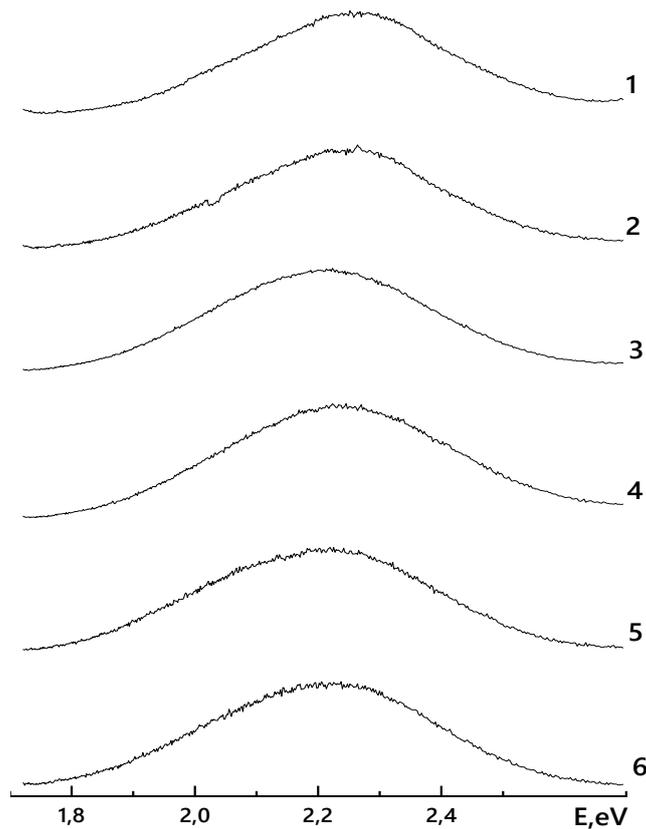


Рис. 1. Спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} в зависимости от параметра x :
 1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

Fig. 1. PL spectra of ZnS_xSe_{1-x} NCs depending on the parameter x :
 1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

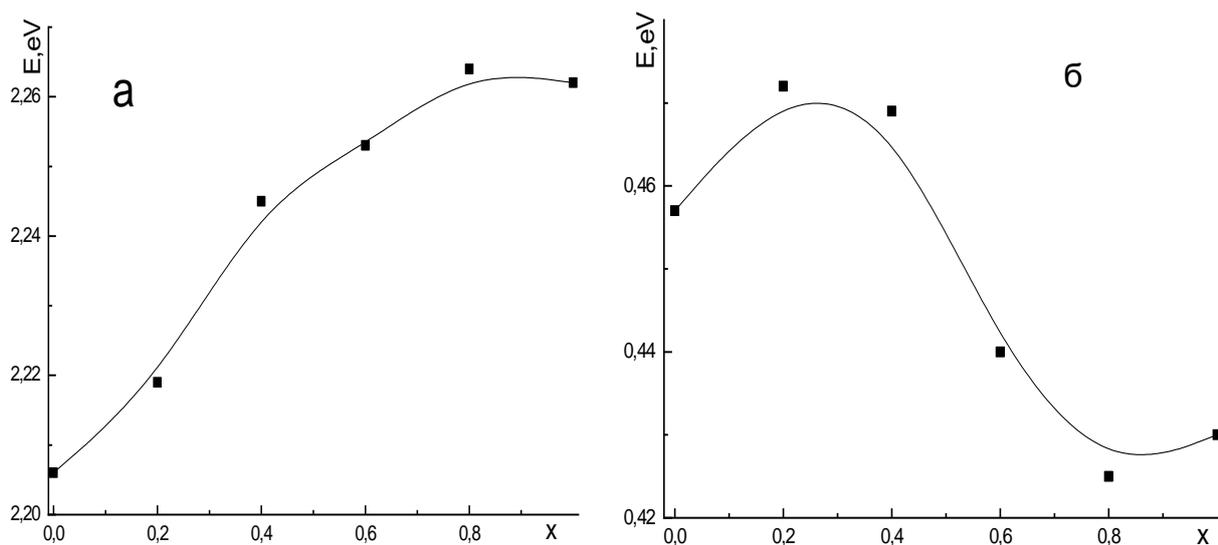


Рис. 2. Сглаженные зависимости положения максимума (а) и полуширины (б) спектров ФЛ в НК ZnS_xSe_{1-x} от состава x

Fig. 2. Smoothed dependences of the position of the maximum (а) and half-width (б) of the PL spectra in ZnS_xSe_{1-x} NCs on the composition x

Следует заметить, что максимальное значение полуширины экспериментальных спектров ФЛ находится в диапазоне составов НК $x = 0,2 \dots 0,4$. Это можно сопоставить с тем фактом, что в НК ZnS_xSe_{1-x} в данном диапазоне значений наблюдается перестройка кристаллической решетки НК ZnS_xSe_{1-x} [20].

Зарегистрированные спектры ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ приведены на рисунке 3. Максимумы интегральных спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ находятся в оранжевой области спектра и коррелируют с результатами других авторов [27].

При этом местоположение максимумов интегральных спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ смещено в сторону больших энергий на $10 \dots 15$ нм ($E = 0,05$ эВ)

от местоположения максимумов интегральных спектров объемных кристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$. Это можно объяснить тем, что основной вклад в излучение НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ вносят ионы Mn^{2+} , излучение которых в НК может зависеть от микронапряжений, свойственных НК. Форма спектров ФЛ асимметрична, что свидетельствует о неэлементарности интегральных спектров. Наблюдая движение интегрального максимума спектров ФЛ и изменения полуширин спектров на рисунке 4 в зависимости от состава x , можно предположить перераспределение интенсивностей индивидуальных полос, входящих в интегральный спектр ФЛ, или появление новых индивидуальных полос.

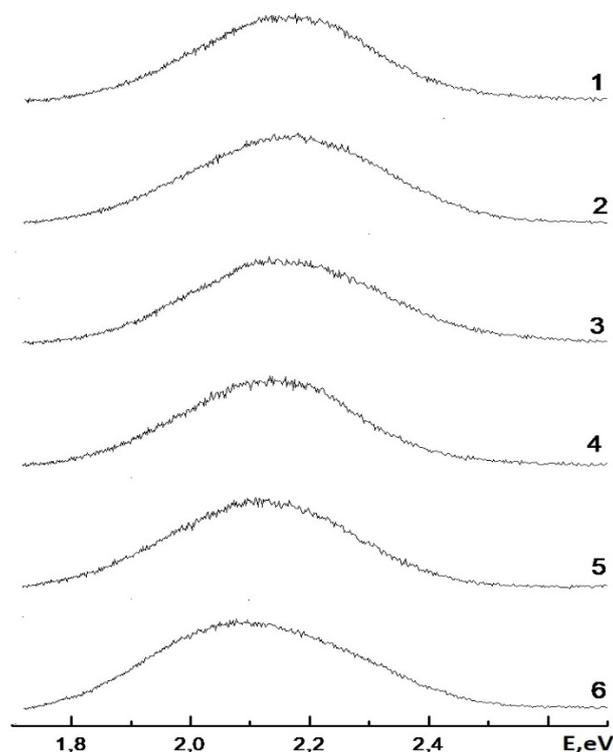


Рис. 3. Спектры ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в зависимости от параметра x :
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

Fig. 3. PL spectra of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC depending on the parameter x :
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

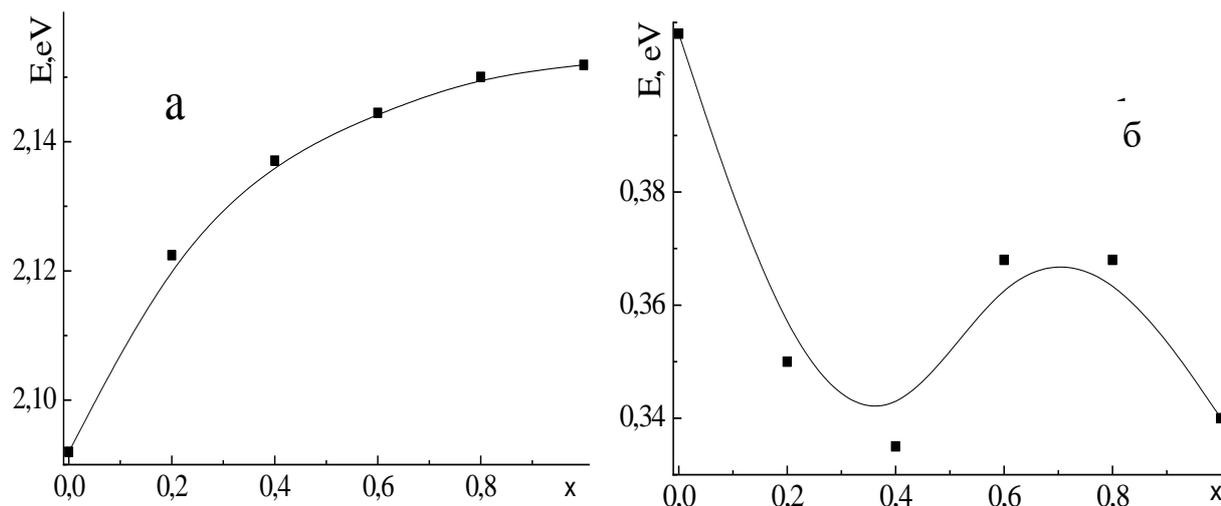


Рис. 4. Сглаженные зависимости положения максимума (а) и полуширины (б) спектров ФЛ в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от значения параметра x

Fig. 4. Smoothed dependences of the position of the maximum (a) and half-width (б) of the PL spectra in $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NCs on the value of the parameter x

Полуширина экспериментальных спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ находится в пределах значений 92...114 нм (0,34...0,41 эВ) и больше чем полуширина объемных кристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ на 10...20 нм ($E = 0,05$ эВ). Следует заметить, что в диапазоне значений $x = 0,2...0,4$ происходит резкое уменьшение полуширины интегрального спектра ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ и увеличение интенсивности сигнала ФЛ. Это может быть связано с тем, что ионы Mn^{2+} хуже встраиваются в решетку и в основном находятся на поверхности. В экспериментальных спектрах ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в максимуме амплитуды шум достигает 4–8%. Максимальная амплитуда шума наблюдалась для НК $ZnS_{0.2}Se_{0.8}:Mn$ и $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$, а минимальная – для НК $ZnS:Mn$.

После регистрации спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ была поставлена задача исследовать поведение индивидуальных полос ФЛ в зависимости от состава по

единственному экспериментальному измерению. Для решения данной задачи нами была использована методика, основанная на методе производной спектроскопии, примененная нами в работе [28]. Она состоит из следующих этапов:

- 1) измерение спектра ФЛ;
- 2) определение природы и уровня измерительного шума, сглаживание экспериментального спектра ФЛ;
- 3) вычисление производных спектров ФЛ и получение данных о количестве индивидуальных полос, их интенсивностях, положениях максимумов и полуширинах;
- 4) интерпретация полученных результатов.

При этом следует заметить, что чем большее количество экспериментальных точек зарегистрировано на первом этапе методики, тем точнее полученный конечный результат. Поэтому рекомендуется регистрировать спектры с наивысшим спектральным разрешением.

На втором этапе методики сглаживание спектра производилось нами на основе метода Тихонова, для этого была поставлена задача

$$\min_f (\|g - f\|^2 + \alpha \|D_r f\|^2), \quad (1)$$

где $g(x)$ – гладкая функция для сглаживания экспериментальной зависимости $f(x)$; g и f – векторы, отвечающие функциям $g(x)$ и $f(x)$; α – параметр регуляризации; D_r – оператор дифференцирования r -го порядка; $D_r[f(x)] = \frac{d^r f(x)}{dx^r}$.

Решением поставленной задачи будет служить соотношение

$$f = (\mathbf{I} + \alpha \mathbf{D}_r^T \mathbf{D}_r)^{-1} g, \quad (2)$$

где \mathbf{I} – тождественная матрица, а \mathbf{D}_r^T – транспонированная матрица \mathbf{D}_r .

При использовании предложенного метода, построенного на основе регуляризации Тихонова, целесообразно использовать производную, порядок которой не выше пятого или шестого. При этом рекомендуется выполнять настройку рабочих параметров как на текущую шумовую обстановку, которая обусловлена шумовыми характеристиками используемого фотоэлектронного умножителя, так и на максимальную величину полезных значений спектра с помощью численного моделирования. Используя численное моделирование, подобное проведенному в работе [29], нами были найдены параметр регуляризации $\alpha = 6 \cdot 10^8$ и параметр $r = 5$.

На третьем этапе методики по результатам численного моделирования при выполнении условия $\varepsilon = 0,1 \cdot I_{\max}$, где

I_{\max} – максимальное значение амплитуды спектра ФЛ, было установлено, что приемлемая точность оценки достигается при использовании производных вплоть до шестого, седьмого и восьмого порядков. Мы использовали для расчетов четвертый, пятый и шестой порядок производной. В точках максимумов элементарных составляющих спектра должны выполняться соотношения:

$$\begin{aligned} I(E) > \varepsilon; \quad d^4 I(E) / dE^4 > 0; \\ d^5 I(E) / dE^5 = 0; \quad d^6 I(E) / dE^6 < 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где E – энергия волны излучения; $I(E)$ – значение интенсивности излучения спектра для волны с энергией E ; ε – заданное пороговое значение интенсивности, меньше которого экспериментальные данные не анализируются; $d^4 I(E) / dE^4$, $d^5 I(E) / dE^5$ и $d^6 I(E) / dE^6$ – четвертая, пятая и шестая производные от исходного спектра. Таким образом, мы выделяем «полезную» область сигнала и производим поиск в данной области таких значений E , для которых удовлетворяются все остальные условия одновременно. Массив значений E , которые удовлетворяют соотношениям (3), используется для оценки количества и местоположения максимумов индивидуальных полос в спектре ФЛ. Соотношение

$$\sigma = 2 \cdot \sqrt{2 \ln(2)} \cdot \sqrt{-5 \frac{d^4 I(E) / dE^4}{d^6 I(E) / dE^6}}, \quad (4)$$

вычисляемое в точках максимумов индивидуальных полос, позволяет оценить их полуширину. Поскольку полученные значения параметров индивидуальных полос спектра обычно содержат

ошибки из-за шума измерений и погрешностей вычислений, в дальнейшем целесообразно выполнить уточнение полученных результатов. В данной работе такое уточнение было выполнено на основе использования метода наименьших квадратов с ограничением на положительность невязки решения, а для его ре-

ализации была использована итерационная схема метода покоординатного спуска с поочередным уточнением значений параметров индивидуальных полос.

Полученные результаты извлечения параметров индивидуальных полос из интегрального спектра ФЛ представлены на рисунке 5.

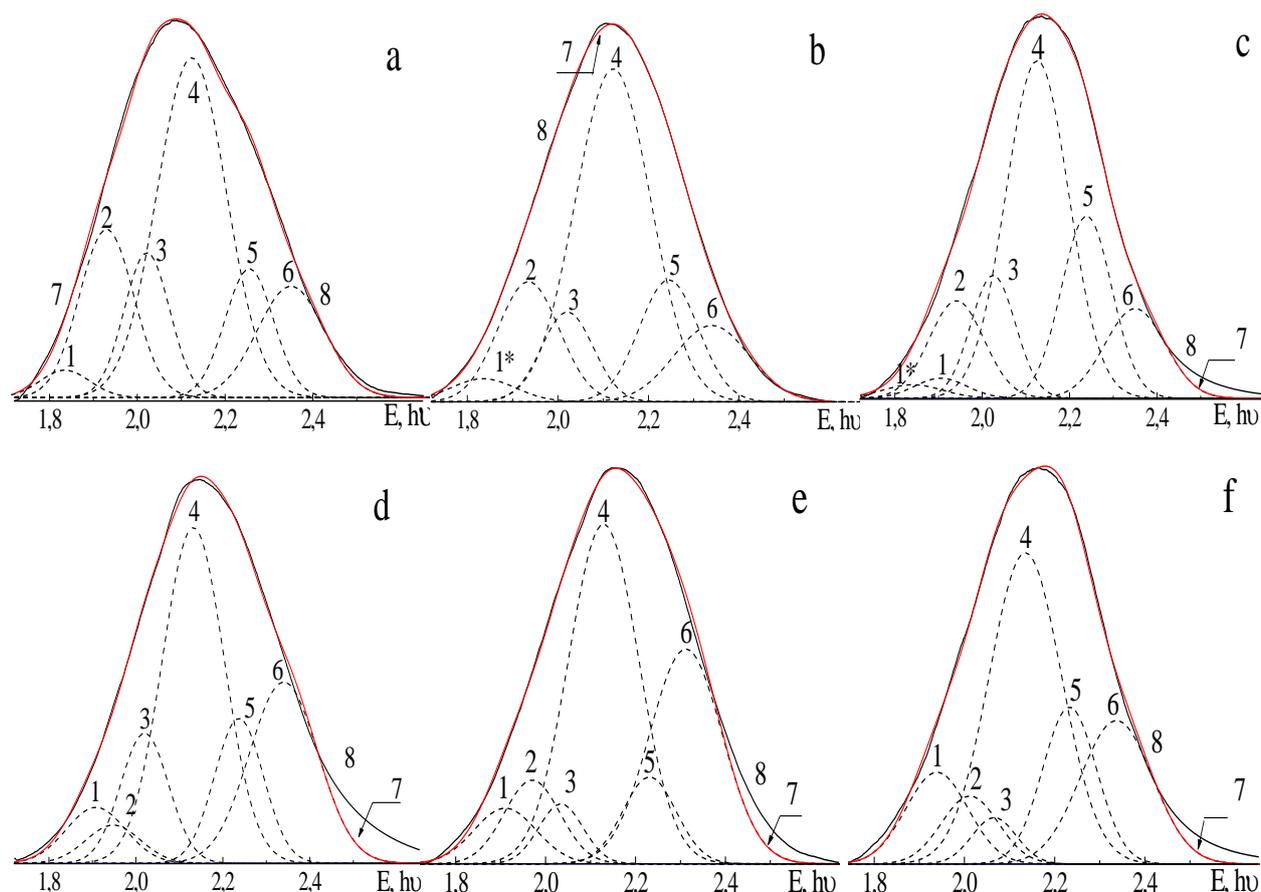


Рис. 5. Спектры ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для значения параметра $x = 0$ (а), $0,2$ (б), $0,4$ (в), $0,6$ (г), $0,8$ (е), 1 (д): индивидуальные полосы ФЛ с: $1^* - E = 1,835$ эВ ($\lambda_{max} = 675,5$ нм); $2 - E = 1,929$ эВ ($\lambda_{max} = 642,5$ нм); $3 - E = 2,022$ эВ ($\lambda_{max} = 613$ нм); $4 - E = 2,124$ эВ ($\lambda_{max} = 583,5$ нм); $5 - E = 2,255$ эВ ($\lambda_{max} = 550$ нм), $6 - E = 2,345$ эВ ($\lambda_{max} = 528,5$ нм) для состава с $x = 0$; $7 -$ интегральный спектр ФЛ (сумма индивидуальных полос); $8 -$ экспериментальный спектр ФЛ; $1 -$ индивидуальная полоса ФЛ $E = 1,939$ эВ ($\lambda_{max} = 639$ нм), наблюдаемая в составах с $x = 0,4 \dots 1$, $T = 300$ К

Fig. 5. PL spectra of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC for values of the parameter $x = 0$ (a), $0,2$ (б), $0,4$ (в), $0,6$ (г), $0,8$ (д), 1 (е): individual PL bands with: $1^* - E = 1.835$ eV ($\lambda_{max} = 675.5$ nm); $2 - E = 1.929$ eV ($\lambda_{max} = 642.5$ nm); $3 - E = 2.022$ eV ($\lambda_{max} = 613$ nm); $4 - E = 2.124$ eV ($\lambda_{max} = 583.5$ nm); $5 - E = 2.255$ eV ($\lambda_{max} = 550$ nm); $6 - E = 2.345$ eV ($\lambda_{max} = 528.5$ nm) for composition with $x = 0$; $7 -$ integral PL spectrum (sum of individual bands); $8 -$ experimental PL spectrum; $1 -$ individual PL band $E = 1.939$ eV ($\lambda_{max} = 639$ nm) observed in compositions with $x = 0.4 \dots 1$, $T = 300$ K

Разница интегрального (сумма индивидуальных полос) и экспериментального спектра возникает потому, что мы в третьем соотношении извлекали «полезную область» сигнала $> 10\%$ от максимальной интенсивности экспериментального спектра, поэтому могли упустить индивидуальную полосу меньшей интенсивности. При этом следует заметить, что эта разница возникает в составах с $x = 0,4 \dots 1$. В данных составах может появиться дополнительная индивидуальная полоса в районе 2,48 эВ, связанная, например, с электронными переходами в ионах Mn^{2+} в решетке ZnS, наблюдаемая и другими авторами [30].

В НК ZnS:Mn нами было выявлено 6 индивидуальных полос со следующими параметрами: 1 – $E = 1,939$ эВ ($\lambda_{max} = 639$ нм); 2 – $E = 2,012$ эВ ($\lambda_{max} = 616$ нм); 3 – $E = 2,066$ эВ ($\lambda_{max} = 600$ нм); 4 – $E = 2,141$ эВ ($\lambda_{max} = 579$ нм); 5 – $E = 2,233$ эВ ($\lambda_{max} = 555$ нм); 6 – $E = 2,337$ эВ ($\lambda_{max} = 530,5$ нм). В НК ZnSe:Mn эти полосы излучения характеризуются следу-

ющими параметрами: 1* – $E = 1,835$ эВ ($\lambda_{max} = 675,5$ нм); 2 – $E = 1,929$ эВ ($\lambda_{max} = 642,5$ нм), 3 – $E = 2,022$ эВ ($\lambda_{max} = 613$ нм); 4 – $E = 2,124$ эВ ($\lambda_{max} = 583,5$ нм); 5 – $E = 2,255$ эВ ($\lambda_{max} = 550$ нм); 6 – $E = 2,345$ эВ ($\lambda_{max} = 528,5$ нм). Эти результаты хорошо коррелируют с результатами, полученными нами ранее [20], однако присутствуют некоторые отличия, связанные с разными константами сглаживания.

На четвертом этапе методики мы сравниваем результаты с полученными результатами в других работах и делаем выводы. Результаты МПС для ФЛ НК ZnS:Mn хорошо согласуются с результатами определения параметров индивидуальных полос в монокристаллах ZnS:Mn и в НК ZnS:Mn [21; 28] методами Аленцева – Фока и компьютерного моделирования. В работах [21; 31; 32] излучение индивидуальных полос 1–5 в монокристаллах и НК ZnS:Mn связывается с ионами Mn^{2+} , находящимися в различном локальном окружении (рис. 6).

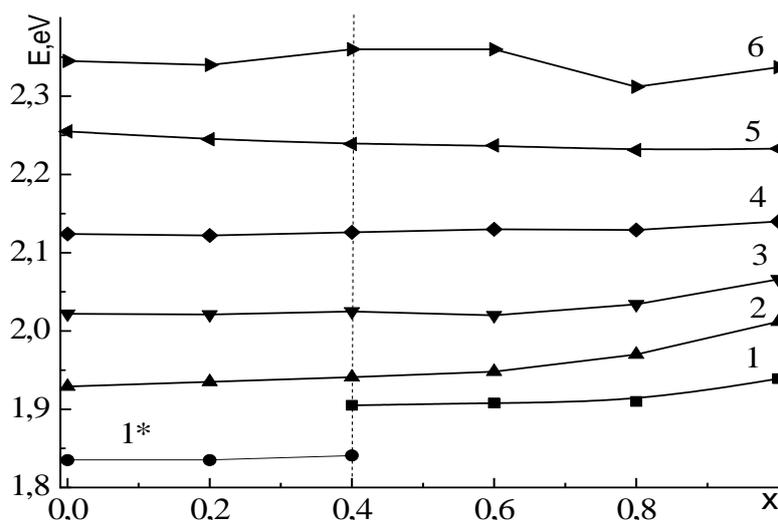


Рис. 6. Зависимость положения максимумов элементарных полос ФЛ в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в зависимости от параметра x

Fig. 6. Dependence of the maxima position of the elementary PL bands in $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NCs depending on the x parameter

Полоса 1 ($E = 1,939$ эВ, $\lambda_{\max} = 639$ нм) связана с ионами Mn^{2+} в фазе α - MnS . Полоса 2 ($E = 2,012$ эВ, $\lambda_{\max} = 616$ нм) связана с ионами Mn^{2+} , окруженными атомами кислорода или с переходом ${}^4T_1-{}^6A_1$ ионов Mn^{2+} в решетке ZnS . Полоса 3 ($E = 2,066$ эВ, $\lambda_{\max} = 600$ нм) обусловлена ионами Mn^{2+} , внедренными в октаэдрические междоузлия. Полоса 4 ($E = 2,135$ эВ, $\lambda_{\max} = 580,5$ нм) обусловлена ионами Mn^{2+} , находящимися вблизи дислокаций. Полоса 5 ($E = 2,233$ эВ, $\lambda_{\max} = 555$ нм) связана с ионами Mn^{2+} , расположенными в междоузлиях тетраэдров кубической решетки либо с Mn_{Zn} . Полоса 6 ($E = 2,337$ эВ, $\lambda_{\max} = 530,5$ нм) связана с изолированными вакансиями серы или примесью меди. Выявленные полосы ФЛ присутствуют во всех составах НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Обратим внимание, что индивидуальная полоса излучения 1* прослеживается в составах $x = 0 \dots 0,4$. В составе $ZnS_{0,4}Se_{0,6}:Mn$ данная полоса излучения изменяется с $E = 1,841$ эВ ($\lambda_{\max} = 673$ нм) до $E = 1,905$ эВ ($\lambda_{\max} = 650,5$ нм) и трансформируется в полосу 1. Далее данная полоса монотонно следует за изменением ширины валентной зоны. Можно связать поведение индивидуальной полосы 1 с тем, что согласно [19] в НК с параметром $x = 0 \dots 0,4$ ионы находятся в окружении ионов селена, а при $x = 0,4 \dots 1$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов серы.

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 2 смещается в

сторону больших энергий при увеличении параметра x . Видна корреляция с шириной валентной зоны, поэтому мы склонны согласиться с работой [32], где данная индивидуальная полоса связана с переходом ${}^4T_1-{}^6A_1$ ионов Mn^{2+} в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 3 смещается в сторону больших энергий при увеличении параметра x . Видна корреляция с шириной валентной зоны, которая имеет место при изменении параметра решетки в октаэдрических междоузлиях НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 4 немного смещается в сторону больших энергий. Отметим, что ионы Mn^{2+} находятся в районах дислокаций, которые практически не зависят от изменения ширины запрещенной зоны при изменении параметра x в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$. Возможно, что данные ионы находятся в районе междокристаллитных слоев, в которых нарушен порядок расположения частиц, и концентрация примесных атомов повышена [33].

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 5 также неизменно. Мы склонны согласиться с теми авторами, которые связывают данную полосу с Mn_{Zn} [34].

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 6 в зависимости от параметра x носит не монотонный, а скачкообразный, сложный харак-

тер. Возможно, данная полоса не элементарна. Также следует отметить, что получение НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ методом СВС сопровождается образованием анионных вакансий (S, Se) в связи с высокой летучестью анионных компонентов.

Выводы

Зарегистрированы спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для всех составов с шагом параметра $x = 0,2$. Замечено движение максимума интегрального спектра ФЛ в НК ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в сторону больших энергий в зависимости от параметра x . Это можно объяснить увеличением ширины запрещенной зоны НК ZnS_xSe_{1-x} в зависимости от состава x , а также перераспределением интенсивности индивидуальных полос, со-

ставляющих спектр ФЛ. Показана работа методики разложения спектра ФЛ на основе метода производной спектроскопии и метода Тихонова по единственному экспериментальному измерению. Предложена формула для проведения сглаживания экспериментального спектра ФЛ на основе метода Тихонова. Произведено разложение спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, найдены параметры индивидуальных полос. Показано, что сумма найденных индивидуальных полос может не соответствовать экспериментальному спектру ФЛ, причиной этого могут быть не найденные индивидуальные полосы с интенсивностью менее 10% от величины интегрального экспериментального спектра ФЛ. Обсуждается природа найденных индивидуальных полос.

Список литературы

1. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights / Q. Zhou, Z. Bai, W.G. Lu, Y. Wang, B. Zou, H. Zhong // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28, No. 41. P. 9163–9168. <https://doi.org/10.1002/adma.201602651>
2. Photoluminescence investigations on Sm 3+ ions doped borate glasses for tricolor w-LEDs and lasers / N. Deopa, A. S. Rao, A. Choudhary, S. Saini, A. Navhal, M. Jayasimhadri, D. Haranath, G. V. Prakash // *Materials Research Bulletin*. 2018. Vol. 100. P. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.019>
3. Adachi S. Photoluminescence properties of Mn4+-activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 202. P. 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
4. Wang Z., Zeng H., Sun L. Graphene quantum dots: versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3, No 6. P. 1157–1165. <https://doi.org/10.1039/C4TC02536A>
5. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principles of instrumental analysis. Cengage learning, 2017. 961 p.

6. Tuning the luminescence of ZnO: Eu nanoparticles for applications in biology and medicine / J. Kaszewski, P. Kiełbik, E. Wolska, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, Z. Gajewski, M. Godlewski, M.M. Godlewski // *Optical Materials*. 2018. Vol. 80. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.028>

7. Синтез и исследование электропроводности материалов солнечной энергетики Cu_2SnS_3 и Cu_2ZnSnS_4 / В. С. Захвалинский, Нгуен Тхи Тхам Хонг, Е. А. Пилюк, В. М. Емельянов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2020. Т. 10, № 2. С. 58–66.

8. Obtaining information about protein secondary structures in aqueous solution using Fourier transform IR spectroscopy / H. Yang, S. Yang, J. Kong, A. Dong, S. Yu // *Nature protocols*. 2015. Vol. 10, No. 3. P. 382–396. <https://doi.org/10.1038/nprot.2015.024>

9. Competition of the self-activated and Mn-related luminescence in ZnS single crystals / Y. Y. Bacherikov, I. P. Vorona, I. V. Markevich, N. O. Korsunskaya, R. V. Kurichka // *Solid State Communications*. 2018. Vol. 274. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.02.017>

10. Nekrasov A. A., Ivanov V. F., Vannikov A. V. Effect of pH on the structure of absorption spectra of highly protonated polyaniline analyzed by the Alentsev – Fock method // *Electrochimica acta*. 2001. Vol. 46. No. 26-27. P. 4051–4056. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00693-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00693-4)

11. Slyotov M. M., Gavaleshko O. S., Kinzerska O. V. Preparation and luminescent properties of α -ZnSe heterolayers with surface nanostructure // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05046. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05046](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05046)

12. OriginPro 9.1. OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Suite 303, Northampton, MA 01060, United States. 1800-969-7720. URL: OriginLab.com (дата обращения: 16.12.2021).

13. Sadekar H. K. Ghule A. V., Sharma R. Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured $ZnS_{1-x}Se_x$ thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, No. 18. P. 5525–5531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>

14. Tang T. P., Wang W. L., Wang S. F. The luminescence characteristics of ZnS_xSe_{1-x} phosphor powder // *Journal of alloys and compounds*. 2009. Vol. 488, No. 1. P. 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.098>

15. Improved photovoltaic performance and stability of quantum dot sensitized solar cells using Mn–ZnSe shell structure with enhanced light absorption and recombination control / C. V. Gopi, M. Venkata-Haritha, S. K. Kim, H. J. Kim // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, No. 29. P. 12552–12563. <https://doi.org/10.1039/C5NR03291A>

16. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. V. Shtansky // *International materials reviews*. 2017. Vol. 62, No. 4. P. 203–239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>

17. Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides / A. A. Markov, I. A. Filimonov, A. V. Poletaev, S. G. Vadchenko, K. S. Martirosyan // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013. Vol. 22, No. 2. P. 69–76. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
18. Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission / G. Liu, X. Yuan, J. Li, K. Chen, Y. Li, L. Li // *Materials & Design*. 2016. Vol. 97. P. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>
19. Tian Z. Preparation of ZnSe powder by vapor reaction during combustion synthesis / Z. Tian, Z. Chen, X. Yuan, W. Cui, J. Zhang, S. Sun, G. Liu // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No. 14. P. 18135–18139. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.321>
20. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. The peculiarities of the properties of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis // *Functional materials*. 2018. Vol. 4. P. 665. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>
21. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. Research of photoluminescence spectra of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals obtained by method of self-propagation high-temperature synthesis // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, No. 4. P. 04031–04031-5. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)
22. Obtaining of nanocrystals $ZnS:Mn$ by means of self-propagating high-temperature synthesis / M. F. Bulaniy, A. V. Kovalenko, A. S. Morozov, O. V. Khmelenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 2. P. 02007. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
23. Taguchi T., Kawakami Y., Yamada Y. Interface properties and the effect of strain of ZnSe/ZnS strained-layer superlattices // *Physica B: Condensed Matter*. 1993. Vol. 191, No. 1-2. P. 23–44. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)
24. Alghamdi Y. Composition and band Gap controlled AACVD of ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} thin films using novel single Source precursors // *Materials Sciences and Applications*. 2017. Vol. 8, No. 10. P. 726–737. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.810052>
25. ZnO/ ZnS_xSe_{1-x} core/shell nanowire arrays as photoelectrodes with efficient visible light absorption / Z. Wang, X. Zhan, Y. Wang, M. Safdar, M. Niu, J. Zhang, Y. Huang, J. He // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, No. 7. P. 073105. <https://doi.org/10.1063/1.4745918>
26. Trubaieva O. G., Chaika M. A., Zelenskaya O. V. Mixed ZnS_xSe_{1-x} crystals as a possible material for alpha-particle and X-ray detectors // *Ukrainian journal of physics*. 2018. Vol. 63, No. 6. P. 546–551. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.6.546>
27. Luminescent method for determining low concentrations of a substance in optically dense media / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, E. F. Martynovich, A. N. Novikov, A. P. Stupak // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2011. Vol. 78, No. 5. P. 725–732. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9524-8>

28. Avilés M. A., Gotor F. J. Tuning the excitation wavelength of luminescent Mn^{2+} -doped ZnS_xSe_{1-x} obtained by mechanically induced self-sustaining reaction // *Optical Materials*. 2021. Vol. 117. P. 111121. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111121>

29. Kovalenko A. V., Plakhtiy E. G., Vovk S. M. Application of derivative spectroscopy method to photoluminescence in ZnS: Mn nanocrystals // *Ukrainian journal of physical optics*. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 133–138. <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/133/2018>

30. Kovalenko O. V., Vovk S. M., Plakhtii Y. G. Method of smoothing photoluminescence spectra // *Journal of Physics and Electronics*. 2018. Vol. 26, No. 2. P. 73–80. <https://doi.org/10.15421/331828>

31. Photoluminescence and micro-Raman scattering in Mn-doped ZnS nanocrystalline semiconductors / R. D. Yang, S. Tripathy, F. E. Tay, L. M. Gan, S. J. Chua // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2003. Vol. 21, No. 3. P. 984–988. <https://doi.org/10.1116/1.1568350>

32. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS: Mn depending on size of its particles / Y. Y. Bacherikov, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk, R. V. Kurichka, O. B. Okhrimenko, S. E. Zelen-sky, S. A. Kravchenko // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 194. P. 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>

33. Li X. Controlling the morphology of ZnS: Mn^{2+} nanostructure in hydrothermal process using different solvents and surfactants / X. Li, F. Zhang, C. Ma, Y. Deng, L. Zhang, Z. Lu, N. He // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013. Vol. 5, No. 2. P. 271–276. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1495>

34. Evaluation of the segregation of paramagnetic impurities at grain boundaries in nanostructured ZnO films / D. Ghica, M. Stefan, C. Ghica, G. E. Stan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, No. 16. P. 14231–14238. <https://doi.org/10.1021/am5035329>

References

1. Zhou Q., Bai Z., Lu W. G., Wang Y., Zou B., Zhong H. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights. *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, no. 41, pp. 9163–9168. <https://doi.org/10.1002/adma.201602651>

2. Deopa N., Rao A. S., Choudhary A., Saini S., Navhal A., Jayasimhadri M., Haranath D., Prakash G. V. Photoluminescence investigations on Sm^{3+} ions doped borate glasses for tri-color w-LEDs and lasers. *Materials Research Bulletin*, 2018, vol. 100, pp. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.019>

3. Adachi S. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 202, pp. 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
4. Wang Z., Zeng H., Sun L. Graphene quantum dots: versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, vol. 3, no. 6, pp. 1157–1165. <https://doi.org/10.1039/C4TC02536A>
5. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principles of instrumental analysis. Cengage learning, 2017. 961 p.
6. Kaszewski J., Kiełbik P., Wolska E., Witkowski B., Wachnicki Ł., Gajewski Z., Godlewski M., Godlewski M. M. Tuning the luminescence of ZnO: Eu nanoparticles for applications in biology and medicine. *Optical Materials*, 2018, vol. 80, pp. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.028>
7. Zakhvalinskii V. S., Nguyen Thi Tham Hong, Pilyuk E. A., Emelaynov V. M. Sintez i issledovanie elektroprovodnosti materialov solnechnoi energetiki Cu_2SnS_3 i Cu_2ZnSnS_4 [Synthesis and study of electrical conductivity properties of solar energy materials Cu_2SnS_3 and Cu_2ZnSnS_4]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 58–66.
8. Yang H., Yang S., Kong J., Dong A., Yu S. Obtaining information about protein secondary structures in aqueous solution using Fourier transform IR spectroscopy. *Nature protocols*, 2015, vol. 10, no. 3, pp. 382–396. <https://doi.org/10.1038/nprot.2015.024>
9. Bacherikov Y. Y., Vorona I. P., Markevich I. V., Korsunskaya N. O., Kurichka R. V. Competition of the self-activated and Mn-related luminescence in ZnS single crystals. *Solid State Communications*, 2018, vol. 274, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.02.017>
10. Nekrasov A. A., Ivanov V. F., Vannikov A. V. Effect of pH on the structure of absorption spectra of highly protonated polyaniline analyzed by the Alentsev – Fock method. *Electrochimica acta*, 2001, vol. 46, no. 26–27, pp. 4051–4056. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00693-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00693-4)
11. Slyotov M. M., Gavaleshko O. S., Kinzerska O. V. Preparation and luminescent properties of α -ZnSe heterolayers with surface nanostructure. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, no. 5, pp. 05046. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05046](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05046)
12. OriginPro 9.1. OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Suite 303, Northampton, MA 01060, United States. 1800-969-7720. Available at: www.OriginLab.com. (accessed 16.12.2021)
13. Sadekar H. K., Ghule A. V., Sharma R. Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured $ZnS_{1-x}Se_x$ thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 18, pp. 5525–5531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>

14. Tang T. P., Wang W. L., Wang S. F. The luminescence characteristics of ZnS_xSe_{1-x} phosphor powder. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 488, no. 1, pp. 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.098>
15. Gopi C. V., Venkata-Haritha M., Kim S. K., Kim H. J. Improved photovoltaic performance and stability of quantum dot sensitized solar cells using Mn–ZnSe shell structure with enhanced light absorption and recombination control. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 29, pp. 12552–12563. <https://doi.org/10.1039/C5NR03291A>
16. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Shtansky D. V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International materials reviews*, 2017, vol. 62, no. 4, pp. 203–239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
17. Markov A. A., Filimonov I. A., Poletaev A. V., Vadchenko S. G., Martirosyan K. S. Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 69–76. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
18. Liu G., Yuan X., Li J., Chen K., Li Y., Li L. Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission. *Materials & Design*, 2016, vol. 97, pp. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>
19. Tian Z., Chen Z., Yuan X., Cui W., Zhang J., Sun S., Liu G. Preparation of ZnSe powder by vapor reaction during combustion synthesis. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 14, pp. 18135–18139. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.321>
20. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. The peculiarities of the properties of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Functional materials*, 2018, vol. 4, pp. 665. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>
21. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. Research of photoluminescence spectra of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals obtained by method of self-propagation high-temperature synthesis. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 04031-1-04031-5. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)
22. Bulaniy M. F., Kovalenko A. V., Morozov A. S., Khmelenko O. V. Obtaining of Nanocrystals ZnS:Mn by means of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, no. 2, pp. 02007. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
23. Taguchi T., Kawakami Y., Yamada Y. Interface properties and the effect of strain of ZnSe/ZnS strained-layer superlattices. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, vol. 191, no. 1-2, pp. 23–44. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)
24. Alghamdi Y. Composition and band Gap controlled AACVD of ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} thin films using novel single Source precursors. *Materials Sciences and Applications*, 2017, vol. 8, no. 10, pp. 726–737. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.810052>

25. Wang Z., Zhan X., Wang Y., Safdar M., Niu M., Zhang J., Huang Y., He J. ZnO/ZnS_xSe_{1-x} core/shell nanowire arrays as photoelectrodes with efficient visible light absorption. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, no. 7, pp. 073105. <https://doi.org/10.1063/1.4745918>
26. Trubaieva O. G., Chaika M. A., Zelenskaya O. V. Mixed ZnS_xSe_{1-x} crystals as a possible material for alpha-particle and X-ray detectors. *Ukrainian journal of physics*, 2018, vol. 63, no. 6, pp. 546–551. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.6.546>
27. Voitovich A. P., Kalinov V. S., Martynovich E. F., Novikov A. N., Stupak A. P. Luminescent method for determining low concentrations of a substance in optically dense media. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2011, vol. 78, no. 5, pp. 725–732. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9524-8>
28. Avilés M. A., Gotor F. J. Tuning the excitation wavelength of luminescent Mn²⁺-doped ZnS_xSe_{1-x} obtained by mechanically induced self-sustaining reaction. *Optical Materials*, 2021, vol. 117, pp. 111121. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111121>
29. Kovalenko A. V., Plakhtiy E. G., Vovk S. M. Application of derivative spectroscopy method to photoluminescence in ZnS:Mn nanocrystals. *Ukrainian journal of physical optics*, 2018, vol. 19, no. 3, pp. 133–138. <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/133/2018>
30. Kovalenko O. V., Vovk S. M., Plakhtii Y. G. Method of smoothing photoluminescence spectra. *Journal of Physics and Electronics*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 73–80. <https://doi.org/10.15421/331828>
31. Yang R. D., Tripathy S., Tay F. E., Gan L. M., Chua S. J. Photoluminescence and micro-Raman scattering in Mn-doped ZnS nanocrystalline semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2003, vol. 21, no. 3, pp. 984–988. <https://doi.org/10.1116/1.1568350>
32. Bacherikov Y. Y., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Kurichka R. V., Okhrimenko O. B., Zelensky S. E., Kravchenko S. A. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS:Mn depending on size of its particles. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 194, pp. 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>
33. Li X., Zhang F., Ma C., Deng Y., Zhang L., Lu Z., He N. Controlling the morphology of ZnS: Mn²⁺ nanostructure in hydrothermal process using different solvents and surfactants. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 271–276. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1495>
34. Ghica D., Stefan M., Ghica C., Stan G. E. Evaluation of the segregation of paramagnetic impurities at grain boundaries in nanostructured ZnO films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 16, pp. 14231–14238. <https://doi.org/10.1021/am5035329>

Информация об авторах / Information about the Authors

Плахтий Евгений Георгиевич, соискатель кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: plakhtii.ev@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3805-5026

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

Бочаров Иван Вячеславович, аспирант кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: 992282@bsu.edu.ru

Evgenii G. Plakhtii, Appicante of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: plakhtii.ev@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3805-5026

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

Ivan V. Bocharov, Post-Graduate Student of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: 992282@bsu.edu.ru

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-118-130>



Микрофлюидные устройства со встроенными управляемыми источниками магнитного поля

Е. А. Соколов¹, Д. А. Калюжная¹, А. О. Васильева¹, П. А. Ряполов¹✉

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

✉ e-mail: r-piter@yandex.ru

Резюме

Цель работы. Разработать эффективную технологию создания микрофлюидных чипов для исследования динамики магнитных жидких сред с немагнитными включениями с помощью управляемого воздействия источниками магнитного поля на основе постоянных магнитов, электромагнитов, а также их комбинации.

Методы. Рассмотрено несколько методов изготовления микрофлюидных чипов на основе сэндвич-структуры с использованием пленки Parafilm®, а также микрофлюидики PDMS с использованием стандартного 3D-принтера, ABS-пластика и ацетона. Эксперименты проведены на установках, разработанных на основе известных методов и оборудования для магнитных измерений и изготовленных самостоятельно. В качестве источников неоднородного магнитного поля используются различные комбинации электрических катушек и постоянных магнитов.

Результаты. Проведён аналитический обзор известных методов производства микрофлюидных чипов. Большинство из них требуют дорогостоящего оборудования и чистых комнат, однако ряд из них основан на использовании доступных расходных материалов и не требует специфических условий. К ним относятся технологии на основе пленки Parafilm®, а также PDMS чипы с удаляемым ABS каркасом. С использованием каждой из технологий была изготовлена серия микрофлюидных чипов, в процессе производства которых менялись технологические параметры: температура, давление и время спекания, состав полимерной матрицы и технология промывки. Оптимальная технология производства была определена на основании микроскопического анализа и технологических испытаний.

Заключение. В работе рассмотрено несколько технологий производства микрофлюидных устройств. Определены оптимальные параметры изготовления чипов на основе сэндвич-структур Plexiglass – Parafilm® – Plexiglass. Предложен оригинальный вариант изготовления микрофлюидного устройства с интегрированным миниатюрным источником магнитного поля на основе технологии ESCARGOT. Полученные результаты могут быть полезны для разработки устройств по управляемому воздействию на умные материалы в микрофлюидных чипах.

Ключевые слова: микрофлюидика; микрофлюидный чип; магнитное поле; Парафильм, сэндвич-структура.

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

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00311, <https://rscf.ru/project/22-22-00311/>.

© Соколов Е. А., Калюжная Д. А., Васильева А. О., Ряполов П. А., 2022

Для цитирования: Микрофлюидные устройства со встроенными управляемыми источниками магнитного поля / Е. А. Соколов, Д. А. Калюжная, А. О. Васильева, П. А. Ряполов // *Известия Юго-Западного государственного университета*. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 118–130. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-118-130>

Поступила в редакцию 24.01.2022

Подписана в печать 21.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Microfluidic Devices with Integrated Controlled Magnetic Field Sources

**Evgeny A. Sokolov¹, Dariya A. Kalyuzhnaya¹, Anastasia O. Vasilyeva¹,
Petr A. Ryapolov¹✉**

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

✉ e-mail: r-piter@yandex.ru

Abstract

The purpose of the work: To develop an effective technology for creating microfluidic chips for studying the dynamics of magnetic fluid media with non-magnetic inclusions using controlled exposure to magnetic field sources based on permanent magnets, electromagnets, and their combinations.

Methods. To consider several methods of manufacturing microfluidic chips based on a sandwich structure using Parafilm® film, as well as PDMS microfluidics using a standard 3D printer, ABS plastic and acetone. The experiments were carried out on installations developed on the basis of known methods and equipment for magnetic measurements and manufactured independently. Various combinations of electric coils and permanent magnets are used as sources of an inhomogeneous magnetic field.

Results. An analytical review of known methods for the production of microfluidic chips was carried out. Most of them require expensive equipment and clean rooms, but a number of them are based on the use of available consumables and do not require specific conditions. These include technologies based on Parafilm® film, as well as PDMS chips with a removable ABS frame. For each of the technologies, a series of microfluidic chips was manufactured, during the production of which technological parameters changed: temperature, pressure and sintering time, the composition of the polymer matrix and the washing technology. The optimal production technology was determined on the basis of microscopic analysis and technological tests.

Conclusion. The paper considers several technologies for the production of microfluidic devices. Optimal parameters for manufacturing chips based on Plexiglass - Parafilm® – Plexiglass sandwich structures have been determined. An original variant of manufacturing a microfluidic device with an integrated miniature magnetic field source based on ESCARGOT technology is proposed. The results obtained can be useful for the development of devices for controlled exposure to smart materials in microfluidic chips.

Keywords: microfluidics; microfluidic chip; magnetic field; Parafilm; sandwich structure.

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

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-22-003113 <https://rscf.ru/project/22-22-00311/>.

For citation: Sokolov E. A., Kalyuzhnaya D. A., Vasilyeva A. O., Ryapolov P. A. Microfluidic devices with integrated controlled magnetic field sources *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 118–130. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-118-130>

Received 24.01.2022

Accepted 21.02.2022

Published 30.03.2021

Введение

Микрофлюидика – одна из самых быстрорастущих областей инженерии, химии и биологии благодаря способности контролировать микродозы и микропотoki. В этом масштабе многие традиционные варианты управления динамикой многофазных систем не работают; значительные возможности бесконтактного управления открывает магнитное поле.

Магнитные жидкости представляют собой коллоидный раствор наноразмерных магнитных наночастиц, покрытых поверхностно-активным веществом в жидкости-носителе [1–5]. Магнитные жидкости позволяют добиться уникального сочетания: текучести и активного отклика на внешние, в первую очередь магнитные воздействия [6–10].

Управляемое воздействие на немагнитные капли в магнитной жидкости является актуальной тематикой недавних исследований [11–13]. В работе [14] исследована миграция и слияние капель воды в магнитной жидкости в микроканале в неоднородном магнитном поле.

Важнейшей проблемой капельной микрофлюидики является разработка систем надежной генерации капель микронных размеров [15]. Управление данными осуществляется подводом различных видов энергии к границе раздела жидкость-жидкость. Управляемое магнитное поле представляется перспективным способом управления процессом генерации капель, так оно воздействует

бесконтактно, не приводит к нагреву и изменению физических свойств многофазной системы.

Микрофлюидные чипы могут быть изготовлены множеством различных способов, одним из наиболее популярных вариантов является использование пленки Parafilm®. Parafilm® представляет собой термопластичную пленку, которая позволяет ей оставаться твердой при комнатной температуре и плавиться при температуре примерно выше 60°C. Наиболее сложным моментом при производстве микрофлюидных чипов подобным способом является подбор режима и температуры нагрева при спекании чипа. В работе [16] указано, что чип размещали на теплой плитке в течение нескольких минут, в статье [17] сэндвич-структура нагревалась до 75°C, в работе [18] чип нагревали при температуре 120°C от двух до 10 минут в зависимости от материала чипа. Влияние температуры нагрева подробно изучено в работе [19], в которой исследованы PET–Parafilm®–PET сэндвич-структуры, полученные с помощью ламинации. В данной работе было выяснено, что оптимальной температурой является 35°C.

Еще одним вариантом изготовления микрофлюидных чипов является технология Embedded SCAffold RemovinG Open Technology (ESCARGOT) [20], заключающаяся в изготовлении микроканальной структуры посредством 3D-печати ABS-пластика. Затем эти каркасы суспендировали в жидком силиконовом

компаунде (ПДМС), последний отверждали при 75°C в течение 2 часов, после чего погружали в ацетон на 12 часов, растворяя каркасы, сделанные из ABS-пластика. Заключительная промывка ацетоном полностью очистила внутренний канал, фактически создав микрофлюидное устройство PDMS.

Проведенный литературный обзор показывает, что существует несколько технологий изготовления микрофлюидных чипов, которые могут быть использованы для изготовления систем с интегрированными управляемыми источниками магнитного поля. В данных работах используются различные значения температуры, давления и времени спекания, состава полимерной матрицы и технологии промывки, поэтому представляет интерес сравнение данных методов при производстве серии микрофлюидных чипов.

Материалы и методы

Микрофлюидный чип, конфигурация которого представлена на рисунке 1, использовался в качестве тестового образца. Данный чип предполагается использовать для исследований управляемой динамики немагнитных включений в магнитной жидкости. Заполнение магнитной жидкостью будет осуществляться через вход 1, подача немагнитной фазы – через вход 2. Использование внешнего магнитного поля, создавае-

мого кольцевым постоянным магнитом 3, а также электромагнитом, согласно проведенным исследованиям [21–22], позволит создать управляемый счетчик-микродозатор в микрофлюидном исполнении.

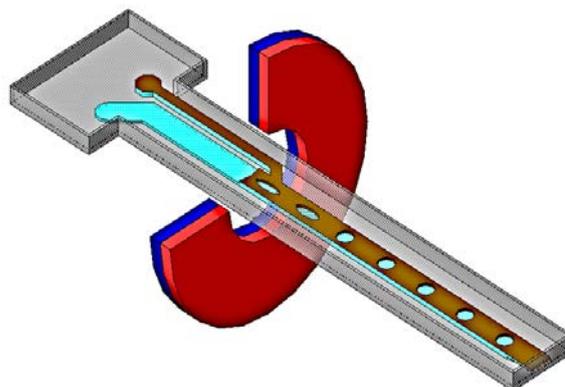


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. The scheme of the experimental setup

Для изготовления микрофлюидных чипов использовалось несколько технологий, параметры которых представлены в таблице.

Шаблоны из пенки Parafilm® были изготовлены на плоттере Gifttec MT-365. При изготовлении микрофлюидных чипов по технологиям 1–4 лазерный станок Raylogic 11G 1290 использовался для обработки оргстекла, плитка ИКА С-Mag HP 7 – для спекания сэндвич-структур, температура контролировалась с помощью тепловизора testo 875-2. Ламинатор Vektor HD-320 использовался для изготовления микрофлюидных пленочных чипов.

Таблица. Технологии изготовления микрофлюидных чипов на основе сэндвич-структур с пленкой Parafilm®

Table. Technologies for producing microfluid chips based on sandwich structures with Parafilm® film

Технология производства чипов / Chip production technology	Параметры / Options		
	сэндвич-структура / Sandwich structure	температура нагрева T , °C / Heating temperature T , °C	время выдержки t , мин / Exposure time, t , min
1 [17]	Plexiglass–Parafilm®–Plexiglass	75	5
2 [18]		120	2–10
3 [16]		40	5
4 [19]	PET–Parafilm®–PET	35	1
5	Plexiglass–Parafilm®–Plexiglass	55	10

Результаты и их обсуждение

При изготовлении чипов по технологиям 1–2 (см. табл.) наблюдалось сужение микроканалов, а иногда и полное их перекрытие. Фотография данных дефектов, полученная с помощью микроскопа Микмед 5.0, представлена на рисунке 2. Появление данных дефектов вызвано плавлением пленки Parafilm® при внешнем давлении. Также было установлено, что в результате воздействия повышенных температур образуются раковины, микрофотография которых приведена на рисунке 3. При изготовлении микрофлюидных чипов по технологии 3 наблюдалась разгерметизация чипа, вызванная неполной проклейкой пленки Parafilm® при данной температуре.

Также при производстве чипов по технологиям 1–3 с помощью термофотографии было установлено, что лабораторная электроплитка имеет области неравномерного нагрева, что может отразиться на качестве изделия.

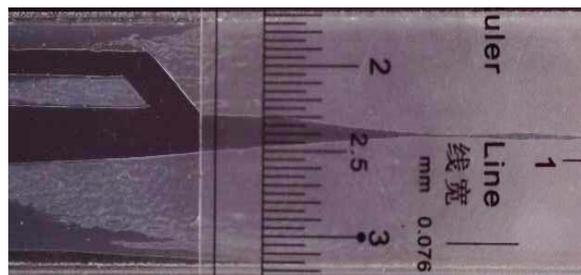


Рис. 2. Фотография сужения микроканалов

Fig. 2. Photo of narrowing of microchannels

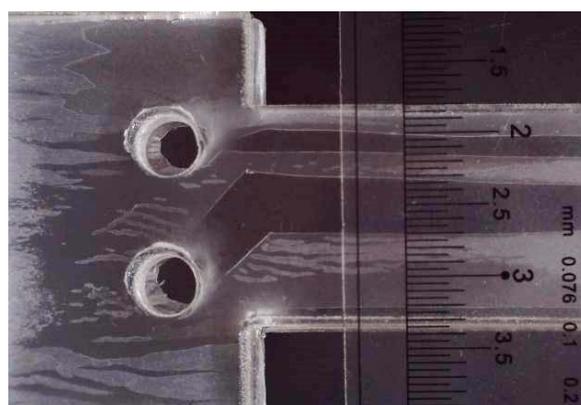


Рис. 3. Фотографии дефектов в виде раковин

Fig. 3. Photos of shell defects

Более равномерный нагрев может быть обеспечен с помощью технологии

ламминации 4, с помощью которой было проведено исследование температуры спекания на качество склейки чипа и уменьшение толщины каналов. Для этого была изготовлена серия чипов с

каналом шириной 3 мм, которая была ламинирована при различных температурах. Зависимость относительного уменьшения ширины канала от температуры представлена на рисунке 4.

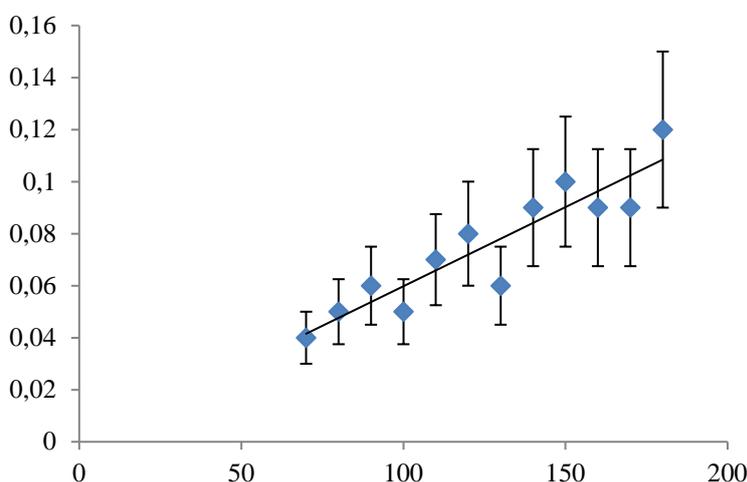


Рис. 4. Зависимость относительного уменьшения ширины канала от температуры

Fig. 4. The dependence of the relative decrease the channel width on temperature

При проведении эксперимента было установлено, что при температуре меньше 50°C наблюдается неполная проклейка пленки Parafilm®, а при превышении 60°C пленка Parafilm® плавится, в результате чего наблюдается уменьшение толщины каналов. Также было установлено, что при заполнении магнитной жидкостью в магнитном поле микрофлюидные чипы, изготовленные на основе сэндвич-структур Plexiglass – Parafilm® – Plexiglass, деформируются. Причиной этого является низкая жесткость получаемых структур.

На основании проведенных исследований, с учетом выявленных особенностей и недостатков технологий производства микрофлюидных чипов 1–4, был предложен оптимальный вариант, при-

веденный в таблице под номером 5. Данная технология, схема которой представлена на рисунке 5, состоит из следующих операций:

1. Изготовление слоев чипа: оргстекло с помощью обработки на лазерном станке Raylogic 11G 1290, пленка Parafilm® на плоттере Giftec MT-365
2. Сборка сэндвич-структуры с помощью зажимов.
3. Предварительный нагрев электроплитки с массивной металлической пластиной для равномерного распределения тепла до 55°C.
4. Спекание с контролем равномерности прогрева до 55°C с помощью тепловизора.
5. Разборка изделия, приклеивание коннекторов.

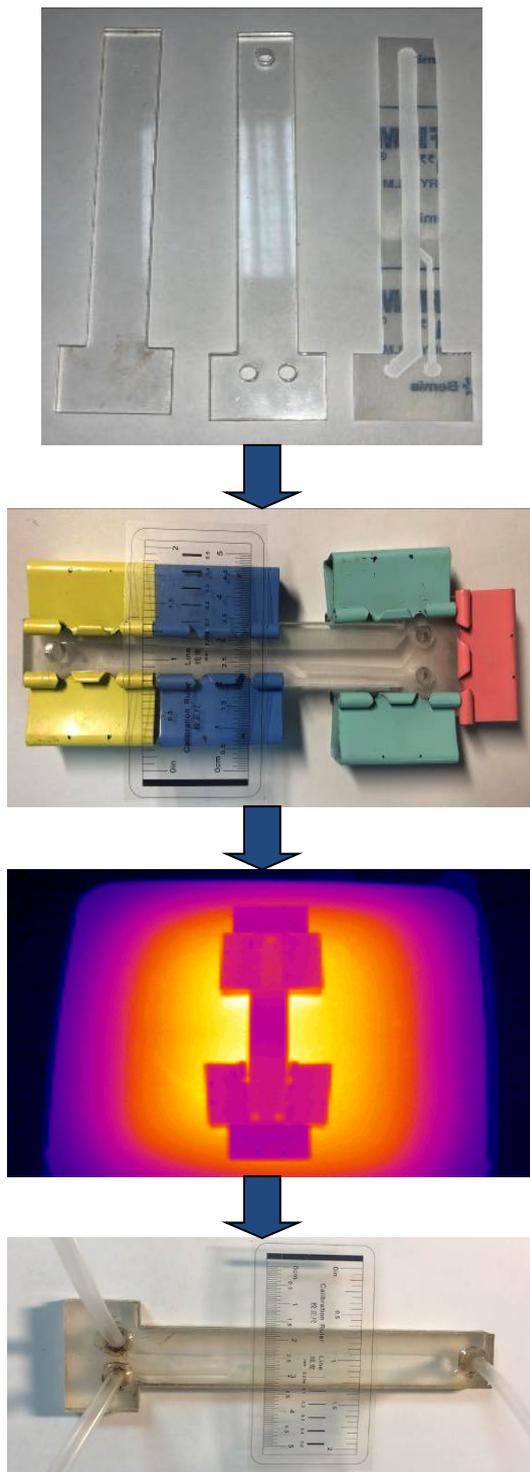


Рис. 5. Технология производства микрофлюидных чипов на основе сэндвич-структур с пленкой Parafilm®

Fig. 5. Technology for the production of microfluidic chips based on the sandwich structures with Parafilm® film

Фотография экспериментальной установки по исследованию динамики немагнитных включений в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле в микрофлюидном чипе, изготовленном по технологии 5, представлена на рисунке 6, а. Результаты микрофотографии, полученной на данной установке, приведены на рисунке 6, б.

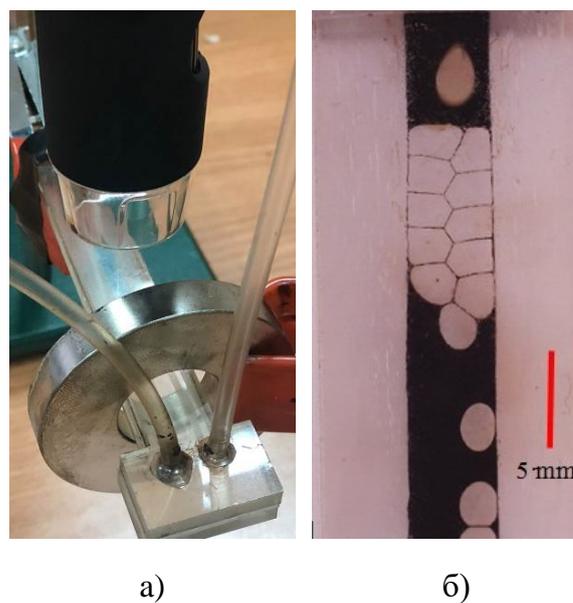


Рис. 6. Экспериментальная установка на основе микрофлюидного чипа: а – общий вид; б – микрофотография динамики немагнитных включений в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле

Fig. 6. Experimental setup based on a microfluidic chip: а – general view; б – the micrograph of the dynamics of non-magnetic inclusions in a magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field

К недостаткам технологии производства микрофлюидных чипов на основе сэндвич-структур Plexiglass – Parafilm® – Plexiglass можно отнести ограничения, связанные с минимальной

шириной прослойки пленки между соседними каналами в 1 мм, которая обеспечивает герметичность чипа, а также невозможность интеграции источников управляемых внешних воздействий, например: магнитов, электродов, нагревательных элементов и т. д. Этим недостатком лишена технология (ESCARGOT) [20], заключающаяся в изготовлении микроканальной структуры посредством 3D-печати ABS-пластика. С помощью нее были изготовлены микрофлюидные чипы на основе двух прозрачных двухкомпонентных силиконовых компаундов REXANT ПК-68 и Силагерм 2104. Для изготовления схемы-каркаса микрофлюидных каналов использовался 3D-принтер Picaso.

Схема изготовления микрофлюидных чипов с интегрированными источниками магнитного поля на основе ESCARGOT представлена на рисунке 7, она включает:

- 1) изготовление компьютерной трехмерной модели каналов микрофлюидного чипа;
- 2) печать модели на 3D-принтере Picaso;
- 3) сборку схемы-каркаса микрофлюидных каналов, источников магнитного поля в форме для заливки;
- 4) подготовку компаунда, которая включает спешивание его компонентов и дегазацию;
- 5) заливка компаунда в форму;
- 6) выдержку в 24 часа и изъятие чипа из формы.
- 7) промывку чипа в ацетоне для удаления ABS-пластика.

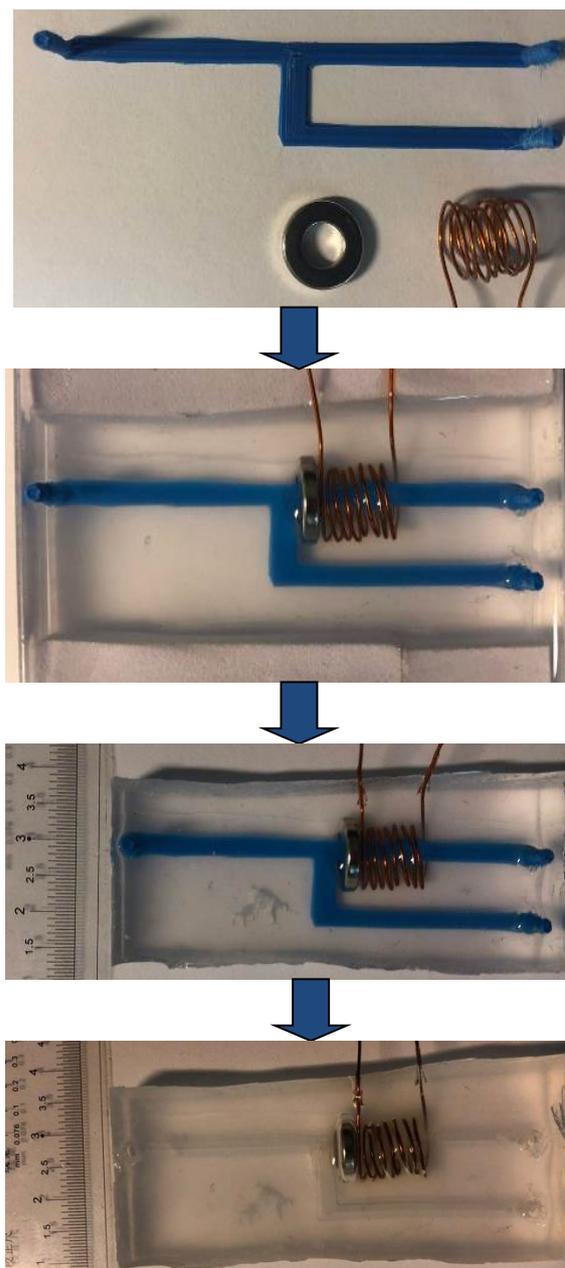


Рис. 7. Производство микрофлюидных чипов на основе ESCARGOT

Fig. 7. Production of microfluidic chips based on ESCARGOT

По итогам изготовления микрофлюидных чипов установлено, что наилучшим компаундом для их изготовления является Силагерм 2104. Изделия из компаунда REXANT ПК-68 после промывки ацетоном становились хрупкими и мутнели.

Выводы

В работе рассмотрено несколько технологий производства микрофлюидных устройств. Определены оптимальные параметры изготовления чипов на основе сэндвич-структур Plexiglass–Parafilm®–Plexiglass. Предложен оригинальный вариант изготовления микро-

флюидного устройства с интегрированным миниатюрным источником магнитного поля на основе технологии ESCARGOT. Полученные результаты могут быть полезны для разработки устройств по управляемому воздействию на умные материалы в микрофлюидных чипах.

Список литературы

1. Rosensweig R. E. Ferrohydrodynamics. Courier Corporation, 1985. 348 p.
2. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
3. Synchronous magnetic control of water droplets in bulk ferrofluid / G. Katsikis, A. Breant, A. Rinberg, M. Prakash // *Soft matter*. 2018. Vol. 14, No. 5. P. 681–692.
4. Баштовой В. Г., Берковский Б. М., Вислович А. Н. Введение в термомеханику магнитных жидкостей. М.: ИВТАН, 1985. 188 с.
5. Полунин В. М. Акустические эффекты в магнитных жидкостях. М.: Физматлит, 2008. 208 с.
6. Instability of the flow of a magnetic liquid pushing down an air cavity / M. L. Boev, V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, V. G. Bashtovoi, A. G. Reks, Yu. B. Kazakov, I. M. Aref'ev, T. A. Aref'eva // *Russian Physics Journal*. 2015. Vol. 57, is. 10. P. 1348–1355.
7. Возмущение намагниченности магнитной жидкости ультразвуковыми колебаниями, сопровождающими звуковую волну / В. М. Полунин, А. М. Стороженко, П. А. Ряполов, А. О. Танцюра, Ю. Б. Казаков, Т. А. Арефьева, И. М. Арефьев, Ю. А. Нерочев, В. И. Коротковский // *Акустический журнал*. 2014. Т. 60, № 5. С. 476–482.
8. Захват и передислокация порции воздуха управляемым потоком нанодисперсной магнитной жидкости / В. Г. Баштовой, В. М. Полунин, М. Л. Боев, П. А. Ряполов // *Нанотехника*. 2013. № 1(33). С. 84–91.
9. Захват воздушной полости плоским каналом с магнитной жидкостью в кольцевом магните / П. А. Ряполов, В. М. Полунин, Е. Б. Постников, В. Г. Баштовой, А. Г. Рекс, Е. А. Соколов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2020. Т. 63, № 6. С. 163–169.
10. Ряполов П. А., Соколов Е. А. Динамика немагнитных жидких и газообразных включений в магнитной жидкости в магнитном поле кольцевого магнита // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021. Т. 11, № 1. С. 102–113.

11. Synchronous magnetic control of water droplets in bulk ferrofluid / G. Katsikis, A. Breant, A. Rinberg, M. Prakash // *Soft matter*. 2018. Vol. 14, No. 5. P. 681–692.

12. Zakinyan A. R., Zakinyan A. A. Rotating field induced torque on ferrofluid emulsion with deformable dispersed phase microdrops // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2020. Vol. 314. P. 112347.

13. Magnetic field-driven deformation, attraction, and coalescence of nonmagnetic aqueous droplets in an oil-based ferrofluid / C. A. Rigoni, J. Fresnais, D. Talbot, R. Massart, R. Perzynski, J. C. Bacri, A. Abou-Hassan // *Langmuir*. 2020. Vol. 36, No. 18. P. 5048–5057.

14. Cross-stream migration and coalescence of droplets in a microchannel co-flow using magnetophoresis / U. Banerjee, C. Mandal, S. K. Jain, A. K. Sen // *Physics of Fluids*. 2019. Vol. 31, No. 11. P. 112003.

15. Active droplet generation in microfluidics / Z. Z. Chong, S. H. Tan, A. M. Gañán-Calvo, S. B. Tor, N. H. Loh, N. T. Nguyen // *Lab on a Chip*. 2016. Vol. 16, No. 1. P. 35–58.

16. Wang Q., Bentley M. R., Steinbock O. Self-organization of layered inorganic membranes in microfluidic devices // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, No. 26. P. 14120–14127.

17. Gravity effects on mixing with magnetic micro-convection in microfluidics / G. Kitenbergs, A. Tatuļčenkova, L. Puķina, A. Cēbers // *The European Physical Journal E*. 2018. Vol. 41, No. 11. P. 1–11.

18. Yu L., Shi Z. Z. Microfluidic paper-based analytical devices fabricated by low-cost photolithography and embossing of Parafilm® // *Lab on a Chip*. 2015. Vol. 15, No. 7. P. 1642–1645.

19. Fast prototyping of a customized microfluidic device in a non-clean-room setting by cutting and laminating Parafilm® / Y. Lu, Z. Shi, L. Yu, C. M. Li // *RSC advances*. 2016. Vol. 6, No. 88. P. 85468–85472.

20. Saggiomo V., Velders A. H. Simple 3D printed scaffold-removal method for the fabrication of intricate microfluidic devices // *Advanced science*. 2015. Vol. 2, No. 9. P. 1500125.

21. The behaviour of gas inclusions in a magnetic fluid in a non-uniform magnetic field / P. A. Ryapolov, V. M. Polunin, E. B. Postnikov, V. G. Bashtovoi, A. G. Reks, E. A. Sokolov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. Vol. 497. P. 165925.

22. Поведение капель воды в магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле кольцевого магнита / П. А. Ряполов, Е. А. Соколов, И. А. Шабанова, А. О. Васильева, Д. А. Калюжная, А. В. Кузько // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2020. Т. 10, № 3. С. 45–57.

References

1. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Courier Corporation, 1985. 348 p.
2. Taketomi S., Chikazumi S. *Magnitnye zhidkosti [Magnetic fluids]*. Moscow, Mir Publ., 1993. 272 p.
3. Katsikis G., Katsikis G., Breant A., Rinberg A., Prakash M. Synchronous magnetic control of water droplets in bulk ferrofluid. *Soft matter.*, 2018, vol. 14, no. 5, pp. 681–692.
4. Bashtovoi V. G., Berkovsky B. M., Vislovich A. N. *Vvedenie v termomekhaniku magnitnykh zhidkosti [Introduction to thermomechanics of magnetic fluids]*. Moscow, IVTAN Publ., 1985. 188 p.
5. Polunin V. M. *Akusticheskie efekty v magnitnykh zhidkostyakh [Acoustic effects in magnetic fluids]*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2008. 208 p.
6. Boev V. M., Polunin V. M., Ryapolov P. A., Bashtovoi V. G., Reks A. G., Kazakov Yu. B., Aref'ev I. M., Aref'eva T. A. Instability of the flow of a magnetic liquid pushing down an air cavity. *Russian Physics Journal*, 2015, vol. 57, is. 10, pp. 1348–1355.
7. Polunin V. M., Storozhenko A. M., Ryapolov P. A., Tantsyura A. O., Kazakov Yu. B., Arefieva T. A., Arefiev I. M., Nerochev Yu. A., Korotkovsky V. I. *Vozmushchenie namagnichennosti magnitnoi zhidkosti ul'tramalymi teplovymi kolebaniyami, soprovozhdayushchimi zvukovuyu volnu [Perturbation of the magnetization of a magnetic fluid by ultrasmall thermal vibrations accompanying an acoustic wave]*. *Akusticheskii zhurnal = Acoustic journal*, 2014, vol. 60, no. 5, pp. 476–482.
8. Bashtovoi V. G., Polunin V. M., Boev M. L., Ryapolov P. A. *Zakhvat i peredislokatsiya portsii vozdukhа upravlyaemym potokom nanodispersnoi magnitnoi zhidkosti [Capture and redeployment of a portion of air by a controlled flow of nanodispersed magnetic fluid]*. *Nanotechn.*, 2013, no. 1 (33), pp. 84–91.
9. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Postnikov E. B., Bashtova V. G., Reks A. G., Sokolov E. A. *Zakhvat vozdukhnoi polosti ploskim kanalom s magnitnoi zhidkost'yu v kol'tsevom magnite [Capturing an air cavity by a flat channel with magnetic fluid in a ring magnet]*. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika = Proceedings of Higher Educational Institutions. Physics*, 2020, vol. 63, no. 6, pp. 163–169.
10. Ryapolov P. A., Sokolov E. A. *Dinamika nemagnitnykh zhidkikh i gazoobraznykh vkluyucheni v magnitnoi zhidkosti v magnitnom pole kol'tseвого magnita [Dynamics of non-magnetic liquid and gaseous inclusions in a magnetic fluid in the magnetic field of a ring magnet]*. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 102–113.
11. Katsikis G., Breant A., Rinberg A., Prakash M. Synchronous magnetic control of water droplets in bulk ferrofluid. *Soft matter.*, 2018, vol. 14, no. 5, pp. 681–692.

12. Zakinyan A. R., Zakinyan A. A. Rotating field induced torque on ferrofluid emulsion with deformable dispersed phase microdrops. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, vol. 314, p. 112347.

13. Rigoni C., Fresnais J., Talbot D., Massart R., Perzynski R., Bacri J. C., Abou-Hasan A. Magnetic field-driven deformation, attraction, and coalescence of nonmagnetic aqueous droplets in an oil-based ferrofluid. *Langmuir*, 2020, vol. 36, no. 18, pp. 5048–5057.

14. Banerjee U., Mandal C., Jain S. K., Sen A. K. Cross-stream migration and coalescence of droplets in a microchannel co-flow using magnetophoresis. *Physics of Fluids*, 2019, vol. 31, no. 11, p. 112003.

15. Chong Z. Z., Tan S. H., Gañán-Calvo A. M., Tor S. B., Loh N. H., Nguyen N. T. Active droplet generation in microfluidics. *Lab on a Chip*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 35–58.

16. Wang Q., Bentley M. R., Steinbock O. Self-organization of layered inorganic membranes in microfluidic devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, no. 26, pp. 14120–14127.

17. Kitenbergs G., Tatuļčenkova A., Puķina L., Cēbers A. Gravity effects on mixing with magnetic micro-convection in microfluidics. *The European Physical Journal E*, 2018, vol. 41, no. 11, pp. 1–11.

18. Yu L., Shi Z. Z. Microfluidic paper-based analytical devices fabricated by low-cost photolithography and embossing of Parafilm®. *Lab on a Chip*, 2015, vol. 15, no. 7, pp. 1642–1645.

19. Lu Y., Shi Z., Yu L., Li C. M. Fast prototyping of a customized microfluidic device in a non-clean-room setting by cutting and laminating Parafilm®. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 88, pp. 85468–85472.

20. Saggiomo V., Velders A. H. Simple 3D printed scaffold-removal method for the fabrication of intricate microfluidic devices. *Advanced science*, 2015, vol. 2, no. 9, p. 1500125.

21. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Postnikov E. B., Bashtovoi V. G., Reks A. G., Sokolov E. A. The behaviour of gas inclusions in a magnetic fluid in a non-uniform magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 497, p. 165925.

22. Ryapolov P. A., Sokolov E. A., Shabanova I. A., Vasilyeva A. O., Kalyuzhnaya D. A., Kuzko A. V. Povedenie kapel' vody v magnitnoi zhidkosti v neodnorodnom magnitnom pole kol'tseвого magnita [Behavior of water drops in a magnetic fluid in a non-uniform magnetic field of a ring magnet]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 45–57.

Информация об авторах / Information about the Authors

Соколов Евгений Александрович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9069-010X

Evgeny A. Sokolov, Post-Graduate Student of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: evgeniysokolov1@yandex.ru ORCID: 0000-0002-9069-010X

Калужная Дарья Анатольевна, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kalyuzhnaya.dariya@yandex.ru

Dariya A. Kalyuzhnaya, Student of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kalyuzhnaya.dariya@yandex.ru

Васильева Анастасия Олеговна, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vasilyeva.ao@mail.ru

Anastasia O. Vasilyeva, Student of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vasilyeva.ao@mail.ru

Ряполов Петр Алексеевич, доктор физико-математических наук, доцент, декан естественно-научного факультета, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: r-piter@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0393-3538

Petr A. Ryapolov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Dean Faculty of Natural Sciences, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: r-piter@yandex.ru ORCID: 0000-0003-0393-3538



Структура и фотокаталитические свойства пленок на основе алюмосиликатов

А. И. Горшков¹, Е. Н. Грибанов¹✉, О. И. Марков¹, Э. Р. Оскотская¹

¹ Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева
ул. Комсомольская 95, г. Орёл 302026, Российская Федерация

✉ e-mail: gribanovEN@gmail.com

Резюме

Целью настоящего исследования явился синтез плёнок алюмосиликатов микро- и нанометровой толщины электрохимическим методом и систематическое изучение влияния их структурно-геометрических характеристик на зонную энергетическую структуру и фотокаталитические свойства.

Методы. На алюминиевой подложке электролизом водных растворов Na_2SiO_3 и NaOH различной концентрации при постоянном напряжении в интервале от 8 В до 30 В получены тонкопленочные покрытия алюмосиликатов. Проведено исследование поверхности методом атомно-силовой микроскопии, удельная площадь поверхности определена методом адсорбции метиленового синего. Ширина запрещенной зоны установлена по спектрам диффузного отражения.

Результаты. В работе получены плёночные покрытия на основе высококремниевых алюмосиликатов, близких к структуре MFI и FAU. Проведено систематическое изучение морфологии поверхности. Установлено, что поверхность образцов при напряжении 8 В глобулярная с диаметром глобул от 500 нм до 2,5 мкм, при повышении напряжения – формирование кристаллической структуры, элементами которой являются параллелепипеды с длиной ребер, не превышающей 250 нм. Толщина пленок колеблется в интервале от ~1,0 мкм до ~18,5 мкм, а удельная площадь поверхности от ~250 м²/г до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Предложен механизм формирования алюмосиликатного покрытия. Обнаружено сужение ширины запрещенной зоны алюмосиликатов до 3,10 – 3,32 эВ. Увеличение каталитической активности структур происходит с ростом напряжения, при котором они были получены, что можно объяснить увеличением удельной площади поверхности материала и, следовательно, увеличением концентрации активных центров и площади контакта с молекулами красителя.

Заключение. Приведенные в работе результаты представляют интерес при изучении свойств двумерных объектов, а также при получении новых функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих высокой каталитической активностью.

Ключевые слова: алюмосиликаты; фотокатализ; морфология поверхности; тонкие пленки; текстурные характеристики.

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

Для цитирования: Структура и фотокаталитические свойства пленок на основе алюмосиликатов / А. И. Горшков, Е. Н. Грибанов, О. И. Марков, Э. Р. Оскотская // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 131–145. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-131-145>

Поступила в редакцию 31.01.2022

Подписана в печать 18.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Structure and Photocatalytic Properties Films Based on Aluminosilicates

Aleksandr I. Gorshkov¹, Eugene N. Gribanov¹✉, Oleg I. Markov¹,
Emma R. Oskotskaya¹

¹ Oryol State University named after I.S. Turgenev
95 st. Komsomolskaya, Oryol 302026, Russian Federation

✉ e-mail: gribanovEN@gmail.com

Abstract

Purpose. Synthesis micro- and nanometer-thick aluminosilicate films by electrochemical methods and systematically study the influence of their structural and geometrical characteristics on the band structure and photocatalytic properties.

Methods. Thin-film coatings of aluminosilicates were obtained on an aluminum substrate by electrolysis of Na_2SiO_3 and NaOH solutions of different concentrations at constant voltage in the range from 8 V to 30 V. The surface was studied by atomic force microscopy, the specific surface area was determined by methylene blue adsorption. The width of the forbidden zone has been established by diffuse reflectance spectra.

Results. The film coatings based on high silica aluminosilicates close to the structure of MFI and FAU were obtained. It was found that the surface of the samples at 8 V voltage - globular with a diameter of globules from 500 nm to 2.5 microns, with increasing voltage - the formation of a crystal structure whose elements are parallelepipeds with the length of the edges not exceeding 250 nm. The thickness of the films varies in the range from $\sim 1.0 \mu\text{m}$ to $\sim 18.5 \mu\text{m}$, and the specific surface area from $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ to $\sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ depending on the synthesis conditions. The mechanism of aluminosilicate coating formation was proposed. The narrowing of the band gap width of the aluminosilicates up to 3.10-3.32 eV has been detected. The increase in the catalytic activity of the structures occurs with an increase in the voltage at which they were obtained, which can be explained by an increase in the specific surface area of the material and, consequently, by an increase in the concentration of active centers and the contact area with the dye molecules.

Conclusion. The results presented in this work are of interest in studying the properties of two-dimensional objects, as well as in obtaining new functional materials based on aluminosilicates with high catalytic activity.

Keywords: aluminosilicates; photocatalysis; surface morphology; thin films; texture characteristics.

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

For citation: Gorshkov A. I., Gribanov E. N., Markov O. I., Oskotskaya E. R. Structure and Photocatalytic Properties Films Based on Aluminosilicates. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 131–145. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-131-145>

Received 13.01.2022

Accepted 18.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Фотокатализ является экономически доступной и простой в исполнении технологией, широко применяемой в области органического синтеза [1; 2], альтернативной энергетики [3], при очистке объектов окружающей среды [2; 4–6] и т. д. Потребность в повышении эффективности действия фотокатализаторов создаёт необходимость синтеза новых материалов и изучения их физических, каталитических и физико-химических свойств. Практический интерес представляют алюмосиликаты различной природы. Это связано с их высокой активностью как катализаторов, химической и термической стойкостью, экологичностью, возможностью многократного использования [7; 8]. Структурной особенностью алюмосиликатов является наличие упорядоченной системы пор, в том числе молекулярного размера, что затрудняет транспорт крупных молекул внутрь минерала и приводит к снижению эффективности использования всей площади поверхности минерала, накладывая ограничения на области его практического применения.

Перспективным подходом, направленным на интенсификацию каталитических процессов с участием материалов на основе алюмосиликатов, является проектирование низкоразмерных структур с заданной архитектурой, например, тонких плёнок (2D-структуры) [9–11].

Двумерные структуры на основе алюмосиликатов обладают высоким потенциалом при использовании в качестве монолитных катализаторов, микрореакторов, в качестве матрицы-носителя при синтезе наночастиц металлов. Переход к микро- и наносистемам позволяет минимизировать затруднения, которые возникают при движении молекул по системам пор и каналов к активным центрам в объеме минерала, а также возможно проявление размерного эффекта и, как следствие, изменение электронной структуры и последующее повышение каталитической активности. Тонкопленочные покрытия, в отличие от порошков наночастиц, легко вывести из реакционной среды и позиционировать для достижения максимальной площади облучения светом.

Среди способов получения плёнок можно выделить электрохимический метод [12; 13]. Его достоинствами являются простота технологической организации процесса и возможность регулирования текстурных характеристик поверхности получаемого материала путем варьирования условий синтеза.

Целью настоящей работы явился синтез плёнок алюмосиликатов микро- и нанометровой толщины электрохимическим методом и систематическое изучение влияния их структурно-геометрических характеристик на зонную энергетическую структуру и фотокаталитические свойства.

Материалы и методы

Реакцию электрохимического синтеза проводили в двухэлектродной ячейке с использованием солевого мостика в качестве соединителя анодного и катодного пространства. Электроды из алюминиевой фольги (марка А99, толщина 100 мкм) подготовлены согласно методике [14]. В качестве электролита выступали водные растворы силиката натрия (Na_2SiO_3) и гидроксида натрия (NaOH) различной концентрации. Для контроля напряжения и силы тока в системе использовали соответственно источник постоянного тока GPS 73303 и мультиметр APPA 208. Эксперименты проведены при температуре окружающей среды $20 \pm 1^\circ\text{C}$. После получения плёнки промывали дистиллированной водой и сушили 120 минут при температуре $105 \pm 1^\circ\text{C}$.

Морфологию поверхности образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии (NanoEducator II, NT-MDT) в полуконтактном режиме сканирования с использованием кантилеверов серии Etalon HA_NC/W2C и радиусом острия иглы ~ 10 нм. Толщину определяли толщиномером Horstek TC 515, обеспечивающим разрешающую способность 100 нм и точность измерения $\pm 5\%$. Для определения удельной площади поверхности применен метод адсорбции метиленового синего [15].

О фотокаталитической активности материала судили по реакции разложения органического красителя бриллиантового зеленого под действием света с длинами волн 254 нм и 365 нм. Органическое соединение наносили на поверхность плёнки путем погружения подложки в его водный раствор с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ г/л и выдерживанием в течение 20 минут до установления сорбционного равновесия. Далее образец извлекали и сушили в тёмном месте до воздушно-сухого состояния при температуре $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Об изменении поверхностной концентрации бриллиантового зеленого судили по величине диффузного отражения (спектрофотометр СФ-56 с приставкой ПДО-6) при длине волны 625 нм, соответствующей максимуму поглощения в спектре красителя. Облучение плёнок проводили в светонепроницаемой камере (облучатель ТСХ-254/365) в атмосфере воздуха при постоянной влажности. Далее фиксировали спектр диффузного отражения образца и возвращали его в камеру облучателя.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы нами получены плёночные покрытия на алюминиевой подложке электролизом водных растворов Na_2SiO_3 и NaOH различной концентрации при постоянном напряжении в интервале от 8 В до 30 В (условия получения приведены далее в таблице 1).

Таблица 1. Параметры синтезированных плёнок и условия их получения**Table 1.** Parameters of synthesized films and conditions for their production

<i>U</i> , В	[NaOH] = 0,05 М			[NaOH] = 0,10 М		
	Толщина, мкм / Thickness, Mm	<i>S</i> _{уд} , м ² /Г	<i>R</i> _а , нм	Толщина, мкм / Thickness, Mm	<i>S</i> _{уд} , м ² /Г	<i>R</i> _а , нм
8	12,3±0,4	246,9	281	18,5±0,5	259,4	273
16	7,4±0,3	290,3	18	9,6±0,5	349,8	22
26	2,1±0,6	585,2	16	2,1±0,1	508,6	8
30	0,9±0,4	648,3	55	1,0±0,3	631,8	13

Ранее [16] для каждого исследуемого образца методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии получены EDX-спектры его различных микроучастков, где обнаружены только элементы Si, Al, O, Na, равномерно распределенные по поверхности. ИК-спектры пленок содержат интенсивные полосы поглощения (п.п.) в области частот 900...1250 см⁻¹ и 400...600 см⁻¹, характерные для алюмосиликатов. В КР-спектрах пленок присутствуют п.п. в области 140...270 см⁻¹, что характерно для алюмосиликатов с шестичленными и более циклами, а именно высококремниевых алюмосиликатов, близких к структуре MFI и FAU.

Состояние поверхности раздела фаз является одним из условий, которые определяют интенсивность каталитических процессов. Кристаллиты – структурные элементы поверхности алюмосиликатов. Размер кристаллитов является одним из наиболее важных параметров.

Уменьшение размера структурных элементов приводит к увеличению удельной площади поверхности и избыточной энергии, что и приводит к увеличению всей активности системы.

Типичные АСМ-изображения поверхности подложки после формирования на ней слоя алюмосиликата представлены на рисунке 1. Характерными элементами поверхности являются объёмные фигуры: глобулы или параллелепипеды, образующие единый каркас из пор, выступающих в качестве транспортных каналов при протекании гетерогенных процессов.

Поверхность образцов при напряжении 8 В имеет глобулярную структуру с диаметром глобул от 500 нм до 2,5 мкм. Наблюдаемый перепад высот равен ~3...5 мкм, а средняя арифметическая шероховатость профиля *R*_а, отражающая неровность поверхности, составляет ~270...310 нм. В качестве структурных элементов пленок, полученных при напряжении 16, 26 и 30 В, выступают параллелепипеды.

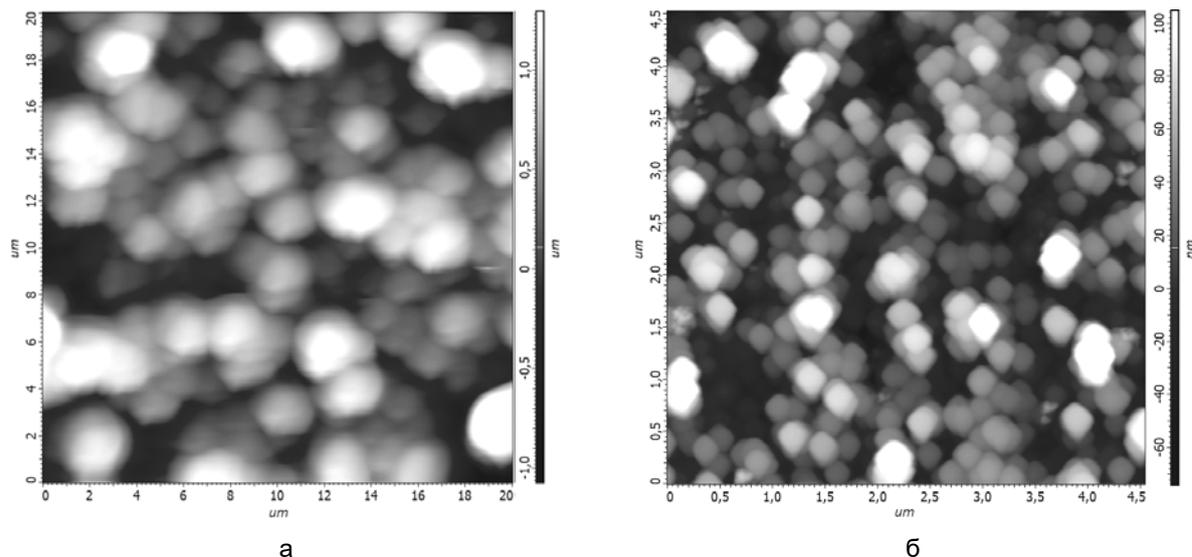


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки алюмосиликата: а – 8 В, [NaOH] = 0,05 М, 20×20×2,2 мкм; б – 30 В, [NaOH] = 0,05 М; 4×4×0,2 мкм (б)

Fig. 1. AFM-image of the aluminosilicate film: а – 8 V, [NaOH] = 0.05 M, 20×20×2.2 microns; б – 30 V, [NaOH] = 0,05 M; 4×4×0,2 microns

Для пленок, полученных при большем напряжении, перепад высот не превышает 100...200 нм при значении $R_a \sim 10...50$ нм. При 30 В преобладают объемные фигуры, близкие к кубической форме – параллелепипеды с углами $\sim 90 \pm 4$ (рис. 2, а), при напряжении 16 В

преобладают наклонные параллелепипеды с углами $105^\circ...120^\circ$ и $60^\circ...75^\circ$ (рис. 2, б). При 26 В присутствуют параллелепипеды как первого, так и второго типа. Длина граней в данных структурных элементах поверхности колеблется в пределах 150...250 нм.

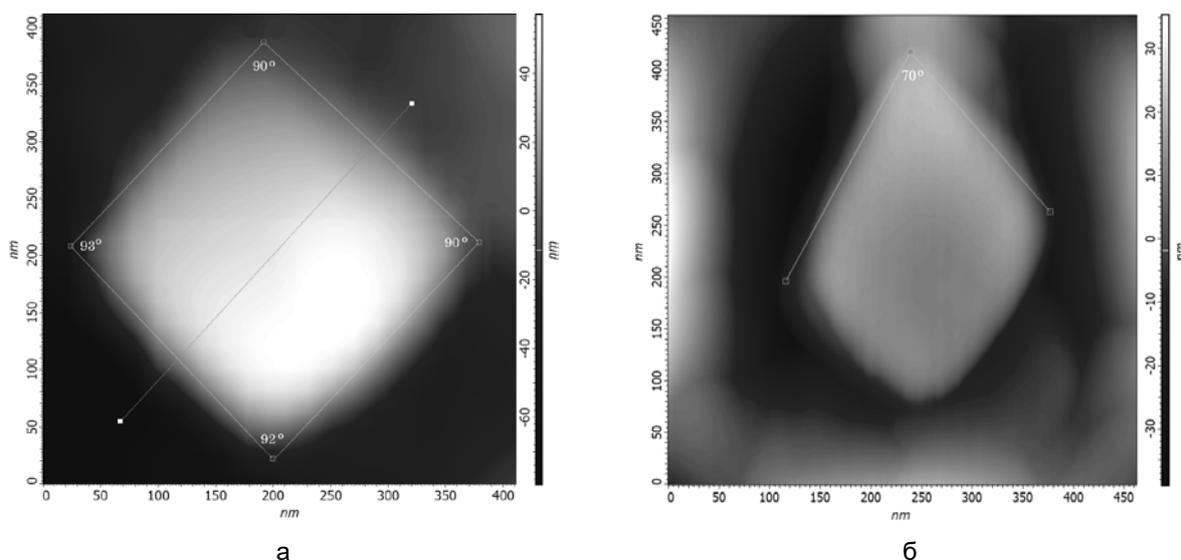
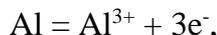


Рис. 2. АСМ-изображение параллелепипедов, размер изображения 450×450×90 нм, условия получения: а – 26 В, [NaOH] = 0,05 М; б – 16 В, [NaOH] = 0,05 М

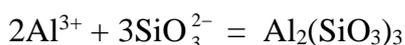
Fig. 2. AFM-image of parallelepipeds, image size 450×450×90 nm, conditions for obtaining: а – 26 V, [NaOH] = 0.05 M; б – 16 V, [NaOH] = 0.05 M

Толщина плёнок колеблется в интервале от ~1,0 мкм до ~18,5 мкм, а их удельная площадь поверхности по данным сорбции метиленового синего – от ~250 м²/г до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Текстуры пленок в зависимости от условий их получения систематизированы в таблице 1. Из неё следует, что увеличение напряжения в системе приводит к повышению удельной площади поверхности и уменьшению толщины плёнки. Увеличение концентрации NaOH в системе приводит к росту её толщины.

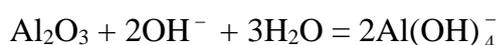
Можно предположить следующий механизм формирования плёнки. В результате анодного растворения алюминия происходит высвобождение катионов металла в электролит:



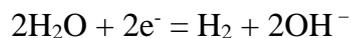
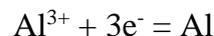
где они могут вступить в реакцию с гидроксид- или силикат-ионами:



При окислении воды происходит выделение кислорода, который ионизируется с образованием анионов O²⁻, мигрирующих к аноду, реагируя с катионами алюминия с образованием оксида алюминия. Одновременно протекает реакция растворения оксида алюминия:



В катодном цикле происходит осаждение металла и выделение водорода:



Таким образом, на поверхности анода формируется слой Al₂O₃, выступающий в качестве основания для роста палюмосиликатов. Одновременно с ростом ячеек оксидного слоя алюминия происходят процессы, связанные с нуклеацией алюмосиликатов в приэлектродном пространстве, обусловленные наличием в нем алюминатов и силикатов [17; 18]. Можно предположить многослойную структуру плёнок, в которой содержание фазы алюмосиликата возрастает от поверхности подложки к её наружной части.

Переход от массивного тела к низкомерным структурам происходит с изменением ширины запрещенной зоны (E_g). Это приводит к изменению фотокаталитической активности исследуемых веществ. Таким образом, возможен синтез тонкопленочных материалов на основе алюмосиликатов с заранее известными физико-химическими свойствами, а также известным электронным энергетическим спектром.

Спектры диффузного отражения (рис. 3, а) использовались для определения ширины запрещенной зоны полученных 2D-структур алюмосиликатов. На основе полученных данных о спектральных зависимостях $R(\lambda)$ вычисляли функцию Кубелки – Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}. \quad (1)$$

Определение E_g проводили по уравнению, приведенному в [19], которое с учетом уравнения (1) принимает вид

$$(\alpha E)\gamma \propto A(E_F) \gamma \propto B(E - E_g),$$

где γ равно 0,5 или 2 соответственно, для непрямых и прямых разрешенных переходов; A , B – коэффициенты пропорциональности. Линейный участок на графиках $(\alpha E) = f(E)$ и соответствующее значение γ позволяют судить о преобладающем типе межзонного перехода.

Дальнейший расчет проводили путем экстраполяции на ось абсцисс участка спектра в области резкого изменения коэффициента поглощения (рис. 3, б). Таким образом, для полученных образцов тонкопленочных пленок оптическая ширина запрещенной зоны со-

ставляет 3,10...3,32 эВ (табл. 2), что значительно меньше, чем у массивного тела (~5...7 эВ в зависимости от природы минерала). Данные результаты согласуются с работой [20], в которой показано уменьшение E_g алюмосиликатов при переходе к структурам микро- и нанометрового размера, предположительно, как следствие релаксации решетки.

Полученные образцы тонкопленочных материалов испытаны в реакциях фотокаталитического разложения органического красителя бриллиантового зеленого. Кинетические кривые фотодеструкции бриллиантового зеленого приведены на рисунке 4. Константы скорости реакции фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого (k_{254} и k_{365} соответственно при длинах волн 254 нм и 365 нм) имеют одинаковый порядок и отличаются незначительно (табл. 2).

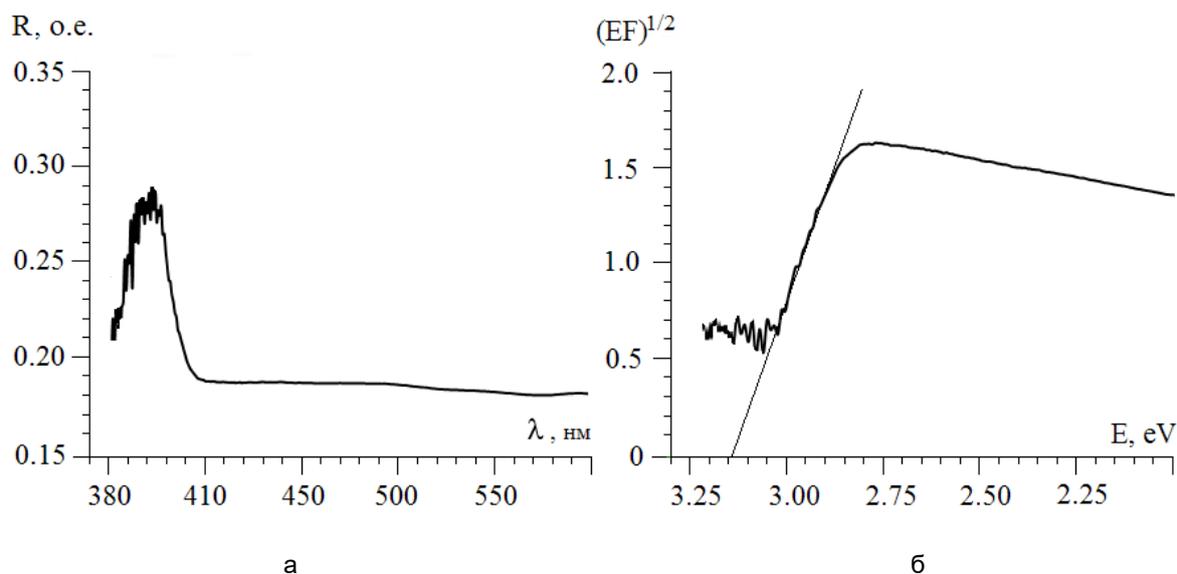


Рис. 3. Спектр диффузного отражения (а), зависимость $EF(R)^{1/2}$ от энергии фотона (б); условия получения плёнки: 30 В, $[NaOH] = 0,05$ М

Fig. 3. Diffuse reflection spectrum (а), dependence of $EF(R)^{1/2}$ from the photon energy (б); film production conditions: 30 V, $[NaOH] = 0.05$ M

Таблица 2. Константы скорости разложения бриллиантового зеленого и оптическая ширина запрещенной зоны пленок

Table 2. Diamond green decomposition rate constants and optical band gap of films

U, В	№	[NaOH]=0.05 М			№	[NaOH]=0.10 М		
		$k_{254} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$k_{365} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$E_g, \text{ эВ}$		$k_{254} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$k_{365} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$E_g, \text{ эВ}$
8	1.1	4,68	1,66	3,25	2.1	2,07	1,00	3,30
16	1.2	3,27	2,55	3,10	2.2	3,47	3,25	3,12
26	1.3	3,27	2,07	3,16	2.3	2,78	1,91	3,32
30	1.4	2,93	3,38	3,14	2.4	2,10	2,69	3,30

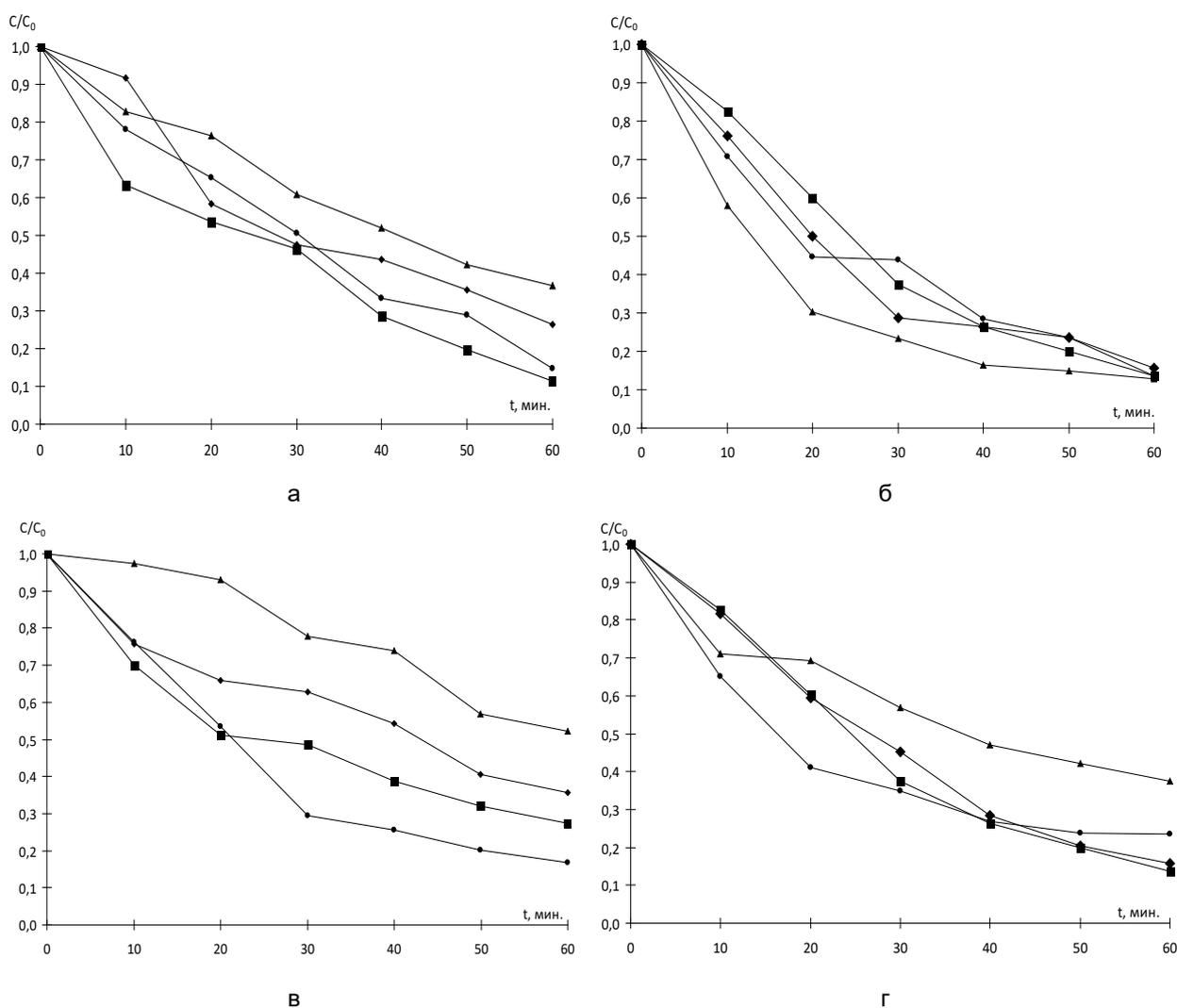


Рис. 4. Кинетические кривые фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого для образцов 1.1 (▲), 2.1 (●), 3.1 (◆), 4.1 (■) при длине волны 365 нм (а) и 254 нм (б) и для образцов 1.2 (▲), 2.2 (●), 3.2 (◆), 4.2 (■) при длине волны 365 нм (в) и 254 нм (г)

Fig. 4. Kinetic curves of photocatalytic oxidation of diamond green for samples 1.1 (▲), 2.1 (●), 3.1 (◆), 4.1 (■) at a wavelength of 365 nm (a) and 254 nm (b) and for samples 1.2 (▲), 2.2 (●), 3.2 (◆), 4.2 (■) at a wavelength of 365 nm (v) and 254 nm (g)

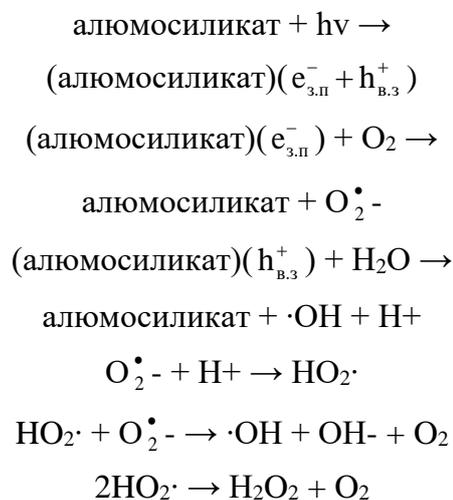
Анализ полученных зависимостей показывает близость реакции фотоокисления красителя к реакциям псевдопервого порядка. Для описания кинетики данного процесса подходит уравнение $\ln(C/C_0) = -kt$, где C_0 – начальная концентрация красителя; C – текущая концентрация красителя в момент времени t ; k – константа скорости реакции. Для учета вклада прямой фотохимической деструкции молекул красителя изучены кинетические кривые его разрушения (при 254 нм) на подложках, полученных при электролизе (26 В и 30 В) систем в отсутствие силикат-ионов.

Установлено, что в данном случае степень разрушения бриллиантового зеленого не превышает 30–34% (для пленок – алюмосиликата за аналогичный период времени данный параметр достигает ~90%), а реакция имеет нулевой порядок, т. е. факторами, определяющими скорость деструкции молекул красителя, являются интенсивность падающего света и продолжительность облучения.

Из сопоставления данных по изучению кинетики фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого с текстурными характеристиками плёнок алюмосиликатов, на которых протекает процесс, а также их оптической шириной запрещенной зоны можно сделать вывод об увеличении каталитической активности структур с ростом напряжения, при котором они были получены, что можно объяснить увеличением удельной площади поверхности матери-

ала и, следовательно, увеличением концентрации активных центров и площади контакта с молекулами красителя.

Механизм фотоокисления можно описать последовательностью следующих стадий [21]. На первом этапе происходит генерация электронно-дырочной пары за счет поглощения фотона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны плёнки алюмосиликата. Второй этап – диффундирование носителей заряда к поверхности подложки и рекомбинация части их на поверхности и в объеме пленки. На третьем этапе происходят реакции свободных электронов и дырок с водой и молекулярным кислородом, которые находятся на поверхности полученных структур алюмосиликата. На этом этапе происходит образование гидроксильного ($\cdot\text{OH}$) и супероксидного ($\text{O}_2^{\cdot-}$) радикалов. Далее из-за высокой активности радикалов они вступают в реакцию с бриллиантовым зеленым с образованием промежуточных и конечных продуктов разложения (CO_2 , NH_4^+ , H_2O , NO_3^-). Описанный процесс можно представить следующей схемой:



(алюмосиликат)($e_{3,n}^-$) + $H_2O_2 \rightarrow$
 алюмосиликат + $\cdot OH$ + OH^-
 бриллиантовый зеленый +
 (O_2^\bullet - или $\cdot OH$) \rightarrow продукты разложения

Выводы

Таким образом, в работе проведено систематическое изучение морфологии поверхности тонкопленочных покрытий алюмосиликатов методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что поверхность образцов, полученных электрохимически при напряжении 8 В, имеет глобулярную структуру с диаметром глобул от 500 нм до 2,5 мкм, при повышении напряжения в системе происходит формирование кристаллической структуры, элементами которой являются параллелепипеды с длиной ребер, не превышающей 250 нм. Толщина пленок колеблется в интервале от $\sim 1,0$ мкм до $\sim 18,5$ мкм, а удельная площадь по-

верхности от ~ 250 м²/г до ~ 650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Предложен механизм формирования алюмосиликатного покрытия, заключающийся в формировании на поверхности анода ячеек Al_2O_3 , выступающих в качестве основания для роста слоя алюмосиликатов. Обнаружено сужение ширины запрещенной зоны алюмосиликатов до 3,10–3,32 эВ при переходе от массивного тела к двумерным структурам. Изучена фотокаталитическая активность пленок в реакции окисления бриллиантового зеленого. Показано влияние условий синтеза и текстурных характеристик пленок на их каталитическую активность.

Приведенные в работе результаты представляют интерес при изучении свойств двумерных объектов, а также при получении новых функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих высокой каталитической активностью.

Список литературы

1. AIE-active tetraphenylethene functionalized metal-organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis / Q. Y. Li, Z. Ma, W. Q. Zhang, J.L. Xu, W. Wei, H. Lu, X. J. Wang, X. Zhao // *Chemical Communications*. 2016. Vol. 52, No. 75. P. 11284–11287. <https://doi.org/10.1039/C6CC04997D>
2. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry / D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albinì // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, No. 7. P. 1999–2011. <https://doi.org/10.1039/B714786B>
3. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review / M. Chong, B. Jin, C. Chow, C. Saint // *Water Res.* 2010. Vol. 44, No. 10. P. 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
4. Mamaghani A., Haghghat F., Lee C. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. Vol. 203. P. 247–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>

5. Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида цезия в окислительной реакции Фентона / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, А. П. Кузьменко, Ю. А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 61–74.
6. Кумпаненко И. В., Рошин А. В., Иванова Н. А. Гетерогенное фотокаталитическое окисление загрязняющих веществ в воздухе на частицах TiO_2 // Химическая физика. 2018. Т. 37, №2. С. 25–34. <https://doi.org/10.7868/S0207401X18020048>
7. Feng-Shou X., Xiangju M. Zeolites in sustainable chemistry: synthesis, characterization and catalytic applications. Berlin: Springer, 2016. 485 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5>
8. Lopes A., Martins P., Lanceros-Mendes S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends // Progress in Surface Science. 2014. Vol. 89. P. 239–277. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
9. From 3D to 2D zeolite catalytic materials / J. Přeč, P. Pizarro, D. Serrano, J. Čejka // Chemical Social Reviews. 2018. Vol. 47. P. 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>
10. Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, С. Н. Николаева, А. С. Чекаданов, В. М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 104–118.
11. Квантово-механическое исследование роста пленки алюминия на поверхности SiO_2 со структурой кристобалита / В. Г. Заводинский, А. П. Кузьменко, Лин Ко Ко, Мью Мин Тан // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 2. С. 81–97.
12. Mehla S., Das J., Jampaiah D. Porous crystalline frameworks for thermocatalytic CO_2 reduction: an emerging paradigm // Catal. Sci. Technol. 2019. Vol. 9. P. 3582–3602. <https://doi.org/10.1039/D0EE01882A>
13. Campbel-Rance D. Electrodeposited silica thin films: Theses and dissertation. Virginia Commonwealth University, 2010. 168 p.
14. Choi J. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications: dissertation. Wittenberg, Germany, Martin Luther University, 2004. 92 p.
15. Jacobs P., Derouane E., Weitkamp J. Evidence for X-ray-amorphous zeolites // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. Vol. 12. P. 591. <https://doi.org/10.1039/C39810000591>
16. Синтез, особенности морфологии и формирования пленки алюмосиликата на подложке / Е. Н. Грибанов, А. И. Горшков, Е. А. Сеницын, Ю. В. Хрипунов, Э. Р. Оскотская // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 1. С. 20–27. <https://www.elibrary.ru/item.asp?doi=10.31857/S1028096021010076>
17. Almjasheva O., Gusarov V. Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. Vol. 5, No. 3. P. 405–417.

18. Valtchev V., Mintova S., Tsapatsis M. *Ordered Porous Solids*. Oxford; Amsterdam: Elsevier Science, 2008. 800 p.
19. Tauc J. *Amorphous and liquid semiconductors*. London: Taylor & Francis, 1974. 441 p.
20. Tunable bandgap narrowing induced by controlled molecular thickness in 2D mica nanosheets / S. Kim, T. Khai, V. Kulish, A., Katoch H. Na, H. Kim, P. Wu, Y. Kim, M. Osada // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 4222–4228. <https://doi.org/10.1021/cm504802j>
21. Lee K., Hamid S., Lai C. // *Journal of Nanomaterials*. 2015. Vol. 1–3. P. 1–10.

References

1. Li Q. Y., Ma Z., Zhang W. Q., Xu J. L., Wei W., Lu H., Wang X. J., Zhao X. AIE-active tetraphenylethene functionalized metal-organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis. *Chemical Communications*, 2016, vol. 52, no. 75, pp. 11284–11287. <https://doi.org/10.1039/C6CC04997D>
2. Ravelli D., Dondi D., Fagnoni M., Albini A. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 7, pp. 1999–2011. <https://doi.org/10.1039/B714786B>
3. Chong M., Jin, B., Chow C., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water. Res.*, 2010, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
4. Mamaghani A., Haghghat F., Lee C. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Appl. Catal. B Environ*, 2017, no. 203, pp. 247–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>
5. Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Neruchev Yu. A. Issledovanie antioksidantnyh svojstv ablirovannyh nanochastic dioksida ceriya v okislitel'noj reakcii Fentona [Study of antioxidant properties of ablated cerium dioxide nanoparticles in the oxidative reaction of fenton]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 61–74.
6. Kympanenko I., Roschin A., Ivanova N. Geterogennoe fotokataliticheskoe okislenie zagryaznyayushchih veshchestv v vozduhe na chasticah TiO₂ [Heterogeneous photocatalytic oxidation of pollutants in air on TiO₂ particles]. *Russ. J. Phys. Chem. B.*, 2018, vol. 37, no. 2, pp. 25–34. <https://doi.org/10.7868/S0207401X18020048>
7. Feng-Shou X., Xiangju M. *Zeolites in sustainable chemistry: synthesis, characterization and catalytic applications*. Berlin, Springer, 2016. 485 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5>

8. Lopes A., Martins P., Lanceros-Mendes S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends. *Progress in Surface Science*, 2014, vol. 89, pp. 239–277. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
9. Přeč J., Pizarro P., Serrano D., Čejka J. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. *Chemical Social Reviews*, 2018, vol. 47, pp. 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>
10. Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Nikolaeva S. N., Chekadanov A. S., Emel'aynov V. M. A. Vliyanie razmernogo faktora na strukturu i fiziko-himicheskie svojstva nano-chastic dioksida titana [Influence of the size factor on the structure and physical and chemical properties of titanium dioxide nanoparticles]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 2, pp. 104–118.
11. Zavodinsky V. G., Kuzmenko A. P., Linn Ko Ko, Myo Min Than. Kvantovo-mekhanicheskoe issledovanie rosta plenki alyuminiya na poverhnosti SiO₂ so strukturoj kristobalita [Quantum-mechanical study of aluminum film growth on SiO₂ surface with crystobalite structure]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologie*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 81–97.
12. Mehla S., Das J., Jampaiah D. Porous crystalline frameworks for thermocatalytic CO₂ reduction: an emerging paradigm. *Catal. Sci. Technol.*, 2019, vol. 9, pp. 3582–3602. <https://doi.org/10.1039/D0EE01882A>
13. Campbel-Rance D. Electrodeposited silica thin films. Diss. Virginia Commonwealth University, 2010.
14. Choi J. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications. Diss. Martin Luther University, 2004.
15. Jacobs P., Derouane E., Weitkamp J. Evidence for X-ray-amorphous zeolites. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, vol. 12, pp. 591. <https://doi.org/10.1039/C39810000591>
16. Griбанov E. N., Gorshkov A. I., Sinitsyn E. A., Khripunov Y. V., Oskotskaya E. R. On the synthesis and morphology and formation peculiarities of an aluminosilicate film on a substrate. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, vol. 15, no.1, pp. 16–23. <https://doi.org/10.1134/S1027451021010079>
17. Almjasheva O., Gusarov V. Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, no. 3, pp. 405–417.
18. Valtchev V., Mintova S., Tsapatsis M. Ordered porous solids. Oxford, Amsterdam, Elsevier Science, 2008. 800 p.
19. Tauc J. Amorphous and liquid semiconductors. London, Taylor & Francis, 1974. 441 p.

20. Kim S., Khai T., Kulish V., Katoch A., Na H., Kim H., Wu P., Kim Y., Osada M. Tunable bandgap narrowing induced by controlled molecular thickness in 2D mica nanosheets. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 4222–4228. <https://doi.org/10.1021/cm504802j>

21. Lee K., Hamid S., Lai C. *Journal of Nanomaterials*, 2015, vol. 1-3, pp. 1–10.

Информация об авторах / Information about the Authors

Горшков Александр Игоревич, ассистент кафедры химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: gorshkov.a.i@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-9591-8006

Aleksandr I. Gorshkov, Assistant of the Department of Chemistry, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: gorshkov.a.i@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-9591-8006

Грибанов Евгений Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: gribanovEN@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2111-9433

Evgenii N. Gribanov, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemistry, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: gribanovEN@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2111-9433

Марков Олег Иванович, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: o.i.markov@mail.ru, ORCID 0000-0001-7356-8324

Oleg I. Markov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Experimental and Theoretical Physics, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: o.i.markov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7356-8324

Оскотская Эмма Рафаиловна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: Oskotskaya@yandex.ru, ORCID 0000-0002-3781-2853

Emma R. Oskotskaya, Dr. of Sci. (Chemistry) Professor, Head of the Department of Chemistry, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: Oskotskaya@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-3781-2853

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-146-158>



Генерация низкочастотных упругих волн в магнитной жидкости

В. М. Пауков¹✉, А. Г. Беседин¹, А. О. Танцюра¹,
А. С. Чекаданов¹, Ю. А. Неручев², А. А. Булгакова¹

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

² Курский государственный университет,
ул. Радищева 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

✉ e-mail: paukov.vm@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Анализ механизмов генерации упругих волн в магнитной жидкости, находящейся в постоянном магнитном поле, посредством наложения переменного магнитного поля.

Методы. Теоретический расчет зависимости относительной амплитуды возбуждаемых колебаний от напряженности подмагничивающего поля (постоянной составляющей) проводится в предположении о жесткой связи между магнитной наночастицей и ее магнитным моментом (броуновский механизм намагничивания) и возможности магнитного момента вращаться независимо от самой частицы (неелевский механизм намагничивания). В работе проводится сравнение теоретических выводов с ранее опубликованными экспериментальными данными.

Результаты. В случае, когда постоянное и переменное магнитные поля перпендикулярны друг другу, функция амплитуды магнитоакустического эффекта от величины постоянного магнитного поля имеет вначале линейно возрастающий характер, затем переходящий в насыщение. Зависимость величины магнитоакустического эффекта от частоты может обнаруживать несколько максимумов. Теоретический анализ показывает, что число максимумов равно четырем (на опыте обнаружено три). При фиксированном магнитном поле максимум величины упругих колебаний, генерируемых в магнитной жидкости, растет пропорционально квадрату частоты. В случае параллельности переменного и постоянного магнитных полей доминирующим механизмом генерации упругих волн является пондеромоторный механизм. Зависимость магнитоакустического эффекта от постоянного магнитного поля имеет вид функции Ланжевена.

Заключение. В работе предложены механизмы генерации упругих волн в магнитной жидкости, находящейся в постоянном магнитном поле, посредством наложения переменного магнитного поля, которое в одном случае перпендикулярно переменному полю, а в другом – параллельно ему.

Ключевые слова: магнитная жидкость; переменное магнитное поле; упругая волна; магнитоакустический эффект; вращательный момент частицы; функция Ланжевена.

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

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

© Пауков В. М., Беседин А. Г., Танцюра А. О., Чекаданов А. С., Неручев Ю. А., Булгакова А. А., 2022

Для цитирования: Генерация низкочастотных упругих волн в магнитной жидкости / В. М. Пауков, А. Г. Беседин, А. О. Танцюра, А. С. Чекаданов, Ю. А. Неручев, А. А. Булгакова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 146–158. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-146-158>

Поступила в редакцию 30.12.2021

Подписана в печать 10.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Generation of Low-Frequency Elastic Waves in Magnetic Fluids

Vladimir M. Paukov¹✉, Alexander G. Besedin¹, Anton O. Tantsyura¹,
Alexander S. Chekadanov¹, Yurii A. Neruchev², Anastasia A. Bulgakova¹

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

² Kursk State University,
33 Radishcheva str., Kursk 305000, Russian Federation

✉ e-mail: paukov.vm@yandex.ru

Abstract

The purpose of the study is to analyse the mechanisms of generation of elastic waves in magnetic fluids in a constant magnetic field by applying an alternating magnetic field.

Methods. The theoretical calculation of the dependence of the relative amplitude of the excited oscillations on the strength of the magnetizing field (constant component) is carried out under the assumption of a rigid connection between a magnetic nanoparticle and its magnetic moment (Brownian mechanism of magnetization) and the possibility of the magnetic moment to rotate independently of the particle itself (Néel mechanism of magnetization). The work provides a comparison of theoretical conclusions with previously published experimental data.

Results. In the case when the constant and alternating magnetic fields are perpendicular to each other, the function of the amplitude of the magnetoacoustic effect on the magnitude of the constant magnetic field has a linearly increasing character at first, then turns into saturation. The frequency dependence of the magnitude of the magnetoacoustic effect can exhibit several maxima. Theoretical analysis shows that the number of maxima is four (three were found experimentally). At a fixed magnetic field, the maximum value of the elastic vibrations generated in the magnetic fluid increases in proportion to the square of the frequency. In the case of parallelism of alternating and constant magnetic fields, the dominant mechanism for the generation of elastic waves is the ponderomotive mechanism. The dependence of the magnetoacoustic effect on a constant magnetic field has the form of the Langevin function.

Conclusion. The paper proposes mechanisms for the generation of elastic waves in a magnetic fluid in a constant magnetic field by applying an alternating magnetic field, which in one case is perpendicular to the alternating field, and in the other parallel to it.

Keywords: magnetic fluid; alternating magnetic field; elastic wave; magnetoacoustic effect; rotational moment of a particle; Langevin function.

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

Financing: The publication was prepared as part of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority 2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213) and the State Task (number 0851-2020-0035).

For citation: Paukov V. M., Besedin A. G., Tanzyura A. O., Chekadanov A. S., Neruchev Yu. A., Bulgakova A. A. Generation of Low-frequency Elastic Waves in Magnetic Fluids. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 146–158. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-146-158>

Received 30.12.2021

Accepted 10.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Магнитная жидкость (МЖ) представляет собой искусственно созданный материал, характеризующийся текучестью и способностью намагничиваться в присутствии магнитного поля [1; 2]. Это позволяет использовать МЖ в промышленности [3; 4; 5], аэрокосмической технике [6], акустике [7; 8], медицине [9; 10] и в других сферах.

Кроме практического применения, МЖ открывают широкие перспективы для научных исследований, поскольку состоят из наночастиц, способных взаимодействовать между собой с образованием агрегатов, кластеров, цепочек и т. д. [11; 12; 13] В качестве модельного объекта МЖ применяются для реализации ротационного и ratchet-эффектов [14; 15; 16]. Имеется множество публикаций, посвященных изучению эволюции формы капли МЖ в суперпозиции электромагнитных полей [17; 18].

Взаимодействие МЖ с внешними магнитными полями (постоянными и переменными) может приводить к возникновению упругих колебаний звуковой и ультразвуковой частот, что получило название магнитоакустический эффект (МАЭ) [8; 19; 20]. МАЭ позволяет осуществлять преобразование энергии электромагнитного поля в энергию упругих колебаний. Исследование физической

природы МАЭ представляется целесообразным для нескольких отраслей физической науки: физики конденсированного состояния, магнитной гидродинамики, механики жидкости.

Целью работы является анализ механизмов генерации упругих волн в МЖ, находящейся в постоянном магнитном поле, посредством наложения параллельного и перпендикулярного переменного магнитного поля. В работе приводятся экспериментальные данные, качественно подтверждающие предлагаемую теорию в диапазоне низких звуковых и ультразвуковых частот.

Материалы и методы

Объектом исследования служит наиболее распространенный тип МЖ – система однодоменных частиц магнетита размером ~ 10 нм. Частицы стабилизированы олеиновой кислотой и диспергированы в жидкости-носителе (керосине). В отсутствие магнитного поля намагниченность МЖ равна 0, а частицы не агрегируют.

Если магнитный момент частицы p «вморожен» в нее (броуновский механизм намагничивания), то есть

$$p = I_s V \mathbf{p}_0,$$

где I_s – спонтанная намагниченность; V – объем частицы; \mathbf{p}_0 – единичный вектор

вдоль p , то наложение постоянного магнитного поля H_0 (рис. 1) приводит к отклонению \mathbf{p} от направления поля H_0 на угол φ для всех значений x от 0 до 2π , но таким образом, что на этот угол из-за броуновского движения переориентируется вся частица. Здесь предполагается, что

$$\cos(\hat{p}, y) = \sin \theta \cdot \cos x,$$

$$x = H_{\perp}, npP_{yz},$$

а при p , расположенном в плоскости xz , когда $x = 0$, выполняется

$$\cos(\hat{p}, y) = \sin \theta.$$

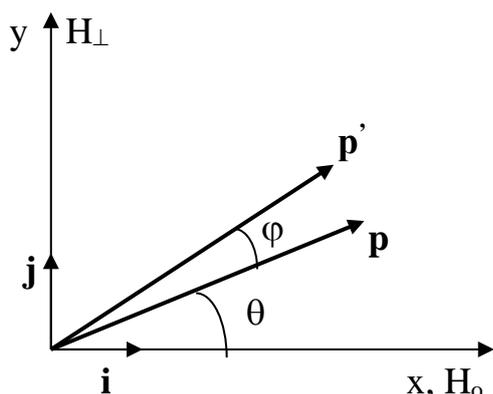


Рис. 1. Теоретическая модель

Fig. 1. Theoretical model

При больших частотах ω это становится невозможным, и вектор \mathbf{p} будет колебаться, уже изменяя свою ориентацию относительно «легкой» оси частицы, вызывая магнитострикционную деформацию в ней. Рассмотрим генерацию волн в МЖ за счет вращательных колебаний частиц в магнитном поле $H(t)_{\perp} = H_{\perp} \sin \omega t$, предполагая, что градиент поля H_0 вдоль оси x пренебрежимо мал, что реализуется в условиях опыта

[21], когда постоянное поле создается электромагнитом достаточно большого размера (относительно образца), а градиент поля H_{\perp} , хотя и есть, но не будет генерировать упругие колебания в МЖ.

Необходимо иметь в виду, что в поле H_0 вектор \mathbf{p} частиц с равной вероятностью располагается в конусе направлений вокруг H_0 , а среднее значение

$$\langle \cos \theta \rangle = L(pH\mu_0 / kT),$$

где L – функция Ланжевена, если концентрация твердой фазы в МЖ достаточно мала, чтобы можно было пренебрегать диполь-дипольным взаимодействием частиц в МЖ; k – постоянная Больцмана.

После включения $H_{\perp}(t)$ на \mathbf{p} действует вращательный момент

$$M = p[\mu_0 H_0 i + \mu_0 H_{\perp}(t) j], \quad (1)$$

отсюда

$$M_z = -p\mu_0 H_0 \sin(\theta + \varphi) + p\mu_0 H_{\perp}(t) \cos(\theta + \varphi).$$

Введем обозначение: β – диссипативный коэффициент, соответствующий вращательным колебаниям частиц; I – момент инерции. Тогда уравнение движения частицы при $\varphi \ll 1$ будет иметь вид

$$I\ddot{\varphi} + \beta\dot{\varphi} + k\varphi = \mu_0 I_s V H_{\perp} \cos \theta \sin \omega t - \mu_0 I_s V H_0 \sin \theta + M_T(H_0, \theta), \quad (2)$$

где $M_T(H_0, \theta)$ – вращательный момент, связанный с тепловыми колебаниями; $\mu_0 I_s V H_0 \sin \theta$ – компенсирующий момент в (2). Если считать, что частица вместе с сольватной оболочкой имеет сферическую форму с эффективным радиусом R ,

тогда согласно (1) получаем через момент сил трения

$$\beta = \frac{8\pi h}{3} R^3 [3 + 6(R/\delta) + 6(R/\delta)^2 + 2(R/\delta)^3 - 2i(R/\delta)^2 \cdot (1 + R/\delta)] \times [1 + 2(R/\delta) + 2(R/\delta)^2]^{-1}, \quad (3)$$

где $\delta = (2\nu/\omega)^{1/2}$, $\nu = \eta/\rho_{\text{ж}}$; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкой фазы МЖ; η – сдвиговая вязкость.

Для эффективного значения квазиупругого коэффициента в поле H_0 , используя M_z , имеем

$$K = p\mu_0 H_0 \cos \theta. \quad (4)$$

С учетом (3) и (4) из (2) находим

$$\varphi = \varphi_0 \sin(\omega t - \delta'),$$

$$\varphi_0 = \frac{I_s V \mu_0 \cos \theta}{J \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (\omega \beta / J)^2}}, \quad (5)$$

$\omega_0 = (K/J)^{1/2}$, $J = \rho V a^2 / 6$ – для частиц без сольватных оболочек в форме куба с ребром a ; ρ – плотность частиц. При этом

$$\text{tg} \delta' = \frac{\beta \omega}{J(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

Случай перпендикулярности переменного и постоянного магнитных полей

Детальное описание экспериментальной установки и методики измерений представлено в [22]. Ограничимся анализом экспериментальных данных с точки зрения представленной выше теории. В рассмотренном случае малых колебаний для качественного понимания и описания закономерностей изменения

сигнала, воспринимаемого пьезодатчиком, в зависимости от H , H_0 и ω достаточно ограничиться констатацией того, что вклад каждой частицы в амплитуду регистрируемого сигнала в поле $H_{\perp}(t)$ будет пропорционален $\alpha = \varphi_0 \cos \theta$, поскольку при $\theta = \pi/2$ этот вклад отсутствует. Тогда при $x = 0$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{a}{J} \int_0^{\pi} \frac{I_s V \mu_0 H \cos^2 \theta}{\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (\omega \beta / J)^2}} \times I_s V \mu_0 H_0 \exp(I_s V \mu_0 H_0 \cos \theta / kT) \times \sin \theta d\theta / [2kT \text{sh}(I_s V \mu_0 H_0 / kT)]. \quad (7)$$

При $x \neq 0$ в (5) $\cos \theta \rightarrow (1 - \sin^2 \times (\theta + \varphi) \cos^2 x)^{1/2}$ и с учетом этого φ_0 входит в (7). Тогда для расчета $\langle \alpha \rangle$ необходимо выражение (7) вначале усреднить по x с весовым коэффициентом $1/2\pi$, а затем по θ . Однако и из (5) видно, что зависимость воспринимаемого сигнала от величины магнитного поля H_0 немонотонная: $\varphi_0(H_0)$ изменяется с максимумом при

$$I_s V \mu_0 \cos \theta / J = \omega^2. \quad (8)$$

Из (8) следует, что с ростом частоты зависимость $\varphi_0(H_0)$ обнаруживает в магнитных полях H_0 максимум (рис. 2), а $H_0 \cos \theta$, отвечающее максимуму φ_0 , растет пропорционально квадрату частоты. При больших же частотах ω зависимость $\varphi_0(H_0)$ после достижения максимума с ростом H_0 будет медленно убывать при $\omega_0^2 > \omega^2$, поскольку при этой частоте возрос вклад в A_0 величины $(\beta \omega / J)^2$. Кроме того, поскольку в (5) вторая производная от φ_0 по H_0 отрицательна при

$\omega_0^2 > \omega^2$, то на начальном участке $\varphi_0(H_0)$, как это получается из опыта [21; 23], кривая имеет выпуклый характер.

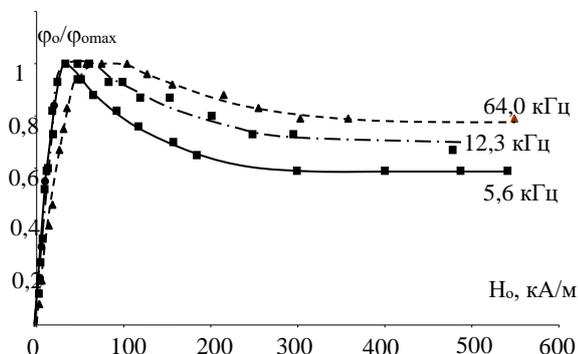


Рис. 2. Глобальный максимум на зависимости относительной величины φ_0 от напряженности магнитного поля H_0

Fig. 2. The global maximum on the dependence of the relative value of φ_0 on the magnetic field strength H_0

Необходимо заметить, что величина сигнала, связанного с φ_0 , в зависимости от поля H_0 может обнаруживать и не один максимум. Это возможно, если МЖ получена сливанием, например, двух сортов жидкостей с заметно различающимися среднеквадратичными значениями объемов частиц. При этом максимум, наблюдающийся в больших полях H_0 , связан с частицами, имеющими меньший среднеквадратичный объем, а соотношение высот этих максимумов будет пропорционально концентрации этих двух сортов частиц, диспергированных в МЖ. Такая зависимость наблюдалась на опыте. Поскольку амплитуда скорости вращательных колебаний частиц равна $\varphi_0\omega R$, то для выявления частотной зависимости снимаемого сигнала необходимо найти резонансные частоты для величины $\varphi_0\omega$. В общем

случае эта функция имеет четыре корня, причем число действительных корней зависит от $I_5 V \mu_0 \cos \theta / J$ и от β . Поэтому, если бы не было дисперсии по размерам (объемам), зависимость регистрируемого сигнала от частоты обнаруживала бы в различных сопровождающих полях H_0 наибольшее число максимумов – четыре. Однако дисперсия частиц по объемам (тем более если присутствуют различные сорта частиц) может приводить к тому, что частотная зависимость сигнала для каждого из них будет содержать по несколько максимумов. Причем если погрешность оценки сигнала лишь немного меньше воспринимаемого значения, то найти из опыта число регистрируемых максимумов не представляется возможным. В эксперименте частотная зависимость сигнала в неизменном H_0 обнаруживает три серии максимумов (рис. 3).

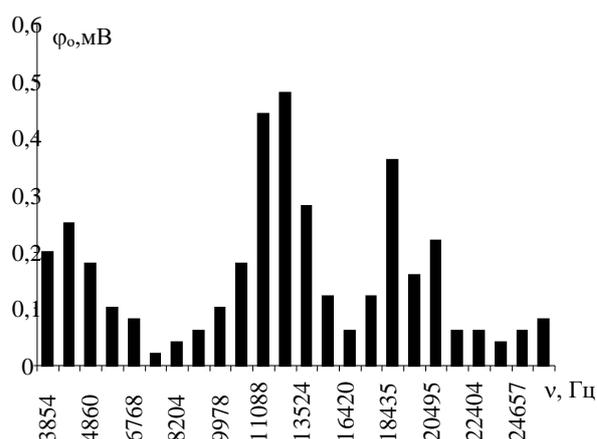


Рис. 3. Три локальных максимума на экспериментальной зависимости φ_0 от ν

Fig. 3. Three local maxima in the experimental dependence of φ_0 on ν

Существенной особенностью полученных экспериментально зависимостей

сигнала от H_0 является то, что поле H_0 было приложено перпендикулярно оси цилиндра, заполненного жидкостью. При этом диаметр его составлял 1,5 см, а длина 0,7 м. Поэтому внешнее поле H_0 , измеряемое снаружи датчиком Холла, отличается от истинного поля H_i внутри МЖ, причем

$$H_i = H_0 - NI.$$

Для бесконечно длинного цилиндра размагничивающий фактор $N = 1/2$, а в нашем случае $N < 1/2$. Уточнение истинного поля внутри МЖ, однако, не сказывается на описанных зависимостях сигнала, генерируемого полем H_{\perp} , тем более на характере зависимостей его изменения. Что касается зависимости амплитуды сигнала от H_0 , то она имеет вначале линейно возрастающий характер, переходящий в насыщение, как это следует из (5) и (7) для малых H_0 . При больших значениях H_0 величина $\varphi \rightarrow [(\pi/2) - \theta]$, и тогда последующее увеличение H_0 уже не меняет ни φ_0 , ни амплитуду сигнала, но последний случай соотношение (5) не учитывает.

Количественное рассмотрение данного вопроса, в котором будут учтены и амплитуда, и фаза сигнала, генерируемого каждой частицей в месте нахождения регистрирующего устройства, составит предмет дальнейшего исследования.

Случай параллельности переменного и постоянного магнитных полей

Рассмотрим другой крайний случай, когда переменное поле $H_{\parallel} = H_{\parallel} \sin \omega t$ и

постоянное H_0 приложены вдоль оси цилиндрического сосуда с МЖ. Здесь уже поле H_0 практически совпадает с истинным полем при отношении диаметра цилиндра к его длине $\sim 0,02$. В данном случае доминирующим механизмом генерации упругих волн является пондеромоторный механизм [24]. Здесь нетрудно показать, что на каждую магнитную частицу с магнитным моментом p действует сила $f(t) = p \cdot \cos \theta (\partial H_{\parallel} / \partial x) \mu_0 \cdot \sin \omega t$. При этом с обеих сторон от катушки, создающей поле H_{\parallel} , силы $f(t)$ действуют в противоположных направлениях. Частицы при этом совершают поступательные колебательные движения, описываемые уравнением

$$m\ddot{x} + F_T = f(t), \quad (9)$$

где m – масса частицы; F_T – сила трения, действующая на сферическую частицу, которая согласно (1) имеет вид

$$F_T = 6\pi\eta R(1 + R/\delta)\dot{x} + 3\pi R^2 \sqrt{2\eta\rho_{\text{ж}}/\omega} (1 + 2R/9\delta)\dot{x}. \quad (10)$$

Таким образом, (9) примет вид

$$[\gamma(\omega) + m]\ddot{x} + \alpha\dot{x} = f(t), \quad (11)$$

где эффективная (увлекаемая) масса частицы

$$\gamma(\omega) = 3\pi R^2 \sqrt{2\eta\rho_{\text{ж}}/\omega} \cdot (1 + 2R/\delta), \\ \alpha = 6\pi\eta R(1 + R/\delta).$$

Введя обозначение $x = U$, из (11) имеем

$$U_0 = \frac{p \cos \theta \cdot (\partial H_{\parallel} / \partial x) \cdot \mu_0}{\sqrt{(\gamma + m)^2 \omega^2 + \alpha^2}}, \quad (12)$$

где $U = U_0 \sin(\omega t - \delta)$,

$$\operatorname{tg} \delta' = (\gamma + m)\omega / \alpha. \quad (13)$$

Из (12) следует, что

$$U_0(\omega)|_{\omega=0} = U_0,$$

а $U_0(\omega)$ при увеличении частоты монотонно убывает, приближаясь к нулю при $H_0 = \text{const}$, $H_{\parallel} = \text{const}$.

Введя обозначение

$$U_{0|H_0=0} = M \cos \theta(H_0)$$

и усредняя по θ с учетом функции распределения, получаем

$$\langle U_0 \rangle = ML(H_0), \quad (14)$$

$$U_0 = \rho \mu_0 \cdot (\partial H_{\parallel} / \partial x) \cdot \{ [m + 3\pi R^2 \times \\ \times (1 + 2R/9\delta) \sqrt{2\eta \rho_{\text{ж}} / \omega}]^2 + \\ + [6\pi \eta R(1 + R/\delta)]^2 \}^{-1/2},$$

где $L(H_0)$ – функция Ланжевена.

Поэтому в продольном поле зависимость регистрируемого сигнала от H_0 имеет вид функции Ланжевена при условии, что частицы МЖ имеют один размер. Учет распределения их по объему несколько изменяет вид этой зависимости без изменения ее характера.

Здесь мы ограничились рассмотрением качественной стороны вопроса. Для количественных расчетов амплитуды сигнала необходимо учитывать

волну, посылаемую одной частицей, а также суперпозицию волн с учетом фазового запаздывания, поглощения и пространственного расположения частиц.

Выводы

В работе описана модель магнитной наночастицы и предложены механизмы генерации упругих волн в магнитной жидкости, находящейся в постоянном подмагничивающем магнитном поле, посредством наложения переменного магнитного поля, которое в одном случае перпендикулярно, а в другом параллельно постоянному полю.

Научная и практическая ценность результатов заключается в проведенном комплексном анализе частотной, полевой и амплитудной зависимостей МАЭ на магнитной жидкости в диапазоне 20 Гц...50 кГц. В случае параллельности переменного и постоянного магнитных полей доминирующую роль играет пондеромоторный механизм. Полученные теоретические результаты могут быть полезны при проектировании новых и модернизации известных устройств, использующих МЖ, например, при проектировании и эксплуатации магнитожидкостных герметизаторов и магнитожидкостных дозаторов газа.

Список литературы

1. Odenbach S. Recent progress in magnetic fluid research // J. Phys.: Condensed Matter. 2004. Vol. 16(32). P. R1135.
2. Патент 2208584 Российская Федерация, МПК C01G 49/08, H01F 1/28. Способ получения магнитной жидкости / Михалев Ю. О., Арефьева Т. А. № 2001111184/12; заявл. 23.04.2001; опубл. 20.07.2003, Бюл. № 20.

3. Optimal ferrofluids for magnetic cooling devices / M. S. Pattanaik, V. B. Varma, S. K. Cheekati [et al.] // *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11. P. 24167.
4. Shima P. D., Philip J. Tuning of thermal conductivity and rheology of nanofluids using an external stimulus // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. Vol. 115 (41). P. 20097.
5. Electromagnetic ferrofluid-based energy harvester / A. Bibo, R. Masana, A. King, G. Li, M.F. Daqaq // *Physics Letters A*. 2012. Vol. 376 (32). P. 2163–2166.
6. Odenbach S. *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*. Springer, 2008. 253 p.
7. Zhou J., Papautsky I. Viscoelastic microfluidics: progress and challenges // *Microsyst Nanoeng*. 2020. Vol. 6, No. 113.
8. Polunin V. *Acoustics of nanodispersed magnetic fluids*. CRC Press, 2019. 472 p.
9. Amin P., Patel M. Magnetic nanoparticles-a promising tool for targeted drug delivery system // *Asian J. Nanosci. Mater*. 2020. Vol. 3(1). P. 24–37.
10. Magnetically responsive peptide coacervates for dual hyperthermia and chemotherapy treatments of liver cancer / Z. W. Lim, V. B. Varma, R. V. Ramanujan, A. Miserez // *Acta Biomater*. 2020. Vol. 110. P. 221–230.
11. Blums E., Cebers A., Maiorov M. M. *Magnetic Fluids*. New York: Walter de Gruyter, 1997. 416 p.
12. Rinaldi C. Magnetic fluid rheology and flows // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 2005. Vol. 10. P. 513–519.
13. Frequency-dependent conversion of the torque of a rotating magnetic field on a ferrofluid confined in a spherical cavity / K. D. Usadel [et al.] // *Soft Matter*. 2019. Vol. 15. P. 9018.
14. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V., Shliomis M. I. On the rotational effect in nonuniform magnetic fluids // *Magneto hydrodynamics*. 2000. Vol. 36. P. 275–281.
15. Engel A., Reimann P. Thermal ratchet effects in ferrofluids // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 70. P. 051107.
16. Measurement of the torque on diluted ferrofluid samples in rotating magnetic fields / A. M. Storozhenko, R. Stannarius, A. O. Tantsyura, I. A. Shabanova // *J. Magn. Magn. Mater*. 2017. Vol. 431. P. 66–69.
17. Dikanskii Yu. I., Borisenko O. V., Bedzhanyan M. A. Peculiarities of motion of a ferrofluid drop in a rotating magnetic field // *Tech. Phys*. 2013. Vol. 58. P. 475.
18. Rolling ferrofluid drop on the surface of a liquid / V. Sterr, R. Krauß, K. I. Morozov, I. Rehberg, A. Engel, R. Richter // *New J. Phys*. 2008. Vol. 10. P. 063029.
19. Пауков В. М., Полуин В. М. Полевая зависимость МАЭ в магнитной жидкости // *Ультразвук и термодинамические свойства вещества*. 1994. С. 74–76.

20. О некоторых особенностях возбуждения колебаний в магнитной жидкости / В. М. Полунин, Н. М. Игнатенко, В. М. Лазаренко, Ю. А. Гаврилов // *Магнитная гидродинамика*. 1982. Т. 2. С. 133–135.

21. Пирожков Б. И., Афанасьев С. А. О низкочастотной релаксации в магнитных жидкостях // *Вестник Пермского университета. Физика*. 1998. Вып. 4. С. 113.

22. Пауков В. М. Исследование физической природы магнитоакустического эффекта на магнитной жидкости: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2004. 25 с.

23. Пшеничников А. Ф., Пирожков Б. И., Федоренко А. А. Применение скрещенных полей для анализа дисперсного состава магнитных жидкостей // 10 Юбилейная Международная Плесская конференция по магнитным жидкостям: сборник научных трудов. Иваново: Иванов гос. энергет. ун-т, 2002. С. 81–86.

24. Пирожков Б. И. Исследование явлений агрегирования в магнитной жидкости методом скрещенных магнитных полей // *Известия АН СССР. Серия физическая*. 1987. Т. 51. С. 1088.

References

1. Odenbach S. Recent progress in magnetic fluid research. *J. Phys.: Condensed. Matter.*, 2004, vol. 16(32), pp. R1135.

2. Mikhalev Yu. O., Arefieva T. A. Sposob polucheniya magnitnoi zhidkosti [Magnetic fluid production method]. Patent RF, no. 2208584, 2001.

3. Pattanaik M. S., Varma V. B., Cheekati S. K., eds. Optimal ferrofluids for magnetic cooling devices. *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, p. 24167.

4. Shima P. D., Philip J. Tuning of thermal conductivity and rheology of nanofluids using an external stimulus. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115 (41), p. 20097.

5. Bibo A., Masana R., King A., Li G., Daqaq M. F. Electromagnetic ferrofluid-based energy harvester. *Physics Letters A*, 2012, vol. 376 (32), pp. 2163–2166.

6. Odenbach S. *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications*. Springer, 2008. 253 p.

7. Zhou J., Papautsky I. Viscoelastic microfluidics: progress and challenges. *Microsyst. Nanoeng.*, 2020, vol. 6, no. 113.

8. Polunin V. *Acoustics of nanodispersed magnetic fluids*. CRC Press, 2019. 472 p.

9. Amin P., Patel M. Magnetic nanoparticles-a promising tool for targeted drug delivery system. *Asian J. Nanosci. Mater.*, 2020, vol. 3(1), pp. 24–37.

10. Lim Z. W., Varma V. B., Ramanujan R. V., Miserez A. Magnetically responsive peptide coacervates for dual hyperthermia and chemotherapy treatments of liver cancer. *Acta Biomater.*, 2020, vol. 110, pp. 221–230.

11. Blums E., Cebers A., Maiorov M. M. *Magnetic Fluids*. New York, Walter de Gruyter, 1997. 416 p.
12. Rinaldi C. Magnetic fluid rheology and flows. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 10, pp. 513–519.
13. Usadel K. D., eds. Frequency-dependent conversion of the torque of a rotating magnetic field on a ferrofluid confined in a spherical cavity. *Soft Matter.*, 2019, vol. 15, p. 9018.
14. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V., Shliomis M. I. On the rotational effect in nonuniform magnetic fluids. *Magnetohydrodynamics*, 2000, vol. 36, pp. 275–281.
15. Engel A., Reimann P. Thermal ratchet effects in ferrofluids. *Phys. Rev. E*, 2004, vol. 70, pp. 051107.
16. Storozhenko A. M., Stannarius R., Tantsyura A. O., Shabanova I. A. Measurement of the torque on diluted ferrofluid samples in rotating magnetic fields. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 431, pp. 66–69.
17. Dikanskii Yu. I., Borisenko O. V., Bedzhanyan M. A. Peculiarities of motion of a ferrofluid drop in a rotating magnetic field. *Tech. Phys.*, 2013, vol. 58, p. 475.
18. Sterr V., Krauß R., Morozov K. I., Rehberg I., Engel A., Richter R. Rolling ferrofluid drop on the surface of a liquid. *New J. Phys.*, 2008, vol. 10, p. 063029.
19. Paukov V. M., Polunin V. M. Poleyaya zavisimost' MAE v magnitnoi zhidkosti [Field dependence of MAE in magnetic fluid]. *Ul'trazvuk i termodinamicheskie svoystva veshchestva = Ultrasound and thermodynamic properties of matter*, 1994, pp. 74–76.
20. Polunin V. M., Ignatenko N. M., Lazarenko V. M., Gavrilov Yu. A. O nekotorykh osobennostyakh vozbuzhdeniya kolebaniy v magnitnoi zhidkosti [On some features of the excitation of oscillations in a magnetic fluid]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetic hydrodynamics*, 1982, vol. 2, pp. 133–135.
21. Pirozhkov B. I., Afanasyev S. A. O nizkochastotnoi relaksatsii v magnitnykh zhidkostyakh [On low-frequency relaxation in magnetic liquids]. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika = Bulletin of Perm University. Physics*, 1998, is. 4, p. 113.
22. Paukov V. M. Issledovanie cheskoj prirody magnitoakusticheskogo effekta na magnitnoi zhidkosti. Avtoref. dis. kand. fiz.-mat. nauk [Investigation of the physical nature of the magnetoacoustic effect on a magnetic fluid. Cand. physical and mathem. sci. abstract diss.]. Kursk, 2004. 25 p.
23. Pshenichnikov A. F., Pirozhkov B. I., Fedorenko A. A. [The use of crossed fields for the analysis of the dispersed composition of magnetic fluids]. *10 Yubileynaya mezhdunarodnaya Plesskaya konferentsiya po magnitnym zhidkostyam. Sbornik nauchnykh trudov* [10 Anniversary International Plesk conference on magnetic liquids. Collection of scientific works]. Ivanovo, Ivanovo St. Univ. of Energy Publ., 2003, pp. 81–86.

24. Pirozhkov B. I. Issledovanie yavlenii agregirovaniya v magnitnoi zhidkosti metodom skreshchennykh magnitnykh polei [Study of the phenomena of aggregation in magnetic fluid by the method of crossed magnetic fields]. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Fizicheskaya = Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Series Physical*, 1987, vol. 51, p. 1088.

Информация об авторах / Information about the Authors

Пауков Владимир Митрофанович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: paukov.vm@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5963-9904

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, ORCID: 0000-0002-5963-9904

Беседин Александр Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: besedin_a_g@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0348-8844

Alexander G. Besedin, 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: besedin_a_g@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0348-8844

Танцюра Антон Олегович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроснабжения, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: tancyura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-4517-7139

Anton O. Tantsyura, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Power Supply, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: tancyura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-4517-7139

Чекаданов Александр Сергеевич, научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: alexch17@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1652-7830

Alexander S. Chekadanov, Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: alexch17@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1652-7830

Неручев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORSID: 0000-0002-8087-874X

Yuri A. Neruchev, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORSID: 0000-0002-8087-874X

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

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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-159-173>



Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок

С. В. Борознин¹✉

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

✉ e-mail: boroznin@volsu.ru

Резюме

Цель – исследование возможности контроля различных эффектов, включая металлизацию, углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов бора. Рассматриваются существующие способы проведения реакций замещения в нанотрубках части атомов углерода на бор.

Методы. Для проведения анализа современного состояния исследований по тематике проведены сравнения международных и отечественных исследований в области проведения модифицирования и металлизации углеродных нанотрубок. С целью уточнения механизмов металлизации и определения зависимости данного процесса от концентрации примесных атомов бора были использованы результаты модельных экспериментов, проведенных с применением теории функционала плотности.

Результаты. В результате проведенных исследований установлено, что модифицирование углеродных нанотрубок атомарным бором является одним из наиболее эффективных способов управления физико-химическими свойствами изучаемых нанообъектов. Также было установлено, что внедрение примесных атомов бора приводит к локализации адсорбционных центров вблизи них. В ходе модельного эксперимента также было установлено, что в системе происходит перераспределение электронной плотности от атомов металлов к поверхности нанотрубки.

Заключение. Совокупность описанных явлений позволяет сделать вывод о том, что с помощью примесных атомов бора возможно не только контролировать процесс металлизации углеродных нанотрубок, но и те электронные свойства, которые будут важны для дальнейшего их использования в качестве узлов приборов наноэлектронных устройств.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; теория функционала плотности; полупроводниковые свойства; борирование; квантово-химические расчеты; металлизация наноструктур.

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

Для цитирования: Борознин С. В. Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 159–173. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-159-173>

Поступила в редакцию 22.01.2022

Подписана в печать 24.02.2022

Опубликована 30.03.2022

© Борознин С. В., 2022

Investigation of the Role of Impurity Boron Atoms in the Metallization of Carbon Nanotubes

Sergey V. Boroznin¹✉

¹ Volgograd State University,
100 Universitetskii Prospect, Volgograd 400062, Russian Federation

✉ e-mail: boroznin@volsu.ru

Abstract

Purpose – is devoted to the study of the possibility of controlling various effects, including metallization, of carbon nanotubes using impurity boron atoms. The existing methods of carrying out substitution reactions in nanotubes of a part of carbon atoms for boron are considered.

Methods. To analyze the current state of research on the subject, international and domestic studies in the field of modification and metallization of carbon nanotubes were compared. In order to clarify the mechanisms of metallization and determine the dependence of this process on the concentration of impurity boron atoms, the results of model experiments conducted using the density functional theory (DFT) were used.

Results. As a result of the conducted research, it was found that the modification of carbon nanotubes with atomic boron is one of the most effective ways to control the physico-chemical properties of the studied nanoobjects. It was also found that the introduction of impurity boron atoms leads to the localization of adsorption centers near them. During the model experiment, it was also found that the electron density is redistributed in the system from metal atoms to the surface of the nanotube.

Conclusion. The totality of the described phenomena allows us to conclude that with the help of impurity boron atoms, it is possible not only to control the metallization process of carbon nanotubes, but also those electronic properties that will be important for their further use as nodes of nanoelectronic devices.

Keywords: carbon nanotubes; density functional theory; semiconductor properties; boration; quantum chemical calculations; metallization of nanostructures.

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

For citation: Boroznin S. V. Investigation of the Role of Impurity Boron Atoms in the Metallization of Carbon Nanotubes. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2022; 12(1): 159–173. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-159-173>

Received 22.01.2022

Accepted 24.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

С момента своего открытия в 1991 г. углеродные нанотрубки являются одним из наиболее популярных объектов исследования в нанотехнологической

сфере. Это связано с их уникальными физико-химическими свойствами, такими как механическая и термостойкость, высокая удельная поверхность, электрические свойства и возможность

их функционализации [1]. Данные свойства порождают возможность применения их в различных областях науки, техники и технологии, включая нанoeлектронику, сенсорные приборы, газовые хранилища. Но создание углеродных нанотрубок с заданными физико-химическими свойствами по-прежнему остается одной из наиболее сложных задач.

В связи с этим наиболее вероятным способом получения контролируемых нанообъектов является их функционализация. Одним из основных элементов, применяемых для функционализации углеродных нанотрубок, является бор [2]. Этому способствует несколько естественных причин:

1) атомы бора имеют близкие к атому углерода значения атомных радиусов;

2) благодаря небольшой разности в свойствах материалов можно реализовывать в углеродной нанотрубке с примесными замещающими атомами бора проводимость различных типов (p или n) по аналогии с другими полупроводящими материалами, что делает данный новый вид наноструктур, которые можно назвать бороуглеродными нанотрубками, эффективным для использования в ряде наноэлектронных приборов.

При этом стоит отметить, что внедрение атомов бора предпочтительнее допирования другим ближайшим соседом – азотом, поскольку не вызывает изменений в структуре нанотрубки, как это происходит в случае с атомом N в силу его размеров и электронного строения.

В ряде работ приводится описание технологии получения бороуглеродных нанотрубок и даже интеркалирования их в полимерную матрицу [3–5]. Полученные результаты позволяют предсказать применение бороуглеродных нанотрубок в различных отраслях, таких как высокоэффективные сенсоры [6], катализаторы [7]. Ожидается, что введение примесных атомов бора напрямую скажется на зависимости проводимости от температуры для углеродных нанотрубок [8].

Однако в настоящее время не представлены исследования, связанные с изучением и систематизацией знаний о влиянии примесных атомов бора на электронное строение и физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Определение роли концентрации и расположения замещающих атомов бора в углеродной нанотрубке крайне важна и актуальна при исследовании процессов металлизации, т. к. это является базисом для создания нового класса наноэлектронных приборов – устройств с заданными параметрами нанометрового диапазона на основании исследованных и успешно синтезированных нанообъектов.

Материалы и методы

В ряде работ указывается на то, что модификация углеродных нанотрубок различными атомами, например бором, азотом или литием [9–11], приводит к существенному изменению их свойств [12–14]. С помощью реакций замещения возможно точно управлять физико-химическими свойствами материала, что

существенно влияет на возможные области его применения [9–14]. Углерод имеет четыре валентных электрона, а бор имеет три; поэтому атом бора будет стремиться к извлечению электронов из соседних атомов углерода. Это приводит к снижению реакционной способности атомов углерода с электроотрицательными атомами кислорода и, таким образом, к уменьшению окисления наноструктур [15]. Введение замещающих атомов бора в УНТ приводит к изменению числа носителей заряда, что в конечном счете повлияет на электронно-энергетические свойства [16].

Бор может быть введен в УНТ различными путями, такими как отжиг углеродных нанотрубок с порошкообразным бором в графитовом тигле при высоких температурах [17–20]. Способ химического осаждения из паровой фазы (CVD) также применялся для введения бора в УНТ с использованием диборана в качестве исходного материала [10]. Учитывая тот факт, что высокотемпературный отжиг вызывает дефекты в УНТ и диборан является очень токсичным газом, авторами была использована не требующая особых правил применения борная кислота в качестве источника бора. Также в работе приводятся данные о зависимости модификации УНТ от количества борной кислоты. Было установлено, что даже небольшая концентрация борных атомов оказывает влияние на морфологию и физико-химические свойства углеродных нанотрубок.

Стандартная технология для метода CVD описана во многих работах, например [21; 22]. Фактически, она состоит из самого реактора и испарительной ячейки, которая, в свою очередь, представляет собой резервуар с жидкостью, испаряющейся под воздействием нагревательного элемента. Цилиндрическая муфельная печь имела диаметр 25,4 мм и длину 220 мм. Внутри этого муфеля находилась кварцевая трубка внутреннего диаметра 14 мм. Испаритель состоит из двух концентрических трубок с соплом диаметром 0,5 мм. Внутренняя трубка испарителя переносит раствор из резервуара в сопло. Конец сопла фиксировали внутри кварцевой трубки печи (реактора). Аргон (чистота 99,99%) использовался в качестве газа-носителя, проходившего через внешнюю трубу распылителя. Он также оказывал давление на раствор для регулирования потока жидкости, направленного через сопло.

На рисунке 1 изображены СЭМ-изображения нанотрубок В0НТ, В5НТ, В10НТ и В15НТ. Во всех случаях было выявлено образование углеродных нанотрубок. При малой концентрации борной кислоты (В5НТ) нанотрубки не выглядят сильно упорядоченными (рис. 1, б). На рисунке 1, в представлена концентрация 10% и массив становится более упорядоченным. В образце В15НТ (рис. 1, г) обнаружено, что они хорошо упорядочены. Установлено, что во всех образцах длина УНТ разделена на две части (показаны черными стрелками на рис. 1), тогда как

для чистого образца (B0NT) длина является в целом однородной. Для более низкой концентрации (B5NT) верхняя поверхность пучков показывает форму Y-образного соединения (рис. 2, а), по мере увеличения концентрации (B10NT и B15NT) УНТ в верхней части представ-

ляют собой агломерированную структуру, подобную цветной капусте (рис. 2, б, в). Длина пучков УНТ для случаев B0NT, B5NT, B10NT и B15NT на основании оценки СЭМ-изображений составляет 25, 100, 120 и 125 мкм соответственно.

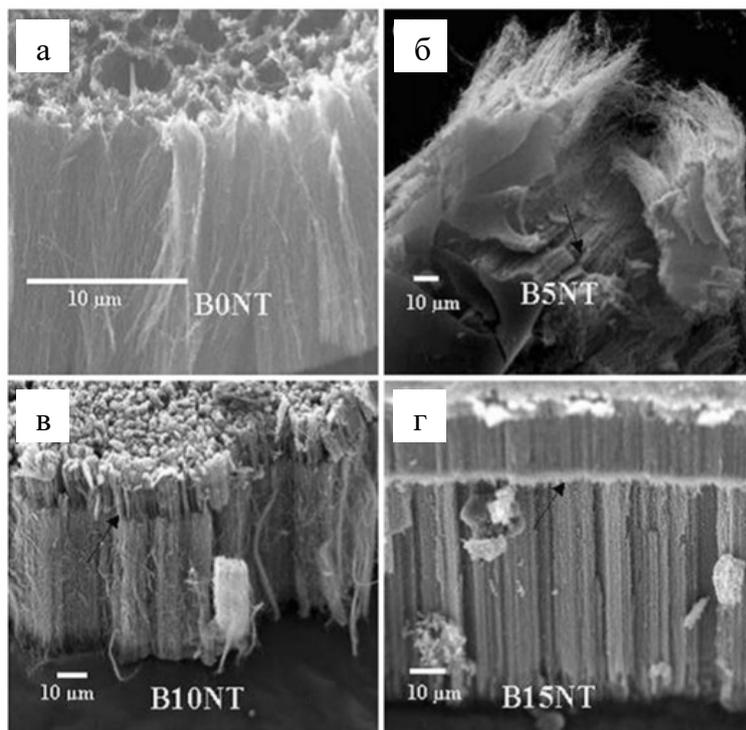


Рис. 1. СЭМ-изображения чистых углеродных и бороуглеродных нанотрубок: а – с содержанием бора 0%; б – с содержанием бора 5%; в – с содержанием бора 10%; г – с содержанием бора 15%

Fig. 1. SEM images of pure carbon and borocarbon nanotubes: а – with a boron content of 0%; б – with a boron content of 5%; в – with a boron content of 10%; г – with a boron content of 15%

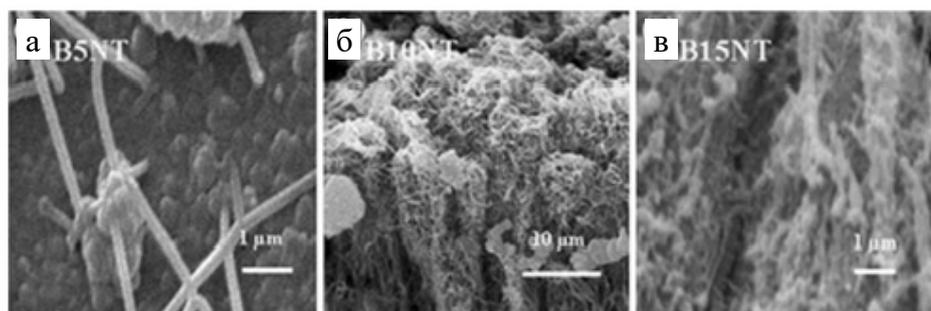


Рис. 2. СЭМ-изображения вершин нанотрубок с различными концентрациями атомов бора

Fig. 2. SEM images of nanotube tops with different concentrations of boron atoms

Изображения ПЭМ для В0НТ, В5НТ, В10НТ и В15НТ образцов показаны на рисунке 3. Из этих изображений видно, что по мере увеличения количества бора в исходном растворе упорядоченная структура УНТ уменьшается, и в образцы включается все больше дефектов. На основе ПЭМ-изображений установлено, что диаметр чистых и бороуглеродных образцов УНТ находится в диапазоне 40...60 нм и 10...40 нм соответственно. Это указывает на то, что УНТ с замещенными атомами бора имеют меньший диаметр, чем чистые.

В отличие от предыдущих исследований [23] в работе было обнаружено,

используя методы СЭМ и ПЭМ, что упорядоченность структуры УНТ ухудшается с увеличением концентрации бора. Из этих исследований следует, что при более низкой концентрации атомы бора предпочтительно остаются на вершине растущих нанотрубок, причем тело трубки, как установлено, имеет чистый углерод, как сообщается также другими группами [10]. При более высокой концентрации атомы бора распространяются вдоль оси УНТ с возрастанием их количества на вершине. Учитывая этот факт, становится возможным объяснить структурные модификации в образцах В5НТ, В10НТ и В15НТ как связанные с включением бора.

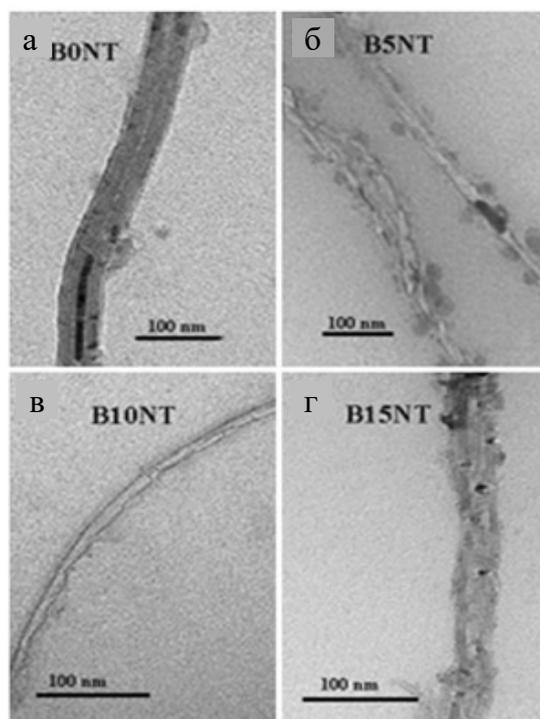


Рис. 3. ПЭМ-изображения чистых углеродных и бороуглеродных нанотрубок:
а – с содержанием бора 0%; б – с содержанием бора 5%;
в – с содержанием бора 10%; г – с содержанием бора 15%

Fig. 3. TEM images of pure carbon and borocarbon nanotubes:
а – with a boron content of 0%; б – with a boron content of 5%;
в – with a boron content of 10%; г – with a boron content of 15%

Предполагается, что при низкой концентрации бора, т. е. при 5% (B5NT), изменения наблюдаются только на вершине УНТ (см. рис. 1, б, 2, а). С увеличением количества бора, введенного в образцы (B10NT и B15NT), появляется все больше дефектов вдоль оси нанотрубок и упорядоченность структуры уменьшается (см. рис. 2, б, в, 3 в, г). Также предполагается, что частичное замещение углерода бором в структуре нанотрубок уменьшает локальную гексагональную симметрию, приводящую к дефектам в нанотрубках [24].

На рисунке 4 показано сопоставление Брэгговского пика (002) для чистой углеродной структуры и содержащей

борные атомы замещения, полученные с помощью методов рентгеновской дифрактометрии. Такая углеродная природа образцов обусловлена главным образом распадом исходного углерода при высокой температуре. Из результатов следует, что пик Брэгга смещается на меньший угол рассеяния (большой интервал между плоскостями), и полная ширина на половине максимума увеличивается по мере того, как введение бора в УНТ увеличивается [25]. Увеличение значения d (расстояние между решетками) для образцов B5NT, B10NT и B15NT по сравнению с образцом B0NT можно объяснить замещением бора углеродом.

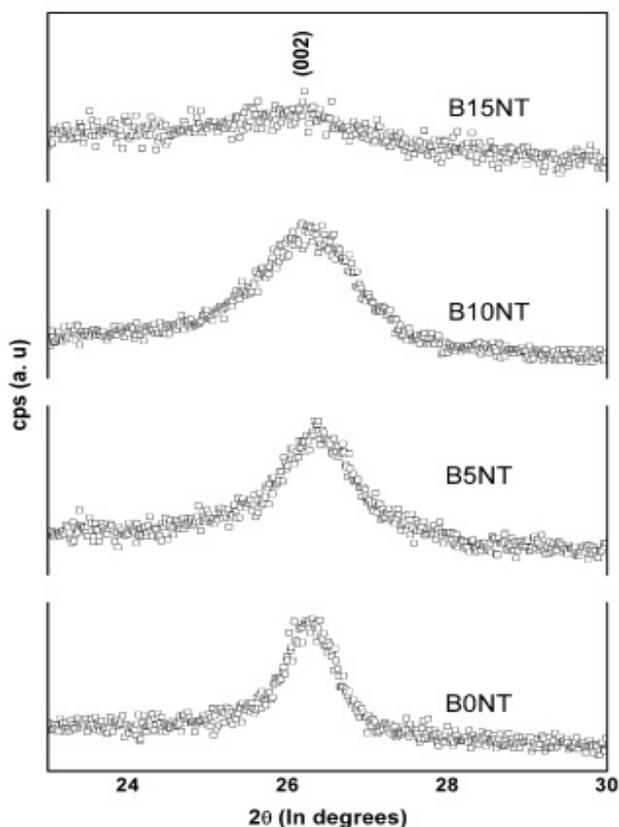


Рис. 4. Результаты дифракционного рентгеновского анализа

Fig. 4. Results of X-ray diffraction analysis

В результате изучения структурных модификаций бороуглеродных нанотрубок рентгеновские спектры рассеивания использовали для подтверждения присутствия бора. Было обнаружено [26], что при увеличении концентрации бора от 0% до 15% в растворе прекурсора улучшается выравнивание УНТ и ухудшается структура образцов. При концентрации 5% дефекты затрагивают только вершины нанотрубок. При увеличении концентрации происходит проникновение дефектов вдоль всей плоскости нанотрубок.

Модельный эксперимент по взаимодействию атомов лития, натрия и калия с внешней поверхностью углеродных нанотрубок, в которых каждый второй атом углерода был замещен атомом бора (так называемые BC_x нанотрубки) был рассмотрен в рамках модели молекулярного кластера, границы которого замыкались псевдоатомами водорода для компенсации ненасыщенных связей [27]. Для выполнения квантово-химиче-

ских вычислений был использован метод теории функционала плотности. Фрагмент исследуемой углеродной боро-содержащей ВС нанотрубки типа (6, 6) с адсорбирующимся на поверхности атомом лития приведен на рисунке 5.

В качестве центров адсорбции выступали поверхностные атомы нанотрубки, расположенные для корректности модели и отсутствия влияния краевых эффектов в центре кластера. При расчетах использовался метод координаты реакции. Для этого атом металла приближался с шагом $0,1 \text{ \AA}$ к адсорбционному центру вдоль перпендикуляра, проходящего через выбранный атом поверхности к продольной оси нанотрубулена. Все геометрические параметры в процессе расчетов оптимизировались. В результате проведенных расчетов были получены такие физико-химические характеристики процесса, как энергия и расстояние адсорбции, а также данные об изменении ширины запрещенной щели нанотрубки при взаимодействии с металлом.

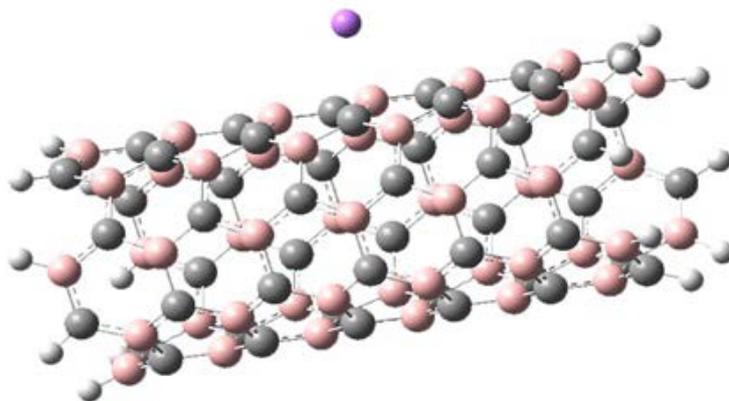


Рис. 5. ВС нанотрубка с атомом лития

Fig. 5. BC nanotube with lithium atom

Были рассмотрены три концентрации атомов бора и углерода в нанотрубках: 15%, 25% и 50% (BC_5 , BC_3 , BC нанотрубки соответственно). С помощью профилей поверхности потенциальной энергии для BC_3 нанотрубок [28] были определены значения энергии взаимодействия и

расстояния, на котором наиболее вероятно стабильное присоединение атома металлов, а с помощью одноэлектронных спектров, аналогичных показанному на рисунке 6 для BC_5 нанотрубок [29], были сделаны выводы о полупроводниковых свойствах исследуемого материала.

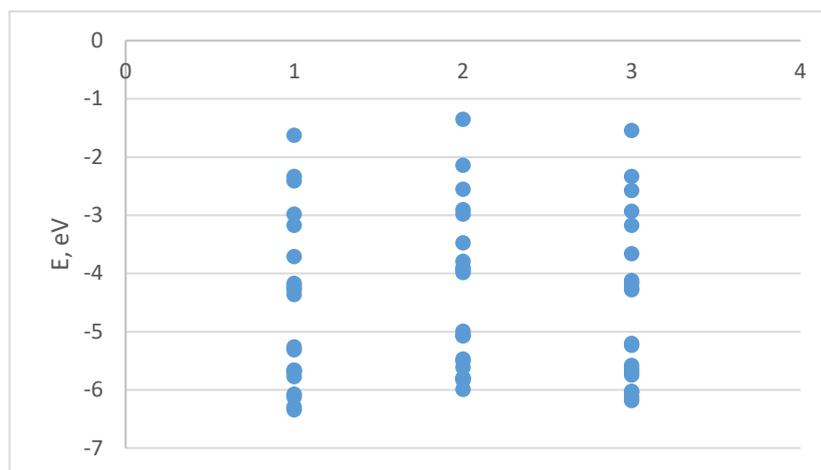


Рис. 6. Одноэлектронные спектры BC_5 -нанотрубки (6,6): 1 – с атомом лития; 2 – с атомом калия; 3 – с атомом натрия

Fig 6. Single-electron spectra of BC_5 nanotubes (6,6): 1 – with a lithium atom; 2 – with a potassium atom; 3 – with a sodium atom

Результаты и их обсуждение

В данных наноструктурах может быть реализован механизм проводимости различных типов (p или n) по аналогии с другими полупроводящими материалами. Однако стоит отметить, что получение однослойных УНТ с высоким процентом замещенных атомов довольно проблематично с точки зрения практической реализации. В целом, основное достоинство в использовании наноэлектронных устройств на основе бороуглеродных нанотрубок – возможность управлять электронными состояниями в валентной зоне и зоне проводимости, что позволяет говорить об эффективном

управлении проводящими и сенсорными свойствами исследуемого материала [2].

При анализе внешней сорбции атомов металлов на поверхность углеродных нанотрубок с примесными атомами бора было установлено возможное образование стабильных комплексов во всех рассмотренных вариантах. В результате было установлено, что на поверхность BC_5 нанотрубок наиболее эффективно адсорбируется атом лития при приближении к атому бора, на поверхность BC_3 нанотрубок типа А – литий при приближении к атому бора, для BC_3 нанотрубок типа Б – калий при приближении к атому бора. В случае BC нанотрубок также

лучше всех адсорбируется атом калия, при этом локализация над поверхностью нанотрубки не имела большого значения с энергетической точки зрения. Дальнейший анализ электронно-энергетического строения полученных адсорбционных комплексов позволил установить, что наибольшее сужение запрещенной щели происходит для случая BC_3 нанотрубок обоих типов благодаря вкладам, которые дают $2p$ -атомные орбитали атомов металлов в валентную зону, поднимая ее потолок за счет появления примесных уровней, и в зону проводимости, понижая ее дно. При этом во всех рассмотренных процессах имел место перенос электронной плотности от атомов металлов к ато-

мам поверхности нанотрубки, что говорит о появлении на ее поверхности дополнительных носителей зарядов.

Вывод

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в углеродные нанотрубки примесных атомов бора для управления сорбционной способностью в отношении атомов металлов имеет положительное значение, поскольку приводит к изменению электронно-энергетических свойств нанокompозита и позволяет точно локализовать участки присоединения атомов металлов, что может быть крайне важно при проектировании и создании наноэлектронных устройств.

Список литературы

1. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application // *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 268. P. 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
2. 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>
3. Keru G., Ndungu P. G., Nyamori V. O. Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes // *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 153. P. 323–332. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.01.020>
4. Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high-performance lithium-sulfur batteries / C. Xu, H. Zhou, C. Fu, Y. Huang, L. Chen, L. Yang, Y. Kuang // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 232. 156–163. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.02.140>
5. Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser / Y.-M. Ha, Y.-O. Kim, Y.-N. Kim, J. Kim, J.-S. Lee, J. W. Cho, M. Endo, H. Muramatsu, Y. A. Kim, Y. C. Jung // *Compos. Part B Eng.* 2019. Vol. 175. P. 107065. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107065>

6. Boron-doped multi-walled carbon nanotubes as sensing material for analysis of dopamine and epinephrine in presence of uric acid / N. G. Tsierkezos, U. Ritter, Y. N. Thaha, A. Knauer, D. Fernandes, A. Kelarakis, E. K. McCarthy // *Chem. Phys. Lett.* 2018. Vol. 710. P. 157–167. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2018.09.007>

7. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction / Y. Xiaomin, H. Peng, W. Zengxi, H. Linsong, G. Zhengxiang, P. Sijia, M. Jianmin, Z. Gengfeng // *Joule*. 2018. Vol. 2, No. 8. P. 1610–1622. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2018.06.007>

8. Rezanian H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2015. Vol. 29. P. 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>

9. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition / A. Sharma, A. Patwardhan, K. Dasgupta, J. B. Joshi // *Chem. Eng. Sci.* 2019. Vol. 207. P. 1341–1352. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2019.06.030>

10. Boron-doping effects in carbon nanotubes / W. K. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y. Q. Zhu, N. Grobert, A. Schilder, R. J. H. Clark, H. W. Krotoa, D. R. M. Waltona // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10. P. 1425–1429. <https://doi.org/10.1039/B000720J>

11. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation / M. Baibarac, M. L. Cantu, J. O. Sole, N. C. Pastor, P. G. Romero // *Small*. 2006. Vol. 2. P. 1075–1082. <https://doi.org/10.1002/sml.200600148>

12. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications / H. Muramatsu, C.-S. Kang, K. Fujisawa, J. H. Kim, C.-M. Yang, S. Kim, J. H. Hong, Y. A. Kim, T. Hayashi // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. Vol. 3, No. 4. P. 3347–3354. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00075>

13. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes / K. Fujisawa, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, J. H. Kim, Y. A. Kim // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10, No. 26. P. 12723–12733. <https://doi.org/10.1039/c8nr02323a>

14. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties / W.-H. Chiang, G.-L. Chen, C.-Y. Hsieh, S.-C. Lo // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 97579–97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>

15. Wang Q., Chen L. Q., Annett J. F. Stability and charge transfer of C₃B ordered structures // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. R2271. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.54.R2271>

16. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes / R. B. Sharma, D. J. Late, D. S. Joag, A. Govindaraj, C. N. R. Rao // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 428. P. 102–108. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2006.06.089>

17. Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction / W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato // *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 299. P. 366–368. <https://doi.org/10.1063/1.3056380>
18. Efficient production of B-substituted single-wall carbon nanotubes / E. Borowiak-Palen, T. Pichler, G. G. Fuentes, A. Gra, R. J. Kalenczuk, M. Knupfer, J. Fink // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 378. P. 516–520. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01324-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01324-1)
19. New synthesis and physical property of low resistivity boron-doped multi-walled carbon nanotubes / S. Ishii, T. Watanabe, S. Ueda, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // *Physica C*. 2008. Vol. 468. P. 1210–1213. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.034>
20. Synthesis, analysis, and electrical property measurements of compound nanotubes in the B-C-N ceramic system / D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato // *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 63–67. <https://doi.org/10.1557/MRS2004.15>
21. Handuja S., Srivastava P., Van Car V. D. Synthesis of iron nanometallic glasses and their application in cancer therapy by a localized fenton reaction // *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Nano Metal. Chem.* 2007. Vol. 37. P. 485–450. <https://doi.org/10.1002/anie.201510031>
22. Запороцкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. 490 с.
23. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes / P. Redlich, J. Loeffler, P. M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Riihle // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 260. P. 465–470. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00817-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00817-2)
24. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes / D. L. Carroll, P. Redlich, X. Blase, J. C. Charlier, S. Curran, P. M. Ajayan, S. Roth, M. Rühle // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 2332–2335. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.81.2332>
25. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes // *Carbon*. 2007. Vol. 45. P. 1628–1635. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.04.011>
26. Handuja S., Srivastava P., Vankar V. D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation // *Nanoscale Research Letters*. 2009. Vol. 4, No. 8. P. 789–793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>
27. Study of interaction of BC_n-type borocarbon nanotubes with alkali metal atoms / S. V. Boroznin, I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Z. A. Zhitnikov // *AIP Conference Proceedings*. 2020. Vol. 2313. P. 030001. <https://doi.org/10.1063/5.0033073>
28. О взаимодействии бороуглеродных нанотрубок с металлами / С. В. Борознин, Н. П. Поликарпова, П. А. Запороцков, И. В. Запороцкова // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2015. Т. 18, № 2. С. 20–24.

29. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Streltsova D. V. Investigation of BC5 nanotube interaction with alkaline metal atoms // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2174. P. 020011. <https://doi.org/10.1063/1.5134162>

References

1. Rathinavel S., Priyadarshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, vol. 268, p. 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
2. 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, p. 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>
3. Keru G., Ndungu P. G., Nyamori V. O., Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.*, 2015, vol. 153, pp. 323–332. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.01.020>
4. Xu C., Zhou H., Fu C., Huang Y., Chen L., Yang L., Kuang Y., Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high-performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 232, pp. 156–163. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.02.140>
5. Ha Y.-M., Kim Y.-O., Kim Y.-N., Kim J., Lee J.-S., Cho J.W., Endo M., Muramatsu H., Kim Y.A., Jung Y.C., Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser. *Compos. Part B Eng.*, 2019, vol. 175, p. 107065. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107065>
6. Tsierkezos N. G., Ritter U., Thaha Y. N., Knauer A., Fernandes D., Kelarakis A., McCarthy E. K. Boron-doped multi-walled carbon nanotubes as sensing material for analysis of dopamine and epinephrine in presence of uric acid. *Chem. Phys. Lett.*, 2018, vol. 710, pp. 157–167. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2018.09.007>
7. Xiaomin Y., Peng H., Zengxi W., Linsong H., Zhengxiang G., Sijia P., Jianmin M., Gengfeng Z. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction. *Joule*, 2018, vol. 2, no. 8, pp. 1610–1622. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2018.06.007>
8. Rezanian H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2015, vol. 29, p. 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>
9. Sharma A., Patwardhan A., Dasgupta K., Joshi J. B. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition. *Chem. Eng. Sci.*, 2019, vol. 207, pp. 1341–1352. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2019.06.030>
10. Hsu W. K., Firth S., Redlich P., Terrones M., Terrones H., Zhu Y. Q., Grobert N., Schilder A., Clark R. J. H., Kroto H. W., Walton D. R. M. Boron-doping effects in carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 2000, no. 10, pp. 1425–1429. <https://doi.org/10.1039/B000720J>

11. Baibarac M., Cantu M. L., Sole J. O., Pastor N. C., Romero P. G. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Small*, 2006, vol. 2, pp. 1075–1082. <https://doi.org/10.1002/sml.200600148>
12. Muramatsu H., Kang C.-S., Fujisawa K., Kim J. H., Yang C.-M., Kim S., Hong J. H., Kim Y. A., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, no. 4, pp. 3347–3354. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00075>
13. Fujisawa K., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Kim J. H., Kim Y. A. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 26, pp. 12723–12733. <https://doi.org/10.1039/c8nr02323a>
14. Chiang W.-H., Chen G.-L., Hsieh C.-Y., Lo S.-C. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 97579–97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>
15. Wang Q., Chen L. Q., Annett J. F. Stability and charge transfer of C3B ordered structures. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, p. R2271. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.54.R2271>
16. Sharma R. B., Late D. J., Joag D. S., Govindaraj A., Rao C. N. R. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, vol. 428, pp. 102–108. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2006.06.089>
17. Han W., Bando Y., Kurashima K., Sato T. Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 299, pp. 366–368. <https://doi.org/10.1063/1.3056380>
18. Borowiak-Palen E., Pichler T., Fuentes G. G., Gra A., Kalenczuk R. J., Knupfer M., Fink J. Efficient production of B-substituted single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, vol. 378, pp. 516–520. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01324-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01324-1)
19. Ishii S., Watanabe T., Ueda S., Tsuda S., Yamaguchi T., Takano Y. New synthesis and physical property of low resistivity boron-doped multi-walled carbon nanotubes. *Physica C*, 2008, vol. 468, pp. 1210–1213. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.034>
20. Golberg D., Bando Y., Kurashima K., Sato T. Synthesis, Analysis, and electrical property measurements of compound nanotubes in the B-C-N ceramic system. *Diam. Relat. Mater.*, 2001, vol. 10, pp. 63–67. <https://doi.org/10.1557/MRS2004.15>
21. Handuja S., Srivastava P., Van Car V. D. Synthesis of iron nanometallic glasses and their application in cancer therapy by a localized fenton reaction. *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Nano Metal. Chem.*, 2007, vol. 37, pp. 485–450. <https://doi.org/10.1002/anie.201510031>
22. 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.

23. Redlich P., Loeffler J., Ajayan P.M., Bill J., Aldinger F., Riihle M. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 260, pp. 465–470. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00817-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00817-2)

24. Carroll D. L., Redlich P., Blase X., Charlier J. C., Curran S., Ajayan P. M., Roth S., Rühle M. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, pp. 2332–2335. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.81.2332>

25. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*, 2007, vol. 45, pp. 1628–1635. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.04.011>

26. Handuja S., Srivastava P., Vankar V. D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Nanoscale Research Letters*, 2009, vol. 4, no. 8, pp. 789–793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>

27. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Boroznina N. P., Zhitnikov Z. A. Study of interaction of BC_n-type borocarbon nanotubes with alkali metal atoms. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2313, p. 030001. <https://doi.org/10.1063/5.0033073>

28. Boroznin S. V., Polikarpova N. P., Zaporotskov P. A., Zaporotskova I. V. О взаимодействии боруглеродных нанотрубок с металлами [On the interaction and modification of borocarbon nanotubes with metals]. *Fizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskie sistemy = Physics of wave processes and radio engineering systems*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 20–24. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24054839>

29. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Streltsova D. V. Investigation of BC₅ nanotube interaction with alkaline metal atoms. *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2174, pp. 020011. <https://doi.org/10.1063/1.5134162>

Информация об авторах / Information about the Authors

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
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,
ORCID: 0000-0003-0110-2271,
Researcher ID: F-1124-2014

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-174-189>



Особенности поляризации ленгмюровских пленок титаната бария при электрическом воздействии

А. П. Кузьменко✉¹, И. В. Локтионова¹, П. В. Абакумов¹,
Е. А. Новиков¹, А. С. Сизов¹, А. В. Кузько¹

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

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Сформировать пленочную структуру из коллоидной системы $BaTiO_3$ методом Ленгмюра – Блоджетт и охарактеризовать ее поляризационные свойства с привлечением современных наноинструментальных методов.

Методы. Определение химической структуры по комбинационному (рамановскому) рассеянию света; исследование поляризации пленки на сканирующем зондовом микроскопе в режиме микроскопии зонда Кельвина.

Результаты. Из коллоидной системы стабилизированных наночастиц титаната бария получены многослойные пленочные структуры Ленгмюра – Блоджетт. Методом комбинационного (рамановского) рассеяния света подтверждена их химическая структура: наблюдались линии, соответствующие как тетрагональной, так и кубической структуре титаната бария, а также обнаружены линии, вызванные поперечными и продольными оптическими колебаниями. По диэлектрическому гистерезису установлены значения коэрцитивных полей (624 и 1056 кВ/см) и поле смещения (216,5 кВ/см). Поляризация нанопленки из титаната бария на стеклянной подложке с платиновым подслоем исследовалась по контрасту оттенков на изображениях, полученных методом микроскопии зонда Кельвина. Показано, что наиболее предпочтительным материалом подложки, способствующим усилению поляризации, является платина. Произведена последовательная запись областей в форме квадратов (информационных бит) при положительном, а затем при отрицательном напряжении, установлена функциональная зависимость величины остаточной поляризации от напряжения.

Заключение. В пленочных структурах, сформированных из наночастиц титаната бария методом Ленгмюра – Блоджетт, методом зонда Кельвина под действием напряжения разных знаков с помощью кантилевера атомно-силового микроскопа созданы и исследованы микроразмерные поляризованные структуры, анализ профилей которых показал, что достигнутая при этом контрастность составила 50:1 для светлых и 600:1 для темных изображений.

Ключевые слова: метод Ленгмюра – Блоджетт; сегнетоэлектрики; титанат бария; сегнетоэлектрическая поляризация.

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

© Кузьменко А. П., Локтионова И. В., Абакумов П. В., Новиков Е. А., Сизов А. С., Кузько А. В., 2022

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2022; 12(1): 174–189

Для цитирования: Особенности поляризации лангмюровских пленок титаната бария при электрическом воздействии / А. П. Кузьменко, И. В. Локтионова, П. В. Абакумов, Е. А. Новиков, А. С. Сизов, А. В. Кузько // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 174–189. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-174-189>

Поступила в редакцию 19.01.2022

Подписана в печать 21.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Features of Polarization of Langmuir Films of Barium Titanate Under Electric Influence

Alexandr P. Kuzmenko¹✉, Inna V. Loktionova¹, Pavel V. Abakumov¹,
Evgeny A. Novikov¹, Alexandr S. Sizov¹, Anna V. Kuzko¹

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

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose of research. Form a film structure from the BaTiO₃ colloidal system by the Langmuir-Blodgett method and characterize its polarization properties using modern nanoinstrumental methods.

Methods. Determination of the chemical structure by Raman light scattering; study of film polarization on a scanning probe microscope in the Kelvin probe microscopy mode.

Results. From a colloidal system of stabilized barium titanate nanoparticles, Langmuir-Blodgett multilayer film structures were obtained. Their chemical structure was confirmed by the method of Raman (Raman) light scattering: lines corresponding to both the tetragonal and cubic structures of barium titanate were observed, and lines caused by transverse and longitudinal optical vibrations were also found. The values of the coercive fields (624 and 1056 kV/cm) and the displacement field (216.5 kV/cm) were determined from the dielectric hysteresis. The polarization of a barium titanate nanofilm on a glass substrate with a platinum sublayer was studied by the contrast of shades in images obtained by Kelvin probe microscopy. It has been shown that platinum is the most preferable substrate material that enhances polarization. Sequential recording of areas in the form of squares (information pits) was performed at a positive and then at a negative voltage, from which the functional dependence of the residual polarization on voltage was established.

Conclusion. The Langmuir-Blodgett method makes it possible to form film structures from barium titanate nanoparticles and study their polarization properties. Using the Kelvin probe microscopy, it was possible to polarize the films with voltages of different signs and to analyze the profiles of the obtained contrast images with different polarizations on an atomic force microscope: 50:1 and 600:1 for light and dark areas, respectively.

Keywords: Langmuir-Blodgett method; ferroelectrics; barium titanate; ferroelectric polarization.

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

For citation: Kuzmenko A. P., Loktionova I. V., Abakumov P. V., Novikov E. A., Sizov A. S., Kuzko A. V. Features of Polarization of Langmuir Films of Barium Titanate Under Electric Influence. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: *Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 174–189. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-174-189>

Received 19.01.2022

Accepted 21.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Квазидвумерные структуры из стабилизированных наночастиц титаната бария (SNPs ВТО) уже длительное время находят достаточно широкое практическое применение в виде пленочных структур из BaTiO_3 в элементах памяти [1–5], конденсаторах повышенной емкости [6–9], СВЧ-устройствах [10–13]. В ВТО, являющихся по физической природе сегнетоэлектрическими материалами, важную роль в структурах и элементах, создаваемых из них, играют электронные свойства, которые существенно зависят от их чистоты и бездефектности, определяемых технологиями получения. К примеру, пленки ВТО, полученные методом осаждения из газовой фазы на подложках Pt/MgO при температуре 873 К, в исходном состоянии представлены гранулярной разупорядоченной структурой, которая при температуре 973 К трансформировалась в столбчатую [14]. В золь-гель-пленках ВТО на подложках из кремния после отжига (873 К) отмечен рост степени кристалличности [15]. Пленки ВТО/ SrRuO_3 на горячей подложке (873 К) толщиной 150 нм при импульсном лазерном осаждении с допированием Nb (1% атом) обладали способностью к быстрому переключению поляризации [2]. Кубическая фаза пленок ВТО, напыленных методом пиролиза из аэрозоля на подложку, оказалась сильно неоднородной, что негативно отражалось в их сегнетоэлектри-

ческих свойствах [16]. Достаточно качественная пленочная структура была получена методом химического осаждения из плотноупакованных кристаллических зерен ВТО на кремниевой подложке с буферным слоем оксинитрата лантана [17]. По нашим данным [18], впервые полученные методом Ленгмюра – Блоджетт пленочные структуры из SNPs ВТО были высокооднородными и продемонстрировали наиболее стабильные сегнетоэлектрические свойства.

Задачами настоящего исследования являлись:

- комплексная характеристика пленочных структур, сформированных на водной субфазе методом Ленгмюра – Блоджетт из стабилизированной олеатом натрия коллоидной системы (КС) SNPs ВТО;

- исследование поляризационных свойств полученных пленочных структур.

Материалы и методы

В термостабилизированном режиме с помощью молекулярного конструктора Ленгмюра – Блоджетт на установке KSV NIMA 2002 формировались пленки из стабилизированной олеатом натрия коллоидной системы (КС) SNPs ВТО. Структурные особенности пленочных монослоев исследовались на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) типа SmartSPM 1000, AIST-NT в полуконтактном режиме, а их поляризационные свойства – в режиме микроскопии зонда Кельвина (ЗК).

Химическая структура пленок SNPs ВТО была изучена методом комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС). Ленгмюровские нанопленки (ЛНП) для исследования этим методом наносились на так называемые SERS-подложки (Surface-Enhanced Raman Scattering), позволяющие реализоваться эффекту гигантского усиления рамановского рассеяния [19]. Данная схема формирования обусловлена тем, что количество молекул в нанопленке, рассеивающих инициирующее лазерное излучение, на несколько порядков меньше, чем в объемном образце, что существенно ослабляет и без того слабый сигнал КРС. Для возникновения эффекта SERS на подложку из кремния были осаждены наночастицы серебра. Локальная напряженность поля E_{loc} внутри такой частицы [19].

$$E_{loc}(\omega) = \frac{3E}{\epsilon_{met}(\omega) + 2} \quad (1)$$

определяется напряжённостью внешнего поля E и диэлектрической проницаемостью материала ϵ_{met} , обладающей дисперсионной зависимостью $\epsilon_{met} = \epsilon_{met}(\omega)$. Согласно (1) при $\omega = \omega_{рез}$ возникает резонанс так, что $\epsilon_{met}(\omega_{рез}) = -2$, когда напряженность $E_{loc}(\omega_{рез})$ резко возрастает и, как следствие, значительно увеличивается интенсивность рассеянного излучения от пленок, нанесенных на такие подложки за счет возбуждения поверхностных плазмонов [19].

Описанный эффект позволил нам исследовать нанопленки SNPs ВТО, осажденные на SERS-подложки. Используются подложки модели «EnSubstrates» из монокристаллического кремния с наночастицами серебра с гомогенным размером 2 нм, когда коэффициент усиления 10^7 (Enhanced Spectrometry, Inc., г. Черногловка). Исследования выполнялись на рамановском конфокальном микроспектрометре AIST-NT OmegaScope ($\lambda = 532$ нм, $P = 50$ мВт, спектральное разрешение $0,8$ см⁻¹, пространственное разрешение $0,25$ мкм).

На СЗМ методом ЗК была исследована поляризация ЛНП толщиной 56 нм на стеклянной подложке с платиновым подслоем. В роли зонда выступал проводящий кантилевер (NSC14/Ti-Pt, радиус зонда $R = 30$ нм, жесткость консоли кантилевера 5 Н/м). Первое сканирование производилось в контактном режиме со скоростью 5 мкм/с по схеме «зонд-нанопленка из SNPs ВТО» для формирования изображения рельефа поверхности (обозначено I на рис. 1, а и б). Область поляризации (в форме квадратов) создавалась кантилевером в режиме СЗМ с учетом линейной зависимости [20] между поляризацией P и напряженностью электрического поля E : $P(E)$. Между зондом кантилевера и нанопленкой из SNPs ВТО прикладывалось постоянное напряжение заданной величины U . В схеме «зонд – нанопленка из SNPs ВТО» возникало электрическое поле с напряженностью $E = U/R$ (обозначено I на рис. 1, а и б).

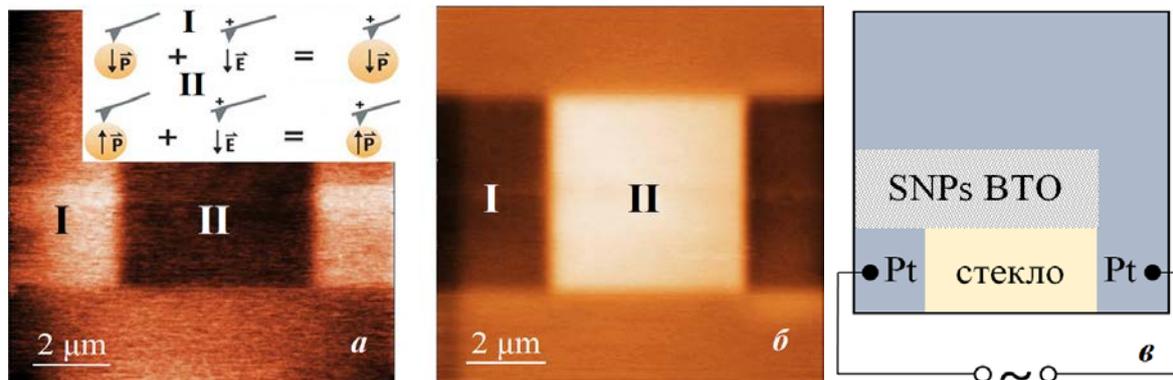


Рис. 1. Распределение поверхностного потенциала (CPD) при двукратной поляризации нанопленки из SNPs BTO: а – под напряжением -10 В; б – под напряжением $+10$ В [22]; в – схематичное изображение пленочного конденсатора Pt/SNPs BTO/Pt

Fig. 1. Distribution of the surface potential (CPD) at double polarization of the nanofilm from SNPs BTO: а – under a voltage of -10 V; б – under voltage $+10$ V [22]; в – schematic image of a Pt / SNPs BTO / Pt film capacitor

При подаче напряжения в схему «зонд – нанопленка из SNPs BTO» могут происходить как локальные расширения сегнетоэлектрических структур (СЭС) в ЛНП при $E \uparrow P$ (верхняя запись I на вставке к рис. 1, а), так и их сжатия (нижняя запись II на вставке к рис. 1, а). Таким образом происходит формирование сегнетоэлектрических доменов с направлением поляризации, задаваемым направлением E [20].

Нами также был изучен диэлектрический гистерезис в ЛНП из SNPs BTO. Фактически, была реализована схема пленочного плоского конденсатора, структура и схема подключения которого, предложенная в [21], иллюстрирует рисунок 1, в. Обкладками конденсатора служили магнетронные нанопленки из платины, нанесенные на установку для подготовки образцов типа Jeol JFC 1600. На обкладки конденсатора подавалось переменное напряжение с частотой 50 Гц и амплитудой 17 В.

Полученная таким образом зависимость носила явно нелинейный вид, характерный для гистерезиса, т. е. фактически имел место сегнетоэлектрический гистерезис. Важно отметить наличие на зависимости $P(E)$ остаточной поляризации P_{oc} при $E = 0$. Это свидетельствовало о возможности создания методом ЗК поляризованных областей на поверхности нанопленки из SNPs BTO со сколь угодно малыми размерами с помощью проводящего зонда кантилевера.

Результаты и их обсуждение

В спектре КРС (рис. 2) наблюдались линии, соответствующие тетрагональной (B1) и кубической (A1) структуре $BaTiO_3$. Были также обнаружены линии, вызванные поперечными (TO_1 , TO_2 , TO_4) и продольными (LO_1 , LO_3 , LO_4) оптическими колебаниями, что согласуется с данными из [23; 24]. В области выше 700 см^{-1} возбуждаются линии, отвечающие колебаниям олеата натрия – соединения, которыми стабилизировались SNPs BTO.

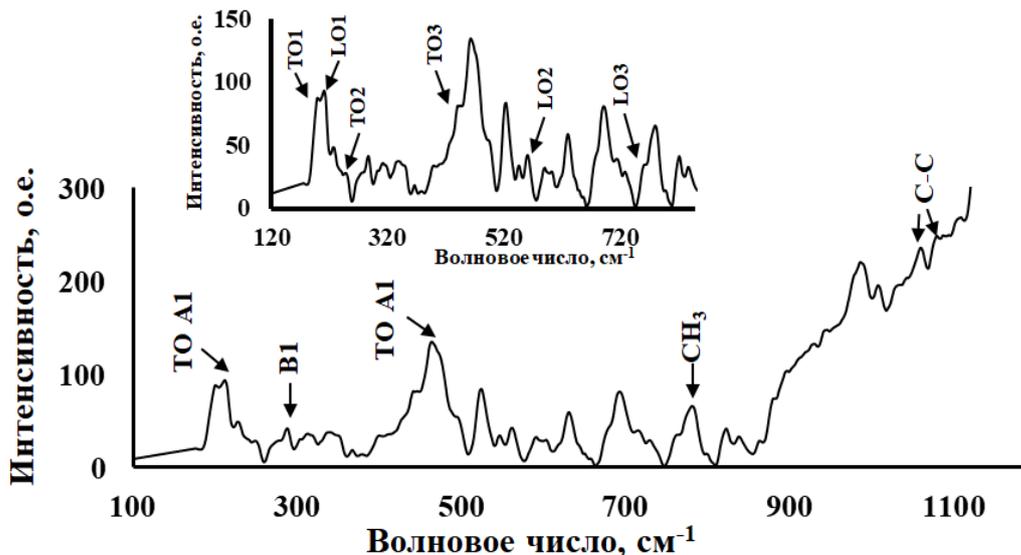


Рис. 2. Обзорный и детальный (на вставке) спектры КРС для пленки из SNPs BTO

Fig. 2. Overview and detailed (inset) Raman spectra for a film of SNPs BTO

Возникающая спонтанная поляризация в векторном виде может быть записана в виде выражения

$$\vec{P} = (\varepsilon(\omega) - 1)\varepsilon_0\vec{E}, \quad (2)$$

где $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon \gg 1$); ε_0 – диэлектрическая постоянная; \vec{E} – среднее макроскопическое электрическое поле. Оценка ее величины в исследуемом пленочном сегнетоэлектрике составила 7 мкКл/см².

По представленной на рисунке 3 характерной для подобных структур петле гистерезиса [25; 26] $P(E)$, помимо остаточной поляризации P_{oc} , важно отметить наличие полей коэрцитивности E_k , которые оказались несимметричными относительно $E = 0$ В и составили 624 и –1056 кВ/см. Таким образом, можно констатировать фактическое возникновение поля смещения $E_{см}$ (отмеченное на рисунке 3 пунктирной линией) величиной $E_{см} = 216,5$ кВ/см.

На рисунке 1 представлено в качестве примера типичное распределение потенциала (Surface Potential Distribution – CPD), формируемого по описанной методике. При поляризации сканированием по методу ЗК на поверхности нанопленки из SNPs BTO были созданы области в форме квадрата с размерами 5×5 мкм под напряжением $U = -10$ В (рис. 1, а) и $U = 10$ В (рис. 1, б). После второго сканирования по методу ЗК при тех же напряжениях $U = \pm 10$ В этой же области с увеличенными размерами (10×10 мкм), которая обязательно включала уже созданную поляризованную область 5×5 мкм, отмечено появление высокого контраста. Таким образом, при поляризации методом ЗК под напряжением $U = -10$ В область сканирования затемнялась (рис. 1, а), тогда как при поляризации зондом под напряжением $U = +10$ В область сканирования освещалась (см. рис. 1, б).

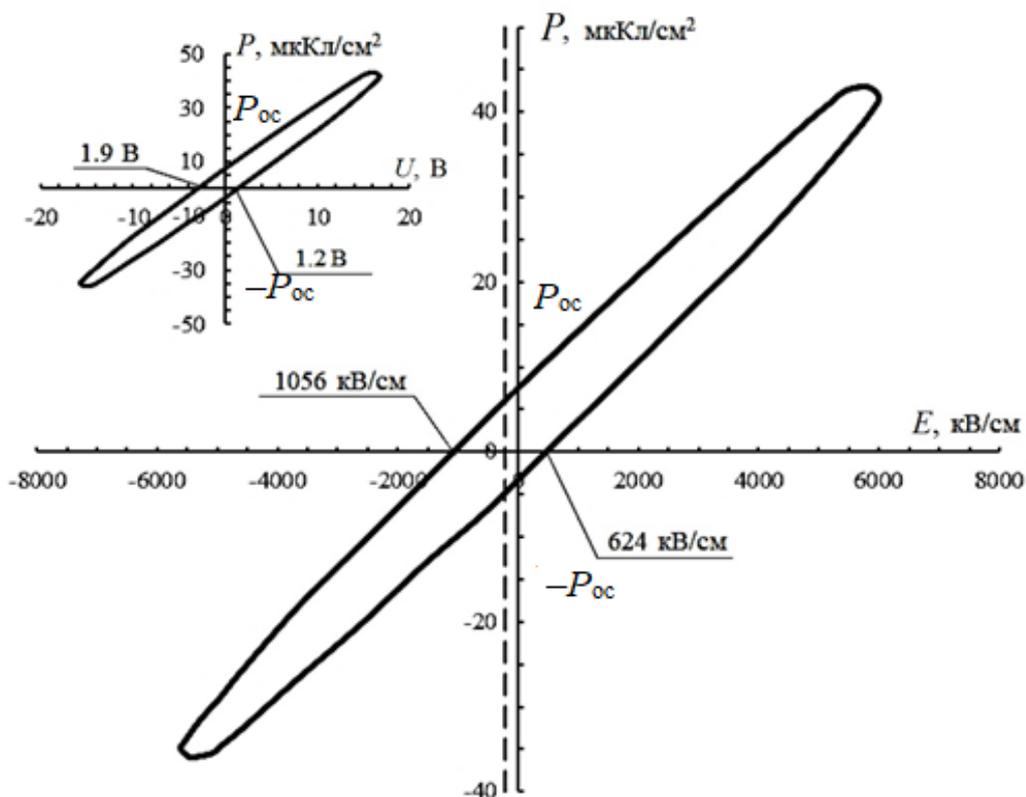


Рис. 3. Диэлектрический гистерезис $P(E)$ нанопленочного конденсатора Pt/ SNPs VTO /Pt (пунктирная линия – поле смещения). На вставке показана зависимость $P(U)$. В обоих случаях отмечены также значения коэрцитивностей

Fig. 3. Dielectric hysteresis $P(E)$ of the nanofilm capacitor Pt/ SNPs VTO /Pt (dashed line – displacement field). The inset shows the $P(U)$ dependence. In both cases, the coercivity values are also noted

Фактически, методом ЗК на поверхности нанопленки из SNPs VTO были созданы сегнетоэлектрические домены с размерами 5×5 мкм, обладающие взаимно противоположными направлениями вектора поляризации путем перераспределения поверхностного потенциала в поляризуемых областях.

По аналогичной методике ЗК в схеме «зонд – нанопленка SNPs VTO» создавалась поляризация в ЛНП (толщиной 84 нм) в области размером 7×7 мкм под действием электрического напряже-

ния $U = -7$ В была произведена поляризация. Полученная область имела размеры, аналогичные представленным на рисунке 4. Для учета влияния на получаемые изображения CPD (рис. 4, а) сформированы при наличии коэрцитивного поля E_k , величина которого равна 624 и -1056 кВ/см ($U_k = +1,2$ и $U_k = -1,9$ В) для ЛНП с толщиной 56 нм. Согласно [25; 26] на величину E_k и U_k влияет как толщина ЛНП, так и концентрация наносимой КС. Этот вывод подтверждается изображением CPD (рис. 4, а), содержа-

щим поляризованный квадрат, полученный без изменения режима ЗК с областью, переполаризованной во вложенном квадрате с размерами 2×2 мкм под напряжением противоположного знака и величиной $U = +10$ В. На получившемся изображении (рис. 4, а) отчетливо видно различие областей, поляризованных в разных направлениях, в виде квадратов с четкими границами. Это отражено и на профиле CPD-изображения вдоль выбранного направления (рис. 4, б) с переключением поляризации в данных областях. Следует отметить ее усиление в зависимости как от направления и величины напряжения поляризации ($U = +10$ и -7 В), так и от изменений E_k и U_k с ростом напряжения поляризации и толщины ЛНП.

Влияние материала подложки на величину поляризации изучено на ЛНП SNPs BTO с существенно большей толщиной 196 нм, которая согласно [27] должна обладать меньшей коэрцитивно-

стью E_k и U_k как диссипативного фактора, снижающего величину их сегнетоэлектрической поляризации. ЛНП SNPs BTO осаждались на подложках из стекла (Pt/стекло) и кремния (SERS) с наночастицами Ag. Материал подложек характеризовался разными типами проводимостей: диэлектрическая и полупроводниковая, а нанопленки на них имели металлическую проводимость, что создавало условия для резонансного усиления КРС. Напряжение и размеры областей поляризации задавались одинаковой величины: $U = -10$ В и 5×5 мкм соответственно. Характерные изображения распределений поверхностного потенциала поляризованной пленки SNPs BTO на подложках, с магнетронной пленкой из платины SNPs BTO/Pt на стекле представлены на рисунке 5, а и с наночастицами серебра на кремнии SNPs BTO/Ag – на рисунке 5, б. Цифрой I обозначена часть неполяризованной области, а II – поляризованная область с размерами 5×5 мкм.

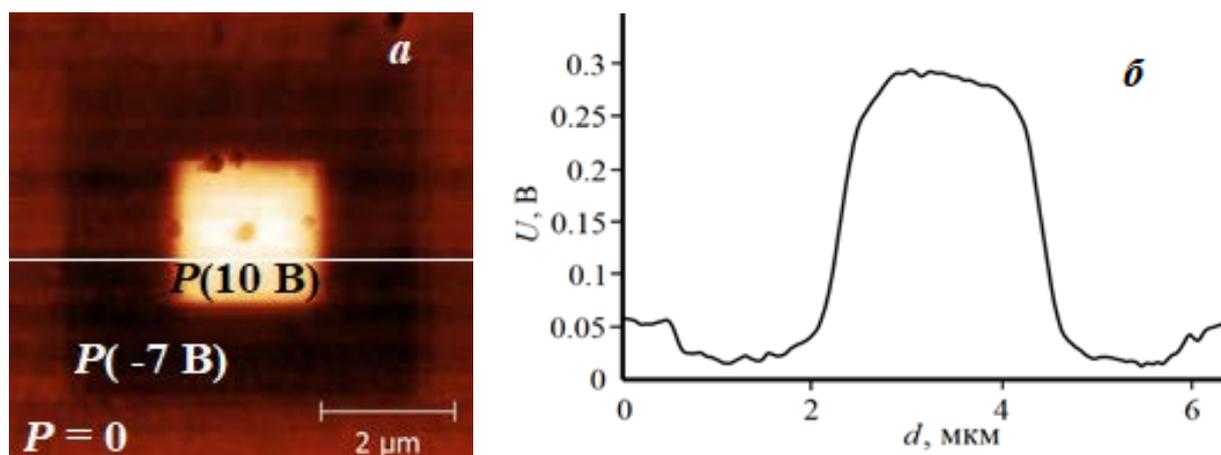


Рис. 4. Распределение поверхностного потенциала в ленгмюровской пленке из SNPs BTO, по данным ЗК (а); профиль поверхностного потенциала пленки SNPs BTO (б) [22]

Fig. 4. The distribution of the surface potential in the Langmuir film of SNPs BTO, according to the ZK data (a); profile of the surface potential of the BTO SNPs film (b) [22]

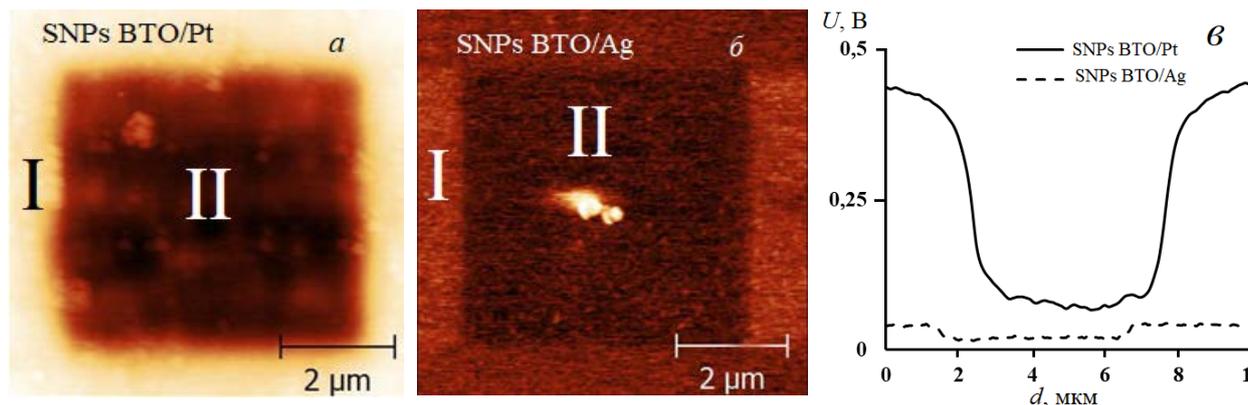


Рис. 5. Распределение поверхностного потенциала в ленгмюровской пленке из SNPs BTO на подложках из: а – Pt/стекло; б – SERS; в – профили поверхностного потенциала неполяризованных (I) и поляризованных (II) областей ЛНП SNPs BTO на различных подложках

Fig. 5. Distribution of the surface potential in the Langmuir film of SNPs BTO film on substrates from: а – Pt/glass; б – SERS; в – surface potential profiles of unpolarized (I) and polarized (II) regions of LNF SNPs BTO on different substrates

На рисунке 5, в представлены характерные профили, соответствующие распределениям поверхностного потенциала в каждой из этих ленгмюровских нанопленок по результатам анализа методом Кельвина. Уровень поляризации ЛНП SNPs BTO на платиновой подложке более чем в 17 раз превысил ее поляризацию на подложке SERS, составив $0,69 \text{ мкКл/см}^2$ и $0,04 \text{ мкКл/см}^2$ в абсолютных величинах. По представленному профилю была определена контрастность противоположно поляризованных областей. Ее величина относительно области без электрического воздействия для $U = -7 \text{ В}$ составила 50:1, а для $U = +10 \text{ В}$ – 600:1 соответственно.

По описанной выше методике методом ЗК на поверхности ЛНП из SNPs BTO с толщиной 84 нм была создана сеть из девяти квадратных элементов с размерами $3 \times 3 \text{ мкм}$. Общая площадь

сканирования проводящим зондом кантилевера $15 \times 15 \text{ мкм}$. В такой же последовательности формировалась аналогичная структура при изменении напряжения с шагом через 1 В, но отрицательными напряжениями от $U = -2$ и до $U = -10 \text{ В}$. Структуры, создаваемые прикладываемым электрическим полем с напряженностью, эффективная величина которой $E = U/R - E_k$, в виде сегнетоэлектрических доменов в форме квадратов с размерами $3 \times 3 \text{ мкм}$ показаны на рисунке 6, а и б. Поляризованные области во всех случаях характеризовались как четкими границами созданных сегнетоэлектрических доменов, так и их достаточно однородной контрастностью. Сопоставление представленных наполяризованных элементов свидетельствовало о росте контрастности по мере увеличения напряжения вплоть до напряжений $+7$ и -7 В , начиная с которых поляризация практически не изменялась.

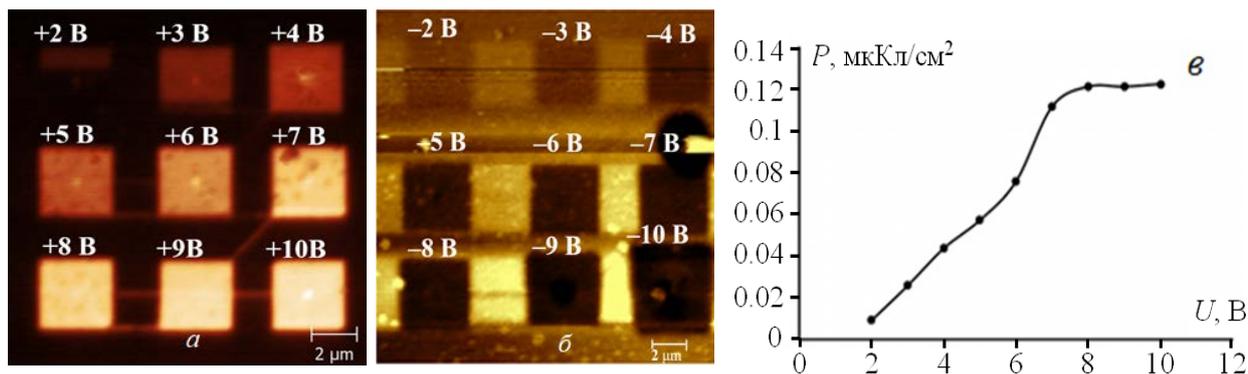


Рис. 6. Распределение поверхностного потенциала в лэнгмюровской пленке из SNPs ВТО с поляризованными областями под напряжением: *а* – положительной полярности; *б* – отрицательной полярности; *в* – зависимость величины остаточной поляризации от напряжения

Fig. 6. Distribution of the surface potential of the regions of the Langmuir film SNPs ВТО, polarized by: *a* – voltage; *б* – negative polarity; *в* – the dependence of the residual polarization on the voltage

В основе расчета поляризации P согласно формуле (2) учтен радиус кантилевера $R = 30$ нм. Его величина определяет поверхностный заряд в ЛНП $Q = U/rt$ (здесь r отвечает сопротивлению области, в которой возникает заряд, а t – время нахождения зонда кантилевера над ней). Так как сила электростатического взаимодействия $F = qQ/4\pi\epsilon\epsilon_0R$, то $E = F/q \sim k$, где q – переносимый заряд, а k – размерный коэффициент. Таким образом, выражение (2) при расчетах упрощалось: $P = E\epsilon(\omega) \sim Q/R^2$.

Значения расчетных P при задаваемых U представлены на рисунке 6, *в*. Фактически, за счет остаточной поляризации от напряжения (P_{oc} при $E = 0$ см, см. рис. 3) была произведена запись сегнетодоменов (см. рис. 6, *б*). В интервале напряжений от ± 2 В и до ± 7 В $P(U)$ зависимость имела линейный характер. При напряжении начиная с $U \sim \pm 8$ В зависимость $P(U)$ достигала насыщения для исследованной лэнгмюровской пленки из SNPs ВТО данной толщины $P_{oc} \sim 0,12$ мкКл/см² (см. рис. 6, *в*). В ин-

тервале от ± 7 В и до ± 8 В поляризационная зависимость $P(U)$ приобретала нестационарный (скачкообразный) характер.

Выводы

1. Методом комбинационного (рамановского) рассеяния света возбуждены поперечные и продольные оптические фонные колебания, характерные для SNPs ВТО, в лэнгмюровской нанопленке, нанесенной на SERS-подложки (Surface-Enhanced Raman Scattering).

2. По диэлектрическому гистерезису в лэнгмюровской пленке SNPs ВТО установлены значения коэрцитивных полей, остаточной поляризации и полей смещения.

3. Показано, что наибольшая контрастность ЗК-изображений сегнетоэлектрических доменов достигается в SNPs ВТО на магнетронной платиновой нанопленке на стекле.

4. Реализована запись информационных бит при последовательном переключении с положительного к отрицательному напряжениям.

Список литературы

1. Relaxation motion and possible memory of domain structures in barium titanate ceramics studied by mechanical and dielectric losses / B. L. Cheng, M. Gabbay, M. Maglione, G. Fantozzi // *Journal of Electroceramics*. 2003. Vol. 10, No. 1. P. 5–18.
2. Stoica L., Bygrave F., Andrew J. Barium titanate thin films for novel memory applications // *UPB Sci. Bull., Series A*. 2013. Vol. 75. P. 147–158.
3. Design strategy of barium titanate/polyvinylidene fluoride-based nanocomposite films for high energy storage / Yan Wang, Minggang Yao, Rong Ma [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8. No. 3. P. 884–917.
4. Razi P. M., Angappane S., Gangineni R. B. Bipolar resistive switching studies in amorphous barium titanate thin films in Ag/am-BTO/ITO capacitor structures // *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 263. P. 114852.
5. Write-once-read-many-times resistive switching behavior of amorphous barium titanate based device with very high on-off ratio and stability / A. K. Shringi, A. Betal, M. Kumar, S. Sahu // *Applied Physics Letters*. 2021. Vol. 118, No. 26. P. 263505.
6. Surface-initiated polymerization from barium titanate nanoparticles for hybrid dielectric capacitors / S. A. Paniagua, Yunsang Kim, K. E. Squires [et al.] // *ACS applied materials & interfaces*. 2014. Vol. 6, No. 5. P. 3477–3482.
7. Novel design of highly [110]-oriented barium titanate nanorod array and its application in nanocomposite capacitors / L. Yao, Z. Pan, J. Zhai, Haydn H. D. Chen // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9, No. 12. P. 4255–4264.
8. Lead zirconate titanate and barium titanate bi-layer ferroelectric films on Si / Yingying Wang, Jingdan Yan, Hongbo Cheng [et al.] // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No. 7. P. 9032–9037.
9. Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties / B. Jiang, J. Iocozzia, Lei Zhao [et al.] // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 48, No. 4. P. 1194–1228.
10. Microwave dielectric properties of graded barium strontium titanate films / M. W. Cole, C. Weiss, E. Ngo [et al.] // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92, No. 18. P. 182906.
11. Barium titanate flakes based composites for microwave absorbing applications / R. K. Jain, A. Dubey, A. Soni [et al.] // *Processing and Application of Ceramics*. 2013. Vol. 7, No. 4. P. 189–193.
12. Dielectric properties of Mn doped Bismuth Barium Titanate based ceramic thin films prepared by PLD technique / S. Mallick, A. Vorobiev, Z. Ahmad [et al.] // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, No. 12. P. 8778–8783.
13. Vu T. H., Phuong N. T. M., Nguyen T. Lead-free ferroelectric barium titanate-based thin film for tunable microwave device application // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 1091, No. 1. P. 012060.

14. Tohma T., Masumoto H., Goto T. Microstructure and dielectric properties of barium titanate film prepared by MOCVD // *Materials Transactions*. 2002. Vol. 43, No. 11. P. 2880–2884.12,5

15. Chinchamalature V. R., Ghosh S., Chaudhari G. Synthesis and electrical characterization of BaTiO₃ thin films on Si (100) // *Mater. Sci. Appl.*, 2010. Vol. 1, No. 4. P. 187.

16. Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO) thin films obtained by spray pyrolysis method / S. S. Kumbhar, M. Mahadik, P. Chougule [et al.] // *Materials Science Poland*. 2015. Vol. 33, No. 4. P. 852–861.

17. Preferentially oriented BaTiO₃ thin films deposited on silicon with thin intermediate buffer layers / J. P. George, J. Beeckman, W. Woestenborghs [et al.] // *Nanoscale research letters*. 2013. Vol. 8, No. 1. P. 1–7.

18. Кузьменко А. П., Чухаева И. В., Абакумов П. В. Особенности формирования и структуры ленгмюровских пленок титаната бария // *Журнал технической физики*. 2019. Т. 89, вып. 8. С. 1244–1253.

19. Акципетров О. А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов // *Соросовский образовательный журнал*. 2001. № 7, вып. 7. С. 109–116.

20. Титков А. Н., Анкудинов А. В. Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках // *Физика твердого тела*. 2005. № 47, вып. 6. С. 1110–1117.

21. Characterization of barium titanate ceramic powders by raman spectroscopy / Z. Lazarevich, N. Romceovich, M. Vijatovich [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. No. 115(4). 2009. P. 808–810.

22. Piezoelectric properties of barium titanate langmuir films / A. P. Kuzmenko, I. V. Chuhaeva, P. V. Abakumov, M. B. Dobromyslov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8. P. 04043-1–04043-2.

23. Nakamura T., Ebina T., Hayashi H. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO₃ particles for tetragonal–cubic transform // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013. Vol. 74. P. 957–962.

24. Rh:BaTiO₃ thin films with large nonlinear optical properties / H. Wang, G. Tan, A. Jiang, Y. Zhou, Zh. Ch. G. Yang // *Applied Optics*. 2002. Vol. 41, is. 9. P. 1729–1732.

25. Чухаева И. В., Абакумов П. В., Кузьменко А. П. Структура и диэлектрические свойства монослоев BaTiO₃ // *Известия Юго-Западного государственного университета*. 2014. № 5 (56). С. 46–49.

26. Ржанов А. В. Титанат бария – новый сегнетоэлектрик // *Успехи физических наук*. 1949. № 38, вып. 4. С. 461–489.

27. Nanoscale polarization manipulation and imaging of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films / B. J. Rodriguez, S. Jesse, S. Kalinin [et al.] // *Applied physics letters*. 2007. Vol. 90, No. 12. P. 122904.

References

1. Cheng B. L., Gabbay M., Maglione M., Fantozzi G. Relaxation motion and possible memory of domain structures in barium titanate ceramics studied by mechanical and dielectric losses. *Journal of Electroceramics*, 2003, vol. 10, no. 1, pp. 5–18.
2. Stoica L., Bygrave F., Andrew J. Barium titanate thin films for novel memory applications. *UPB Sci. Bull. Series A*, 2013, vol. 75, pp. 147–158.
3. Yan Wang, Minggang Yao, Rong Ma. Design strategy of barium titanate/polyvinylidene fluoride-based nanocomposite films for high energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, vol. 8, no. 3, pp. 884–917.
4. Razi P. M., Angappane S., Gangineni R. B. Bipolar resistive switching studies in amorphous barium titanate thin films in Ag/am-BTO/ITO capacitor structures. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, vol. 263, pp. 114852.
5. Shringi A. K., Betal A., Kumar M., Sahu S. Write-once-read-many-times resistive switching behavior of amorphous barium titanate based device with very high on-off ratio and stability. *Applied Physics Letters*, 2021, vol. 118, no. 26, p. 263505.
6. Paniagua S. A., Yunsang Kim, Squires K. E., eds. Surface-initiated polymerization from barium titanate nanoparticles for hybrid dielectric capacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, vol. 6, no. 5, pp. 3477–3482.
7. Yao L., Pan Z., Zhai J., Haydn H. D. Chen. Novel design of highly [110]-oriented barium titanate nanorod array and its application in nanocomposite capacitors. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, no. 12, pp. 4255–4264.
8. Yingying Wang, Jingdan Yan, Hongbo Cheng, eds. Lead zirconate titanate and barium titanate bi-layer ferroelectric films on Si. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 7, pp. 9032–9037.
9. Jiang B., Iocozzia J., Lei Zhao, eds. Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, no. 4, pp. 1194–1228.
10. Cole M. W., Weiss C., Ngo E., eds. Microwave dielectric properties of graded barium strontium titanate films. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, no. 18, p. 182906.
11. Jain R. K., Dubey A., Soni A., eds. Barium titanate flakes based composites for microwave absorbing applications. *Processing and Application of Ceramics*, 2013, vol. 7, no. 4, pp. 189–193.
12. Mallick S., Vorobiev A., Ahmad Z., eds. Dielectric properties of Mn doped Bismuth Barium Titanate based ceramic thin films prepared by PLD technique. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 12, pp. 8778–8783.
13. Vu T. H., Phuong N. T. M., Nguyen T. Lead-free ferroelectric barium titanate-based thin film for tunable microwave device application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1091, no. 1, p. 012060.

14. Tohma T., Masumoto H., Goto T. Microstructure and dielectric properties of barium titanate film prepared by MOCVD. *Materials Transactions*, 2002, vol. 43, no. 11, pp. 2880–2884.

15. Chinchamalature V. R., Ghosh S., Chaudhari G. Synthesis and electrical characterization of BaTiO₃ thin films on Si (100). *Mater. Sci. Appl.*, 2010, vol. 1, no. 4, p. 187.

16. Kumbhar S. S., Mahadik M., Chougule, eds. Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO) thin films obtained by spray pyrolysis method. *Materials Science Poland*, 2015, vol. 33, no. 4, pp. 852–861.

17. George J. P., Beeckman J., Woestenborghs W., eds. Preferentially oriented BaTiO₃ thin films deposited on silicon with thin intermediate buffer layers. *Nanoscale research letters*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 1–7.

18. Kuzmenko A. P., Chukhaeva I. V., Abakumov P. V. Osobennosti formirovaniya i struktury lengmyurovskikh plenok titanata bariya [Features of the formation and structure of barium titanate Langmuir films]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 89, no. 8, pp. 1244–1253.

19. Aktsipetrov O. A. Gigantskie nelineino-opticheskie yavleniya na poverkhnosti metallov [Giant nonlinear optical phenomena on the surface of metals]. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Soros Educational Journal*, 2001, no. 7, is. 7, pp. 109–116.

20. Titkov A. N., Ankudinov A. V. Atomno-silovaya mikroskopiya polarizatsionnykh domenov v segnetoelektricheskikh plenках [Atomic force microscopy of polarization domains in ferroelectric films]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2005, vol. 47, no. 6, pp. 1110–1117.

21. Lazarevich Z., Romcevich N., Vijatovich M. Characterization of Barium Titanate ceramic powders by Raman Spectroscopy. *Acta Physica Polonica A*, 2009, no. 115, pp. 808–810.

22. Kuzmenko A. P., Chuhaeva I. V., Abakumov P. V., Dobromyslov M. B. Piezoelectric properties of barium titanate langmuir films. *Journal of nano- and electronic physics*, 2016, vol. 8, pp. 04043-1–04043-2.

23. Nakamura T., Ebina T., Hayashi H. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO₃ particles for tetragonal–cubic transform. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, vol. 74, pp. 957–962.

24. Wang H., Tan G., Jiang A., Zhou Y., Yang Zh. Ch. G. Rh:BaTiO₃ thin films with large nonlinear optical properties. *Applied Optics*, 2002, vol. 41, is. 9, pp. 1729–1732.

25. Chukhaeva I. V., Abakumov P. V., Kuzmenko A. P. Structure and dielectric properties of BaTiO₃ monolayers. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2014, no. 5 (56), pp. 46–49.

26. Rzhanov A. V. Titanat bariya – novyi segnetoelektrik [Barium titanate is a new ferroelectric]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in the physical sciences*, 1949, no. 38, is. 4, pp. 461–489.

27. Rodriguez B. J., Jesse S., Kalinin S., eds. Nanoscale polarization manipulation and imaging of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films. *Applied physics letters*, 2007, vol. 90, no. 12, p. 122904.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

Локтионова Инна Владимировна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: apk3527@mail.ru

Inna V. Loktionova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

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

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

Новиков Евгений Александрович, младший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: novikov.2403@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8824-1540

Evgeny A. Novikov, Junior Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: novikov.2403@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8824-1540

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

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

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, Dr. 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

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-190-207>



Особенности нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Е. Г. Плахтий¹✉, В. С. Захвалинский¹, А. А. Трубаев¹, И. М. Голев²

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

² Военно-учебный научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия
имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»
ул. Старых Большевиков 54а, г. Воронеж 394064, Российская Федерация

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Резюме

Цель исследования. Определение размерных характеристик, фазового и химического состава нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} с шагом параметра состава $x = 0,2$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методы. Характеризация полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} с помощью сканирующей микроскопии, рентгенодифракционного анализа и электронного парамагнитного резонанса.

Результаты. Определены параметры кристаллической решетки синтезированных нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, они находились в пределах от $a = 5,386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Определены размеры синтезированных нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, они составляли от $50 \pm 5 \text{ нм}$ до $80 \pm 5 \text{ нм}$. Построены зависимости состава полученного после синтеза порошка от состава заложенной шихты до синтеза, микронапряжений и размеров нанокристаллов в зависимости от параметра состава x , долей кубической и гексагональной фаз в зависимости от параметра состава x , полуширин узких и широкой линий спектра ЭПР от параметра x , резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной наличием ионов Mn^{2+} и константы A сверхтонкой структуры спектров ЭПР ионов Mn^{2+} от параметра x .

Заключение. Полученные нанокристаллы характеризуются высоким совершенством кристаллической структуры. Резкое изменение исследованных зависимостей для нанокристаллов $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ и при переходе из нанокристаллов $ZnS_{0.2}Se_{0.4}:Mn$ в $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ может быть объяснено наименьшим размером нанокристаллов $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$, одновременным нахождением в твердом растворе практически одинакового количества S и Se и увеличением роли поверхностных явлений на границе нанокристаллов.

Ключевые слова: нанокристаллы; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; микронапряжения; константа; сверхтонкая структура; спектр.

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

© Плахтий Е. Г., Захвалинский В. С., Трубаев А. А., Голев И. М., 2022

Для цитирования: Особенности нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. Г. Плахтий, В. С. Захвалинский, А. А. Трубаев, И. М. Голев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 190–207. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-190-207>

Поступила в редакцию 16.01.2022

Подписана в печать 18.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Peculiarities of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis

Evgenii G. Plakhtii¹✉, Vasily S. Zakhvalinskii¹, Aleksei A. Trubaev¹, Igor M. Golev²

¹ Belgorod State National Research University
85 Pobeda str., Belgorod 308015, Russian Federation

² Air Force Training and Research Center "Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin"
54a Starykh Bolshevikov str., Voronezh 394064, Russian Federation

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Abstract

Purpose. Determination of the dimensional characteristics, phase and chemical composition of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals with a parameter step $x = 0.2$, obtained by the combustion synthesis.

Methods. Characterization of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals using scanning microscopy, X-ray diffraction analysis and EPR spectroscopy obtained by the combustion synthesis.

Results. We determined the crystal lattice parameters of the synthesized $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals, which were ranged from $a = 5.386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) to $a = 5.633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). We determined the sizes of the synthesized $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals, which were ranged from $50 \pm 5 \text{ nm}$ to $80 \pm 5 \text{ nm}$. The dependences of the loaded charge before synthesis and the powder obtained after synthesis, microstresses and sizes of nanocrystals depending on the parameter x , fractions of cubic and hexagonal phases depending on the parameter of composition x , half-widths of narrow and wide lines of the EPR spectrum on parameter x , the resonant value of the magnetic field of the broad absorption line due to Mn^{2+} ions and the constant A of the hyperfine structure of the EPR spectra of Mn^{2+} ions on the parameter x are plotted.

Conclusion. The obtained nanocrystals are characterized by a high perfection of the crystal structure. The change in the studied dependences for $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ nanocrystals and upon transition from $ZnS_{0.2}Se_{0.4}:Mn$ nanocrystals to $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ nanocrystals can be explained by the smallest size of $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ nanocrystals, the simultaneous presence of almost the same amount of S and Se in the solid solution, and an increase in the role of surface phenomena at the nanocrystal boundary.

Keywords: ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals; combustion synthesis; microstresses; sizes of nanocrystals; hyperfine structure constant of EPR spectra.

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

For citation: Plakhtii E. G., Zakhvalinskii V. S., Trubaev A. A., Golev I. M. Peculiarities of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, nanocrystals obtained by combustion synthesis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 190–207. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-190-207>

Received 16.01.2022

Accepted 18.02.2022

Published 30.03.2022

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2022; 12(1): 190–207

Введение

Нанокристаллы (НК) твердых растворов (ТР) ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ являются экологически чистыми и дешевыми соединениями и применяются для создания светодиодов, полупроводниковых лазеров, электро- и фотолюминофоров, детекторов альфа, гамма и рентгеновского излучения, просветляющих покрытий, солнечных батарей [1–5]. Разработка и создание оптоэлектронных элементов, имеющих высокую эффективность и низкую стоимость, – одно из важнейших направлений развития физики конденсированного состояния [6; 7]. Для решения данной задачи был предложен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который характеризуется высокой скоростью получения нанокристаллов, возможностью получения нанокристаллов в больших объемах, низкой себестоимостью и энергопотреблением на единицу продукции, простотой используемого оборудования и его экологической безопасностью [8; 9]. Группы ученых из России и зарубежья давно применяют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения нанокристаллов сульфида и селенида цинка [10–14], однако получение твердых растворов сульфоселенидов цинка ранее производилось только нами [15; 16].

При этом исследованию особенностей НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом СВС, нами ранее не было уделено достаточно внимания.

Материалы и методы

Синтез НК твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} с шагом параметра $x = 0,2$ производился в кварцевой ампуле, помещенной в герметичный стальной реактор. В ампулу загружали механически смешанные порошки Zn, S и Se, взятые в соответствующих пропорциях. Предварительное перемешивание шихты производилось с добавлением этилового спирта для улучшения процесса перемешивания. Соотношение S и Se в шихте при этом характеризуется параметром x_p . Легирование НК ZnS_xSe_{1-x} ионами Mn^{2+} осуществлялось путем добавления в исходную шихту соли $MnCl_2$ в количестве 10^{-2} вес. %. После сушки смеси инициация реакции синтеза проводилась тепловым импульсом, который обеспечивала нихромовая спираль, расположенная в верхней части реактора. Синтез проводился при атмосферном давлении в воздушной среде. В полученных НК ZnS_xSe_{1-x} соотношение между S и Se определялось параметром x .

Рентгенодифракционный анализ (РДА) полученных НК был проведен на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения $Co K_\alpha$. Спектры ЭПР исследовались на радиоспектрометре Radiopan SE/X-2543. Изображение частиц НК было получено с помощью растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02.

Результаты и их обсуждение

Нанокристаллы $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученные методом СВС при токовом импульсе ~ 35 А, представляют собой порошок, электронные микрофотографии которого приведены на рисунке 1.

Представленные электронные микрофотографии позволяют сделать заключение, что синтезированный порошок состоит из нескольких фракций: крупных поликристаллов, поликристаллов со средними размерами 1–5 мкм и мелких НК. Пользуясь критерием Мержанова,

можно оценить температуры реакций $\sim 1800 \dots 2200$ К [17]. Появлению фракций разных размеров способствуют высокие температуры СВ-синтеза. Для уменьшения размеров полученных поликристаллов необходимо использовать быстрое охлаждение полученного конечного продукта, которое ослабит процесс сращивания НК [18]. Для уменьшения размера НК можно использовать травление конечного продукта в 1%-ном водном растворе смеси HNO_3 и H_2O_2 в течение 20 мин, что было предложено в работе [19].

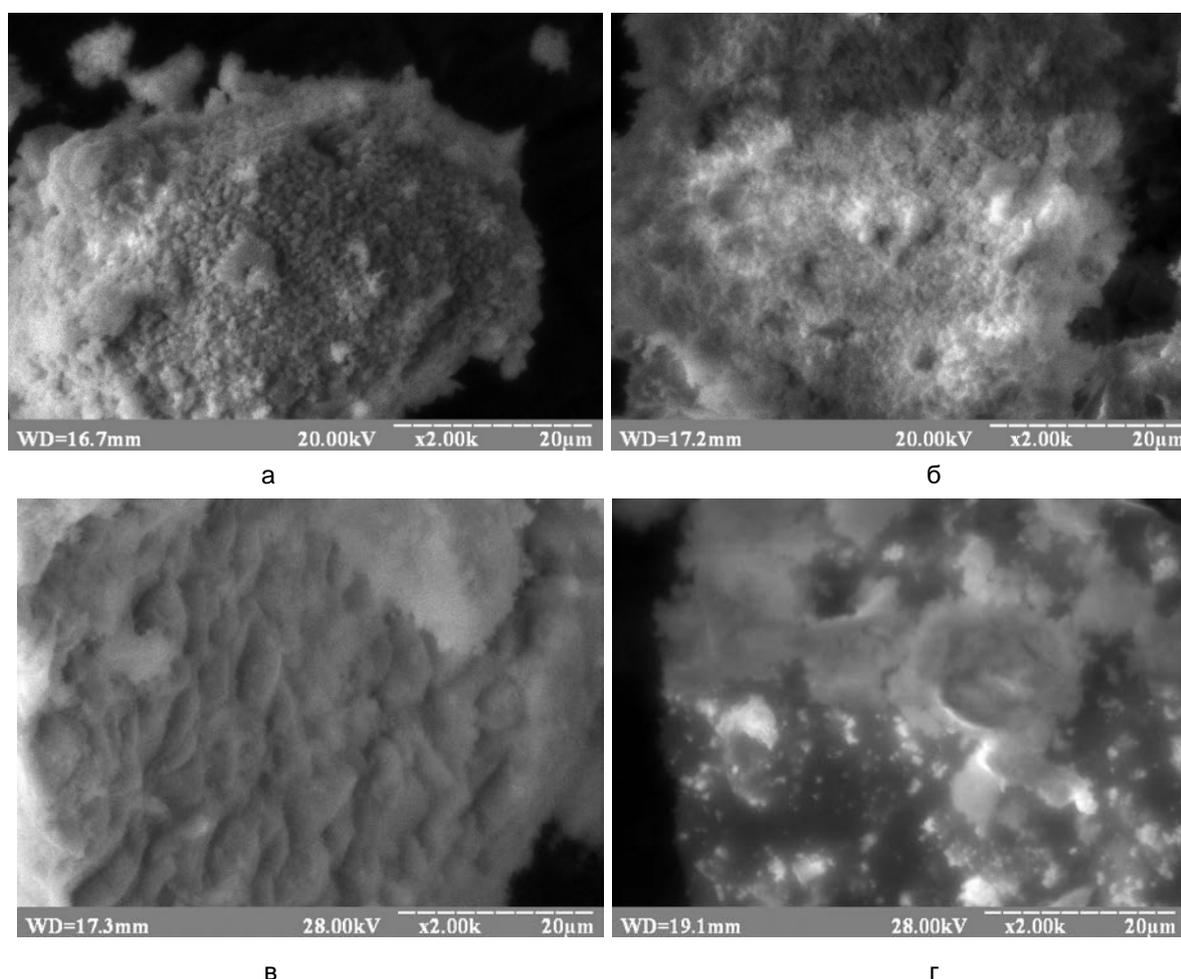


Рис. 1. Электронные микрофотографии НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для составов с параметром: а – $x = 0$; б – $x = 0,2$, в – $x = 0,6$, г – $x = 1$

Fig. 1. Electron micrographs of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC, for compositions with the parameter: а – $x = 0$; б – $x = 0,2$, в – $x = 0,6$, г – $x = 1$

На рисунке 2 приведены полные спектры РДА и расширенная область рентгенограмм от 28° до 38° для всех составов ТР НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$. Наблюдается плавное движение рефлексов при изменении состава x , что доказывает получение ТР НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$.

В полученных ТР НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ не наблюдается присутствие других кристаллических фаз. В работах некоторых других исследователей наблюдаются дополнительные фазы, например

фаза $\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ [19]. В нашей работе дополнительные фазы отсутствуют, т. к. импульс тока, которым инициировалась реакция СВС, имел амплитуду ~ 35 А, выше чем амплитуда импульса тока в работе [20]. Наши результаты коррелируют с результатами других авторов, показывающих, что величина первоначального температурного импульса, инициирующего СВС реакцию, влияет на размеры и на фазовый состав НК [21].

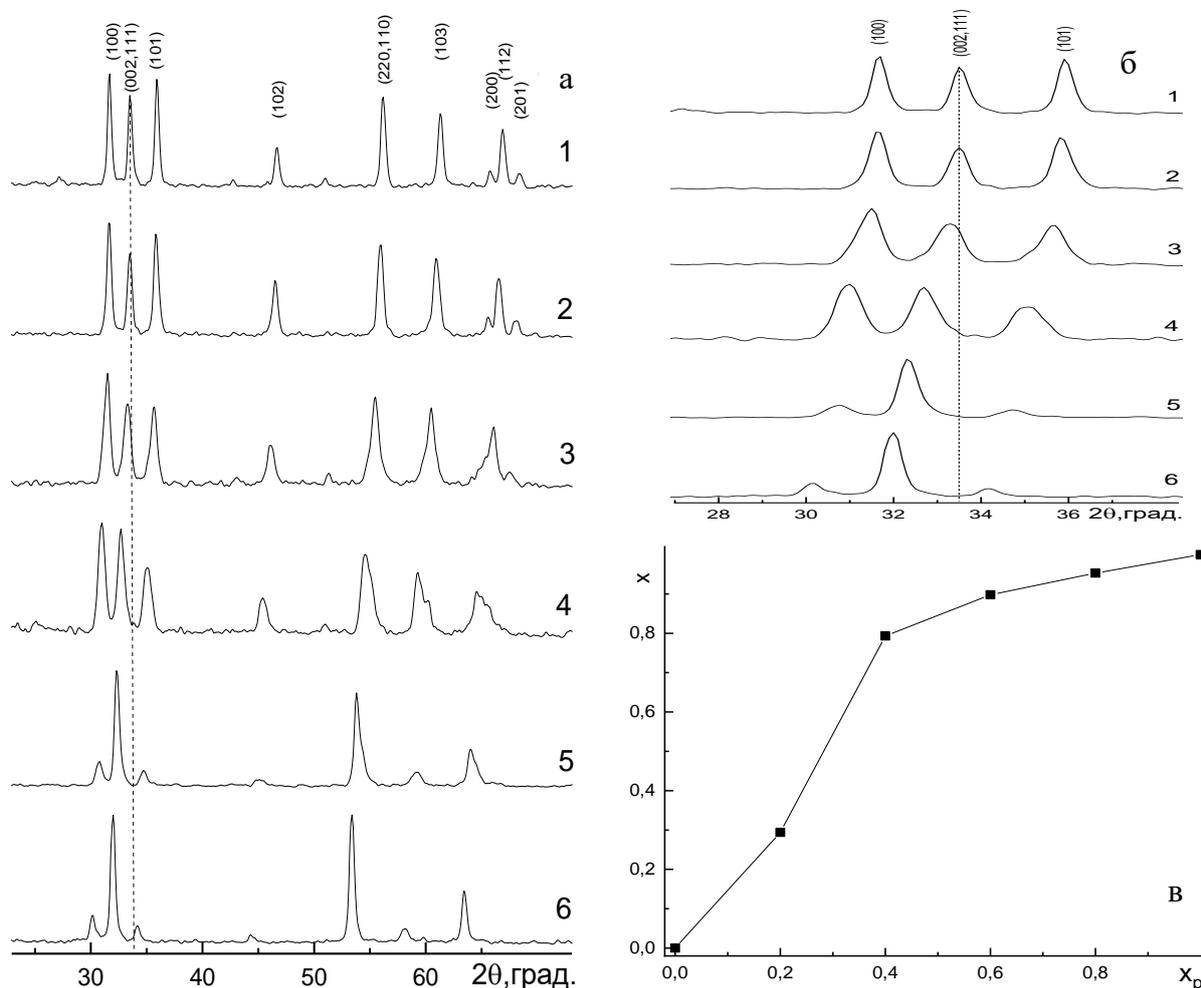


Рис. 2. Спектр РДА (а) и часть спектра РДА (б) НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$: 1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$. Зависимость параметра x в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ от параметра x_p (в)

Fig. 2. XRD spectrum (a) and part of the XRD spectrum (б) $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ NC: 1 – $x = 0,8$; 2 – $x = 0,6$; 3 – $x = 0,4$; 4 – $x = 0,2$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$. Dependence of parameter x in NC $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ on parameter x_p (в)

Во время реакции СВС НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, при наличии селена в соединении, на стенках реактора выделялся осадок красного цвета. РДА-анализ показал, что в данном осадке присутствуют оксиды селена, α -селен и β -селен. Соответственно, можно предположить, что параметр x полученного порошка в НК ZnS_xSe_{1-x} не соответствует параметру x_p , соотношению S и Se в исходной шихте. Для нахождения параметра x был использован закон Вегарда, который характерен для кристаллов твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} [22] и проявляется как линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Зависимость между этими параметрами приведена на рисунке 2, в. Видно, что данная зависимость носит нелинейный характер.

Чтобы рассчитать параметры кристаллической решетки для НК ТР $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, было использовано соотношение для кубической решетки между параметром решетки a , межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей (hkl) каждой из плоскостей и найдено среднее арифметическое [23]. Найденные параметры кристаллической решетки находились в пределах от $a = 5,386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Из-за деформационных напряжений которые свойственны НК, полученные значения немного меньше, чем параметры кристаллической решетки монокристаллов ТР ZnS_xSe_{1-x} [24], которые

находятся в пределах $a = 5,4093 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,6687 \text{ \AA}$ (для $x = 0$).

Размеры НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, полученные из формулы Дебая – Шеррера для составов $x = 0$, $x = 1$, находятся в пределах 80 ± 5 нм, для составов с параметрами $x = 0,2$, $x = 0,6$, $x = 0,8$ – 60 ± 5 нм, для состава $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ – 50 ± 5 нм. Зависимость размеров НК от параметра x_p приведена на рисунке 3, а. Степени микронапряжений кристаллической решетки НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ ($\Delta d/d$) оценивались методом, описанным в [25], и находились в пределах от $1,36 \cdot 10^{-4}$ до $3,31 \cdot 10^{-3}$. Минимальная степень микронапряжений характерна для состава с $x = 1$, а максимальная – состава $x = 0,4$. Зависимость микронапряжений от параметра x_p приведена на рисунке 3, а.

Вклады гексагональной и кубических фаз оценены методом [26]. В НК ZnS доля гексагональной фазы составляет $\sim(75 \pm 5)\%$, кубической фазы $\sim(25 \pm 5)\%$, в НК $ZnS_{0,8}Se_{0,2}$ ($80 \pm 5\%$) и ($20 \pm 5\%$), в НК $ZnS_{0,6}Se_{0,4}$ ($75 \pm 5\%$) и ($35 \pm 5\%$), в НК $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ ($70 \pm 5\%$) и ($30 \pm 5\%$), в НК $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$ ($15 \pm 5\%$) и ($85 \pm 5\%$), а в НК ZnSe ($15 \pm 5\%$) и ($85 \pm 5\%$) соответственно. Поведение гексагональной и кубической фазы приведено на рисунке 3, б. Максимальное изменение фаз наблюдается для параметров $x = 0,2 \dots 0,4$.

Плотности дислокаций оценивались методом, основанном на методе Вильямсона – Холла [27], и находились в пределах от $6,4 \cdot 10^{10}$ до $25,3 \cdot 10^{10}$. Минимальная плотность дислокаций была характерна для составов с $x = 1$ и $x = 0$, а максимальная – для составов с $x = 0,2$ и $x = 0,4$.

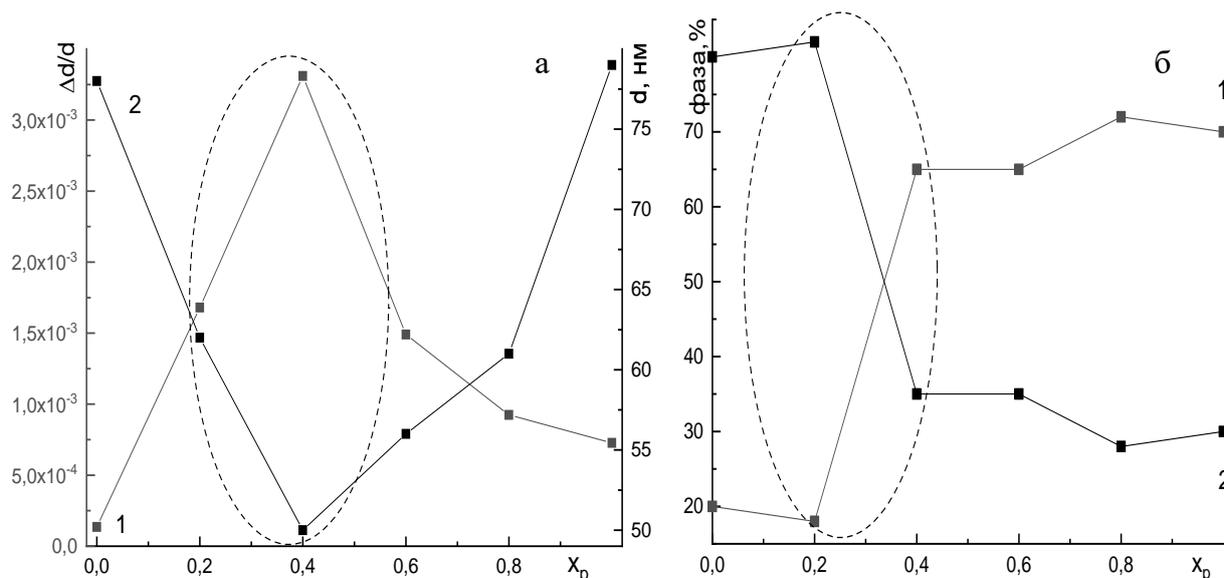


Рис. 3. Зависимости: а – микронапряжений (1) и размеров НК (2) $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от параметра x_p ; б – долей кубической (1) и гексагональной (2) фаз в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от параметра x_p (пунктирными линиями отмечены области скачкообразных изменений в приведенных зависимостях)

Fig. 3. Dependences: а – of microstresses (1) and dimensions of NC (2) $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ on the x_p parameter; б – the fractions of (1) cubic and (2) hexagonal phases in $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NCs on the x_p parameter (the dotted lines mark the areas of abrupt changes in the given dependencies)

Основываясь на приведенных выше результатах, можно судить о том, что методом СВС получены НК TP $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ практически однородных составов, которые характеризуются высоким совершенством кристаллической структуры [28].

Спектры ЭПР НК TP $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ приведены на рисунке 4. Для спектров ЭПР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ характерны интенсивные и широкие линии сверхтонкой структуры, состоящие из шести эквидистантных линий, характерных для парамагнитных ионов Mn^{2+} . В НК составов $x = 1$ и $x = 0,8$ эти структуры линий являются сдвоенными, что подтверждают данные РДА о наличии гексагональной и

кубической фазы в этих НК. Отсутствие сдвоенных структур линий в других составах можно объяснить более высокой чувствительностью сигнала ЭПР Mn^{2+} к наличию кубической фазы [29] и, соответственно, намного более слабым сигналом ЭПР ионов Mn^{2+} , присущим гексагональной фазе. В этих же кристаллах наблюдается и одиночная линия ЭПР, обусловленная ионами Cr^{3+} . Можно сделать предположение, что ионы Cr^{3+} имеют сродство к атомам серы. В составах $0,8 \leq x \leq 1$ можно также наблюдать слабые по интенсивности запрещенные переходы.

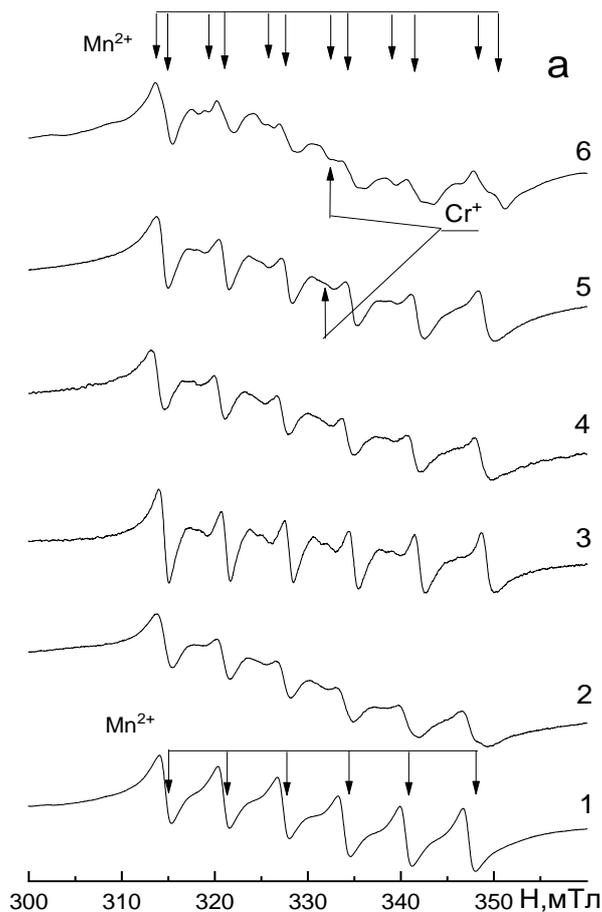


Рис. 4. Спектр ЭПР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в зависимости от параметра x :
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

Fig. 4. EPR spectrum of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC depending on the parameter x :
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

Зависимости полуширин узких и широкой линий спектра ЭПР от параметра x_p приведены на рисунке 5, а. Видно, что полуширина узких линий максимальна для параметра состава $x = 0,2$, $x = 0,8$ и минимальна для параметра состава $x = 0,4$, а полуширина широкой линии спектра ЭПР минимальна для $ZnSe$ и максимальна для состава $x = 0,4$. Известно, что увеличение полуширины узких линий с ростом концентрации вводимого Mn объясняется доминирующей ролью магнитного диполь-дипольного взаимодействия между центрами, в то время как появле-

ние широкой линии при увеличении концентрации Mn обусловлено увеличением роли обменного взаимодействия [30].

Так как в нашем эксперименте в шихту закладывается одинаковое количество Mn , соответственно можно предположить, что в $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ часть ионов Mn^{2+} не может войти в кубическую или гексагональную структуру и находится на поверхности либо в дефектных местах, где роль диполь-дипольного взаимодействия между ионами уменьшается, а роль обменного взаимодействия между ионами увеличивается.

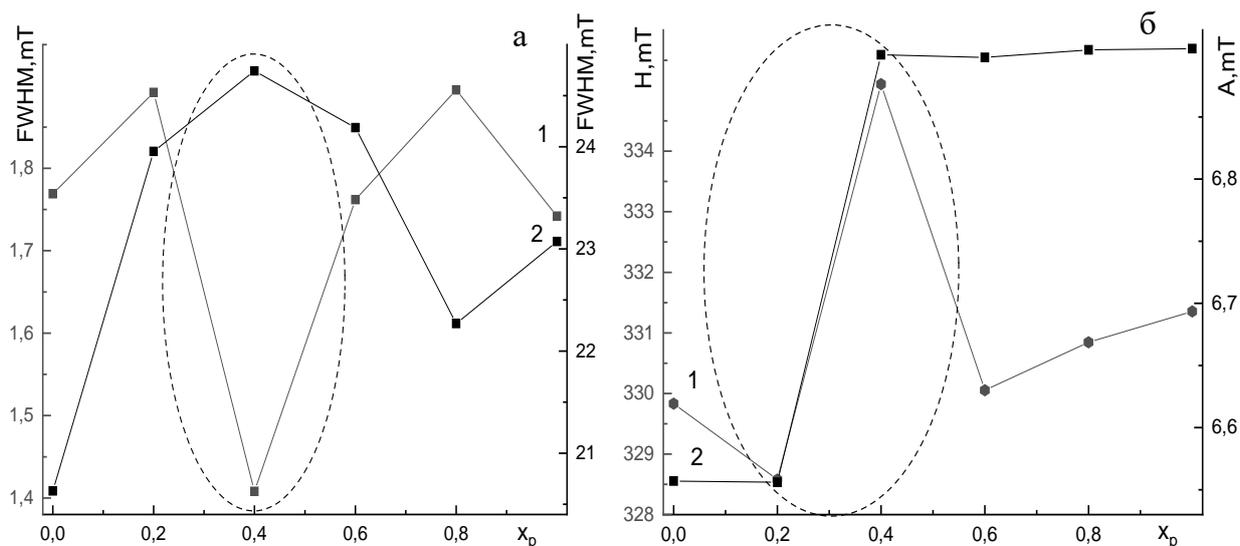


Рис. 5. Зависимости: а – полуширин узких (1) и широкой (2) линий спектра ЭПР от параметра x_p ; б – резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} (1), и константы A сверхтонкой структуры (2) спектра ЭПР ионов Mn^{2+} от параметра x_p (пунктирными линиями отмечены области скачкообразных изменений в приведенных зависимостях)

Fig. 5. Dependences: а – the half-widths of (1) narrow and (2) wide lines of the EPR spectrum on the x_p parameter; б – the resonance value of the magnetic field of the broad absorption line due to Mn^{2+} ions (1) and the hyperfine structure constant A of the EPR spectrum of Mn^{2+} ions on the x_p parameter (the dotted lines mark the areas of abrupt changes in the given dependences)

На рисунке 5, б приведены зависимости резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} , и константы A сверхтонкой структуры спектров ЭПР ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении от параметра x_p . Наблюдается плавное движение резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения при изменении состава от Se к S. Обычно данную широкую линию приписывают ионам Mn^{2+} , расположенным в сильно дефектной области или области с высокой локальной концентрацией ионов марганца, связанных обменным взаимодействием [31; 32]. Некоторые авторы связывают дан-

ную широкую линию с кластерами марганца, связанными сильным обменным взаимодействием и демонстрирующим суперпарамагнитные свойства [29].

Заметим, что обменное взаимодействие зависит от ширины запрещенной зоны полупроводника и резонансное значение магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} , должно увеличиваться при изменении состава ТР от Se к S, что косвенно подтверждает получение нами ТР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$. Аномальное резонансное значение магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} в НК $ZnS_{0.4}Se_{0.6}$, может быть связано с усилением локальных искажений

кристаллической решётки [33], что подтверждается данными РДА.

Также на рисунке 5, б заметим, что для составов с $0,4 \leq x \leq 1$ величина константы сверхтонкой структуры $A \sim 6,90$ мТл, что коррелирует с константой сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении для объемных кристаллов и НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ [15]. Установлено, что для составов с $0 \leq x \leq 0,2$ константа сверхтонкой структуры $A \sim 6,55$ мТл, это коррелирует с константой сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении для объемных кристаллов и НК $ZnSe$ [15]. Можно сделать заключение, что в НК ZnS_xSe_{1-x} с $0,4 \leq x \leq 1$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов серы, а в НК ZnS_xSe_{1-x} с $0 \leq x \leq 0,2$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов селена. В НК $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ окружение ионов Mn^{2+} скачком изменяется.

Найденные экспериментально «особенности» нанокристаллов $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ замечены и другими исследователями [34; 35]. При этом объяснения, почему данный состав характеризуется одновременно: наименьшим размером НК, наивысшими микронапряжениями, наивысшими плотностями дислокаций, самыми узкими полуширинами линий сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} и самой широкой полушириной линии поглощения спектра в этих работах, дано не было. Мы предполагаем, что основной вклад вносит наименьший размер нанокристаллов $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$, одновременное нахождение в твердом растворе практически одинакового количества S

и Se и увеличение роли поверхностных явлений на границе кристаллитов, именно этим можно объяснить, например, увеличение подвижности носителей заряда, замеченное в [34]. Однако данное предположение требует дополнительных исследований.

Выводы

При синтезе НК ТР $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ методом СВС происходило выделение осадка на стенах реактора, что приводило к несоответствию исходного состава и полученного в результате синтеза. Получены и проанализированы микрофотографии, результаты РДА и спектры ЭПР для всех составов НК ТР $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, для определения структуры синтезированных НК. Параметры кристаллической решетки синтезированных НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, находились в пределах от $a = 5,386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Размеры синтезированных НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ составляли от 50 ± 5 нм до 80 ± 5 нм. Найденны доли кубической и гексагональной фазы, а также микронапряжения и плотности дислокаций для всех составов НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$.

Полуширины узких линий и широкой линии спектра ЭПР, обусловленных ионами Mn^{2+} , определены для НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn \sim 1,4 \dots 1,8$ мТл и $\sim 20,5 \dots 25$ мТл соответственно. Резонансное значение магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} , определено равным $\sim 328 \dots 335$ мТл. При переходе из $ZnS_{0,2}Se_{0,4}Mn$ в $ZnS_{0,4}Se_{0,6}Mn$ резко изменяются доли

кубической и гексагональной фазы, происходит прыжок константы сверхтонкой структуры A спектров ЭПР с $A = 6,55$ мТл до $A = 6,9$ мТл, изменяется окружение ионов Mn^{2+} с атомов селена на атомы серы, происходит прыжок резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} . НК $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ характеризу-

ются многими особенностями: наименьшим размером НК ~ 50 нм, наивысшими микронапряжениями $3,31 \cdot 10^{-3}$, наивысшими плотностями дислокаций $25 \cdot 10^{10}$, самыми узкими полуширинами линий сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} $\sim 1,4$ мТл и самой широкой полушириной линии поглощения спектра ЭПР ~ 25 мТл из ТР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Список литературы

1. Sadekar H. K., Ghule A. V., Sharma R. Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured $ZnS_{1-x}Se_x$ thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, No. 18. P. 5525–5531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>
2. Optical and electrical applications of ZnS_xSe_{1-x} nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry / J. Lu, H. Liu, C. Sun, M. Zheng, M. Nripan, G. S. Chen, G. M. Subodh, X. Zhang, C. H. Sow // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, No. 3. P. 976–981. <https://doi.org/10.1039/C2NR11459C>
3. Recent advances in zinc-containing colloidal semiconductor nanocrystals for optoelectronic and energy conversion applications / D. Chen, A. Wang, M. A. Buntine, G. Jia // *ChemElectroChem*. 2019. Vol. 6, No. 18. P. 4709–4724. <https://doi.org/10.1002/celec.201900838>
4. Chukavin A. I., Valeev R. G., Beltiukov A. N. Observation of excitons at room temperature in ZnS_xSe_{1-x} nanostructures embedded in a porous Al_2O_3 template // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 235. P. 121748. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121748>
5. Avilés M. A., Gotor F. J. Tuning the excitation wavelength of luminescent Mn^{2+} -doped ZnS_xSe_{1-x} obtained by mechanically induced self-sustaining reaction // *Optical Materials*. 2021. Vol. 117. P. 111121. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111121>
6. Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis / X. Xu, S. Li, J. Chen, S. Cai, Z. Long, X. Fang // *Advanced Functional Materials*. 2018. Vol. 28, No. 36. P. 1802029. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802029>
7. Синтез и исследование электропроводности материалов солнечной энергетики Cu_2SnS_3 и Cu_2ZnSnS_4 / В. С. Захвалинский, Нгуен Тхи Тхам Хонг, Е. А. Пилюк, В. М. Емельянов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2020. Т. 10, № 2. С. 58–66.

8. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion for material synthesis. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015, 398 pp.

9. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. V. Shtansky // International materials reviews. 2017. Vol. 62, No. 4. P. 203–239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>

10. Kozitskii S. V., Pisarskii V. P., Ulanova O. O. Structure and phase composition of zinc sulfide produced by self-propagating high-temperature synthesis // Combustion, Explosion and Shock Waves. 1998. Vol. 34, No. 1. P. 34–39. <https://doi.org/10.1007/BF02671814>

11. Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides / A. A. Markov, I. A. Filimonov, A. V. Poletaev, S. G. Vadchenko, K. S. Martirosyan // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2013. Vol. 22, No. 2. P. 69–76. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>

12. Bacherikov Y. Y. Structural and optical properties of ZnS: Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio / Y. Y. Bacherikov, N. P. Baran, I. P. Vorona, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk, Y. O. Polishchuk, N. E. Korsunskaya // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. Vol. 28, No. 12. P. 8569–8578. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6580-8>

13. Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission / G. Liu, X. Yuan, J. Li, K. Chen, Y. Li, L. Li // Materials & Design. 2016. Vol. 97. P. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>

14. Preparation of ZnSe powder by vapor reaction during combustion synthesis / Z. Tian, Z. Chen, X. Yuan, W. Cui, J. Zhang, S. Sun, G. Liu // Ceramics International. 2019. Vol. 45, No. 14. P. 18135–18139. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.321>

15. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. The peculiarities of the properties of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis // Functional materials. 2018. Vol. 4. P. 665. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>

16. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. Research of photoluminescence spectra of $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ nanocrystals obtained by method of self-propagation high-temperature synthesis // Journal of nano- and electronic physics. 2019. Vol. 11, No. 4. P. 04031–04031-5. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)

17. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol. 17, No. 4. P. 242–265. <https://doi.org/10.3103/S1061386208040079>

18. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

19. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS:Mn depending on size of its particles /

Y. Y. Bacherikov, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk, R. V. Kurichka, O. B. Okhrimenko, S. E. Zelen-sky, S. A. Kravchenko // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 194. P. 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>

20. Obtaining of nanocrystals ZnS: Mn by means of self-propagating high-temperature synthesis / M. F. Bulaniy, A. V. Kovalenko, A. S. Morozov, O. V. Khmelenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 2. P. 2007-1. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)

21. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокри-стальных зерен до наноразмерных частиц / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мер-жанов, А. Е. Сычев // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2006. № 5. С. 9–22.

22. Chuo H. X., Wang T. Y., Zhang W. G. Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} alloy nanostruc-tures and their photodetectors // *Journal of alloys and compounds*. 2014. Vol. 606. P. 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.004>

23. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media, 2011. 310 p.

24. Taguchi T., Kawakami Y., Yamada Y. Interface properties and the effect of strain of ZnSe/ZnS strained-layer superlattices // *Physica B: Condensed Matter*. 1993. Vol. 191, No. 1-2. P. 23–44. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)

25. Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction / G. A. Dorofeev, A. N. Stre-letskiy, I. V. Povstugar, A. V. Protasov, E. P. Elsukov // *Colloid Journal*. 2012. Vol. 74, No. 6. P. 675–685. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12060051>

26. Microstructure and electroluminescence of ZnS: Cu, Cl phosphor powders prepared by firing with CuS nanocrystallites / Y. T. Nien, I. G. Chen, C. S. Hwang, S. Y. Chu // *Journal of electroceramics*. 2006. Vol. 17, No. 2. P. 299–303. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-8913-5>

27. An improved X-ray diffraction analysis method to characterize dislocation density in lath martensitic structures / F. Hajy Akbary, J. Sietsma, A. J. Böttger, M. J. Santofimia // *Ma-terials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 639. P. 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.003>

28. Correlation between structural and magnetic properties of FeNi nanotubes with dif-ferent lengths / A. E. Shumskaya, A. L. Kozlovskiy, M. V. Zdorovets, S. A. Evstigneeva, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, L. V. Panina // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 810. P. 151874. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151874>

29. Manganese clusterization in ZnS: Mn, Mg synthesized by self-propagating high-tem-perature synthesis / Y. Y. Bacherikov, I. P. Vorona, O. B. Okhrimenko, V. P. Kladko, A. G. Zhuk, S. M. Okulov, V. V. Kidalov // *Semiconductors*. 2020. Vol. 54, No. 3. P. 330–336. <https://doi.org/10.1134/S1063782620030033>

30. Electron-paramagnetic-resonance study of the Mn^{2+} luminescence center in $ZnS:Mn$ powder and thin films / T. H. Yeom, Y. H. Lee, T. S. Hahn, M. H. Oh, S. H. Choh // *Journal of applied physics*. 1996. Vol. 79, No. 2. P. 1004–1007. <https://doi.org/10.1063/1.360886>
31. Biswas S., Kar S., Chaudhuri S. Optical and magnetic properties of manganese-incorporated zinc sulfide nanorods synthesized by a solvothermal process // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109, No. 37. P. 17526–17530. <https://doi.org/10.1021/jp053138i>
32. Ultrafast quenching of excitons in the $Zn_xCd_{1-x}S/ZnS$ quantum dots doped with Mn^{2+} through charge transfer intermediates results in manganese luminescence / D. Cherepanov, A. Kostrov, F. Gostev, I. Shelaev, M. Motyakin, S. Kochev, V. Nadtochenko // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, No. 11. P. 3007. <https://doi.org/10.3390/nano11113007>
33. Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals / T. A. Kennedy, E. R. Glaser, P. B. Klein, R. N. Bhargava // *Physical review B*. 1995. Vol. 52, No. 20. P. R14356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R14356>
34. VS G. K., Mahesha M. G. XPS analysis of $ZnS_{0.4}Se_{0.6}$ thin films deposited by spray pyrolysis technique // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2021. Vol. 249. P. 147072. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147072>
35. VS G. K., Mahesha M. G. Characterization of spray deposited ternary $ZnS_xSe_{(1-x)}$ thin films for solar cell buffers // *Surfaces and interfaces*. 2020. Vol. 20. P. 100509. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100509>

References

1. Sadekar H. K., Ghule A. V., Sharma R. Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured $ZnS_{1-x}Se_x$ thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 18, P. 5525–5531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>
2. Lu J., Liu H., Sun C., Zheng M., Nripan M., Chen G. S., Subodh G. M., Zhang X., Sow C. H. Optical and electrical applications of ZnS_xSe_{1-x} nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 976–981. <https://doi.org/10.1039/C2NR11459C>
3. Chen D., Wang A., Buntine M. A., Jia G. Recent advances in zinc-containing colloidal semiconductor nanocrystals for optoelectronic and energy conversion applications. *Chem-ElectroChem*, 2019, vol. 6, no. 18, pp. 4709–4724. <https://doi.org/10.1002/celec.201900838>
4. Chukavin A. I., Valeev R. G., Beltiukov A. N. Observation of excitons at room temperature in ZnS_xSe_{1-x} nanostructures embedded in a porous Al_2O_3 template. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 235, p. 121748. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121748>

5. Avilés M. A., Gotor F. J. Tuning the excitation wavelength of luminescent Mn^{2+} -doped $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ obtained by mechanically induced self-sustaining reaction. *Optical Materials*, 2021, vol. 117, p. 111121. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111121>
6. Xu X., Li S., Chen J., Cai S., Long Z., Fang X. Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis. *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, no. 36, p. 1802029. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802029>
7. Zakhvalinskii V. S., Nguyen Thi Tham Hong, Pilyuk E. A., Emelaynov V. M. Sintez i issledovanie elektroprovodnosti materialov solnechnoi energetiki Cu_2SnS_3 i $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [Synthesis and study of electrical conductivity properties of solar energy materials Cu_2SnS_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 58–66.
8. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion for material synthesis. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015. 398 p.
9. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Shtansky D. V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International materials reviews*, 2017, vol. 62, no. 4, pp. 203–239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
10. Kozitskii S. V., Pisarskii V. P., Ulanova O. O. Structure and phase composition of zinc sulfide produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1998, vol. 34, no. 1, pp. 34–39. <https://doi.org/10.1007/BF02671814>
11. Markov A. A., Filimonov I. A., Poletaev A. V., Vadchenko S. G., Martirosyan K. S. Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 69–76. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
12. Bacherikov Y. Y., Baran N. P., Vorona I. P., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Polishchuk Y. O., Korsunskaya N. E. Structural and optical properties of $\text{ZnS}:\text{Mn}$ micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, vol. 28, no. 12, P. 8569–8578. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6580-8>
13. Liu G., Yuan X., Li J., Chen K., Li Y., Li L. Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission. *Materials & Design*, 2016, vol. 97, pp. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>
14. Tian Z., Chen Z., Yuan X., Cui W., Zhang J., Sun S., Liu G. Preparation of ZnSe powder by vapor reaction during combustion synthesis. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 14, pp. 18135–18139. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.321>
15. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. The peculiarities of the properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Functional materials*, 2018, vol. 4, p. 665. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>

16. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. Research of Photoluminescence spectra of $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ nanocrystals obtained by method of self-propagation high-temperature synthesis. *Journal of nano- and electronic physics*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 04031-1–04031-5. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)
17. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2008, vol. 17, no. 4, pp. 242–265. <https://doi.org/10.3103/S1061386208040079>
18. Amosov A. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2007. 567 p.
19. Bacherikov Y. Y., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Kurichka R. V., Okhrimenko O. B., Zelensky S. E., Kravchenko S. A. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS: Mn depending on size of its particles. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 194, pp. 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>
20. Bulaniy M. F., Kovalenko A. V., Morozov A. S., Khmelenko O. V. Obtaining of nanocrystals ZnS:Mn by means of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, no. 2, p. 2007-1. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
21. Amosov A. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G., Sychev A. Ye. Priyemy regulirovaniya dispersnoy struktury SVS-poroshkov: ot monokristal'nykh zeren do nanorazmernykh chastits [Methods for controlling the disperse structure of SHS powders: from single-crystal grains to nanosized particles]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Non-ferrous metallurgy*, 2006, no. 5, pp. 9–22.
22. Chuo H. X., Wang T. Y., Zhang W. G. Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} alloy nanostructures and their photodetectors. *Journal of alloys and compounds*, 2014, vol. 606, pp. 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.004>
23. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media, 2011. 310 p.
24. Taguchi T., Kawakami Y., Yamada Y. Interface properties and the effect of strain of ZnSe/ZnS strained-layer superlattices. *Physica B: Condensed Matter.*, 1993, vol. 191, no. 1-2, pp. 23–44. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)
25. Dorofeev G. A., Streletskii A. N., Povstugar I. V., Protasov A. V., Elsukov E. P. Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction. *Colloid Journal*, 2012, Vol. 74, no. 6, pp. 675–685. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12060051>

26. Nien Y. T., Chen I. G., Hwang C. S., Chu S. Y. Microstructure and electroluminescence of ZnS: Cu, Cl phosphor powders prepared by firing with CuS nanocrystallites. *Journal of electroceramics*, 2006, vol. 17, no. 2, pp. 299–303. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-8913-5>
27. HajyAkbariy F., Sietsma J., Böttger A. J., Santofimia M. J. An improved X-ray diffraction analysis method to characterize dislocation density in lath martensitic structures. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 639, p. 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.003>
28. Shumskaya A. E., Kozlovskiy A. L., Zdorovets M. V., Evstigneeva S. A., Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V. Correlation between structural and magnetic properties of FeNi nanotubes with different lengths. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 810, p. 151874. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151874>
29. Bacherikov Y. Y., Vorona I. P., Okhrimenko O. B., Kladko V. P., Zhuk A. G., Okulov S. M., Kidalov V. V. Manganese clusterization in ZnS:Mn, Mg synthesized by self-propagating high-temperature synthesis. *Semiconductors*, 2020, vol. 54, no. 3, pp. 330–336. <https://doi.org/10.1134/S1063782620030033>
30. Yeom T. H., Lee Y. H., Hahn T. S., Oh M. H., Choh S. H. Electron-paramagnetic-resonance study of the Mn²⁺ luminescence center in ZnS: Mn powder and thin films. *Journal of applied physics*, 1996, vol. 79, no. 2, pp. 1004–1007. <https://doi.org/10.1063/1.360886>
31. Biswas S., Kar S., Chaudhuri S. Optical and magnetic properties of manganese-incorporated zinc sulfide nanorods synthesized by a solvothermal process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 37, pp. 17526–17530. <https://doi.org/10.1021/jp053138i>
32. Cherepanov D., Kostrov A., Gostev F., Shelaev I., Motyakin M., Kochev S., Nadtochenko V. Ultrafast quenching of excitons in the Zn_xCd_{1-x}S/ZnS quantum dots doped with Mn²⁺ through charge transfer intermediates results in manganese luminescence. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 11, P. 3007. <https://doi.org/10.3390/nano11113007>
33. Kennedy T. A., Glaser E. R., Klein P. B., Bhargava R. N. Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals. *Physical review B*, 1995, vol. 52, no. 20, p. R14356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R14356>
34. VS G. K., Mahesha M. G. XPS analysis of ZnS_{0.4}Se_{0.6} thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2021, vol. 249, p. 147072. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147072>
35. VS G. K., Mahesha M. G. Characterization of spray deposited ternary ZnS_xSe_{1-x} thin films for solar cell buffers. *Surfaces and interfaces*, 2020, vol. 20, p. 100509. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100509>

Информация об авторах / Information about the Authors

Плахтий Евгений Георгиевич, соискатель кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: plakhtii.ev@gmail.com, ORCID:0000-0003-3805-5026

Evgenii G. Plakhtii, Appicante of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: plakhtii.ev@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3805-5026

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

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

Трубаев Алексей Андреевич, аспирант кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: трубаев@mail.ru

Aleksei A. Trubaev, Post-Graduate Student of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: трубаев@mail.ru

Голев Игорь Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики и химии, Военно-учебный научный центр Военно-воздушных сил, Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: imgolev@mail.ru, ORSID: 0000-0001-7487-2141

Igor M. Golev, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Department of Physics and Chemistry, Military Educational and Scientific Center of the Air Force, Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin, Voronezh, Russian Federation, e-mail: imgolev@mail.ru, ORSID: 0000-0001-7487-2141

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-208-218>



Численное решение обратной задачи для уравнения Шредингера и разных порогов парциальных каналов

Н. А. Хохлов¹, Е. П. Кочура¹✉, Е. И. Крамарь², В. Э. Дрейзин¹

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

² Тихоокеанский государственный университет,
ул. Тихоокеанская 136, г. Хабаровск 680035, Российская Федерация

✉ e-mail: ekochura@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Рассматривается проблема постановки и решения обратных задач для систем уравнений шредингеровского типа и связанная с такими задачами (в подходах Гельфанда – Левитана и Марченко) проблема решения систем интегральных уравнений Фредгольма второго рода.

Методы. На основе выполненного анализа представлена постановка обратной задачи теории квантового рассеяния для радиальных уравнений Шредингера, в подходе Марченко, при наличии нескольких связанных каналов с разными порогами (на примере двух каналов, с очевидным обобщением). Приведены конкретные свойства соответствующей S -матрицы рассеяния и асимптотик возможных связанных состояний, необходимые и достаточные для однозначного решения рассматриваемой в работе обратной задачи и ее физической адекватности.

Результаты. Получена квазирациональная аппроксимация элементов S -матрицы (аппроксимация типа Паде) для обратной задачи теории рассеяния для системы двух уравнений шредингеровского типа с разными порогами, обладающая всеми необходимыми и достаточными для возможности решения свойствами в явном виде. Данная аппроксимация позволяет получить решение рассматриваемой обратной задачи (системы связанных уравнений Марченко – интегральных уравнений Фредгольма второго рода), в принципе, в аналитическом виде. Разработан алгоритм численного решения указанной обратной задачи.

Заключение. Обсуждаются возможные области применения предлагаемого в работе алгоритма и разработанного метода численного решения обратной задачи для уравнений (систем уравнений) шредингеровского типа и других подобных обратных задач. В работе получено аналитическое решение обратной задачи теории рассеяния для системы уравнений шредингеровского типа с разными порогами в случае S -матрицы специального вида. Подобранный специальный вид S -матрицы позволяет аппроксимировать (интерполировать) любые физически адекватные S -матрицы.

Ключевые слова: обратная задача; теория рассеяния; метод Марченко; система интегральных уравнений; аппроксимация Паде.

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

© Хохлов Н. А., Кочура Е. П., Крамарь Е. И., Дрейзин В. Э., 2022

Для цитирования: Численное решение обратной задачи для уравнения Шредингера и разных порогов парциальных каналов / Н. А. Хохлов, Е. П. Кочура, Е. И. Крамарь, В. Э. Дрейзин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 208–218. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-208-218>

Поступила в редакцию 21.02.2022

Подписана в печать 24.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Inverse Problem Numerical Solution for Schrödinger Equation and Different Thresholds of Partial Channels

Nikolai A. Khokhlov¹, Evgeniya P. Kochura¹✉, Elena I. Kramar², Valery E. Dreizin¹

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

² Pacific National University,
136 Tikhookeanskaya st., Khabarovsk 680035, Russian Federation

✉ e-mail: roslyakova.rli@yandex.ru

Abstract

Purpose of research. We consider a problem of setting up and solution the inverse scattering problem for systems of Schrödinger equations. We consider a connected problem (in Gelfand–Levitan and Marchenko approaches) of solution of systems of Fredholm integral equations of the second kind.

Methods. Based on the performed an analysis the setting up of the scattering theory inverse problem for radial Schrödinger equations is presented in Marchenko approach for case of a number of coupled channels with different thresholds (by the example of two channels with obvious generalization).

Results. Specific properties of the corresponding scattering S -matrix and asymptotics of possible bound states are obtained necessary and sufficient for explicit solution of the considered inverse scattering problem and its physical adequacy. A quasirational approximation of the S -matrix elements (Pade type approximant) for the scattering theory inverse problem for system of Schrödinger type equations is presented. The obtained approximation has explicitly all the necessary and sufficient properties for solution of the considered problem. The presented approximation allows to solve the considered inverse problem (system of coupled Marchenko equations – Fredholm integral equations of the second kind analytically, in principle).

Conclusion. Possible areas of application of the presented algorithm and developed method of numerical solution of the inverse problem of equations (systems of equations) of Schrödinger type and other similar problems. Analytical solution of the scattering theory inverse problem for the system of Schrödinger type equations with different thresholds and for case of specific kind S -matrix. Designed specific kind of S -matrix allows to approximate (interpolate) any physically adequate S -matrices.

Keywords: inverse problem; scattering theory; Marchenko method; system of integral equations; Pade approximant.

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

For citation: Khokhlov N. A., Kochura E. P., Kramar E. I., Dreizin V. E. Experimental Verification of Additive Elasticity Model of Magnetic Fluids. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 208–218. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-208-218>

Received 21.02.2022

Accepted 24.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Возникшая менее ста лет назад теория обратных задач в настоящее время является одним из важнейших направлений как фундаментальных, так и прикладных исследований. В общем виде ее можно сформулировать как задачу определения некоторой функции (оператора) $V(r)$ по экспериментально определяемой функции $S(k)$, из уравнения обратной задачи $S(k) = \hat{A}[V(r), k]$, где \hat{A} есть некоторый известный оператор. Все величины, входящие в уравнение в общем случае, могут быть многомерными. Необходимость решения обратных задач имеется во многих естественнонаучных дисциплинах и технических приложениях [1–5]. Например, задачи об определении формы внутреннего дефекта (анизотропии) твердого тела с помощью ультразвукового исследования, как и многие задачи в оптике, приводят к системам интегральных уравнений Фредгольма первого рода. Рассматриваемая в работе обратная задача квантового рассеяния (для дифференциального оператора Штурма – Лиувилля) приводит к системам интегральных уравнений Фредгольма второго рода (методы Гельфанда – Левитана, Марченко, Крейна). Такого типа задача возникает как в квантово-механических приложениях [6–16], так и в акустике [17; 18] и оптике [19].

В физических квантовых системах (атомных, ядерных) число открытых каналов реакций можно считать конечным, но полное число каналов бесконечно, с ростом энергии системы растет число открытых каналов. Прямая задача

для уравнения Шредингера в случае бесконечного числа каналов нерешаема. Для большинства рассчитываемых квантовых задач принимается модель сильно связанных каналов в приближении конечного числа состояний [6]. В этой работе нами представлено обобщение метода Марченко для решения обратной задачи теории квантового рассеяния [7]. Полученное нами обобщение позволяет получить аналитически решение обратной задачи для радиального уравнения Шредингера с несколькими связанными каналами, имеющими разные пороги. Решение аналогичной обратной задачи для бесконечной прямой было получено ранее в работе [8].

Материалы и методы

В прямой задаче квантового рассеяния решается радиальное уравнение Шредингера

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hat{L}^2}{r^2} - V(r) + Q^2 \right) \psi(r, q) = 0. \quad (1)$$

Входящие в это уравнение матрицы имеют вид

$$\hat{L}^2 = \begin{pmatrix} l_1(l_1+1) & 0 \\ 0 & l_2(l_2+1) \end{pmatrix}; \quad V(r) = \begin{pmatrix} V_1 & V_T \\ V_T & V_2 \end{pmatrix}; \quad (2)$$

$$Q = \begin{pmatrix} q & 0 \\ 0 & q_2 \end{pmatrix}; \quad \psi(r, q) = \begin{pmatrix} \psi_{11}(r, q) & \psi_{12}(r, q) \\ \psi_{21}(r, q) & \psi_{22}(r, q) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Это, соответственно, матрица квадрата орбитального момента, матрица потенциалов, матрицы импульсов в каналах и волновых функций. Мы определяем пороги каналов E_2 и E_1 канала: $E_2 \geq E_1 = 0$ (q^2 – энергия системы). Внутренние импульсы каналов

$$q_1 = q, q_2 \equiv q_2(q) = \begin{cases} +\sqrt{q^2 - E_2} & \text{для } q \geq \sqrt{E_2}; \\ +i\sqrt{E_2 - q^2} & \text{для } |q| < \sqrt{E_2}; \\ -\sqrt{q^2 - E_2} & \text{для } q \leq -\sqrt{E_2}. \end{cases} \quad (4)$$

Для метода Марченко определим исходные (экспериментальные) данные:

$$\{S(q), (0 < q < \infty), \alpha_j, M_j, j = 1, \dots, n\}, \quad (5)$$

где $S(q)$ – матрица рассеяния (задает асимптотику состояний рассеяния при $r \rightarrow +\infty$ регулярных в $r=0$ решений уравнения (1); $\alpha_j^2 \leq 0$ – энергия j -го связанного состояния ($i\alpha_j \geq 0$); M_j – матрица, элементы которой задают асимптотику компонент волновой функции j -го связанного состояния. Используем следующую параметризацию S -матрицы [6]:

$$S = Q^{\frac{1}{2}} \tilde{S} Q^{-\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

квадратные корни определены как главные значения. S -матрицу $\tilde{S} \equiv \tilde{S}(q)$ при $|q| > \sqrt{E_2}$ запишем как S -матрицу для случая равных порогов:

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{12} & s_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(2i\delta_1) \cos 2\varepsilon & \exp(i(\delta_1 + \delta_2)) \sin 2\varepsilon \\ \exp(i(\delta_1 + \delta_2)) \sin 2\varepsilon & \exp(2i\delta_2) \cos 2\varepsilon \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $\delta_i \equiv \delta_i(q)$ ($i = 1, 2$), $\varepsilon \equiv \varepsilon(q)$ вещественны. Для $|q| < \sqrt{E_2}$ \tilde{S} -матрица имеет вид

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} \exp(2i\tilde{\delta}_1) & s_{12} \\ s_{12} & s_{22} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где фазовый сдвиг $\tilde{\delta}_1 \equiv \tilde{\delta}_1(q)$ вещественен. Определенные таким образом пара-

метризации (6) и (7) обеспечивают условия унитарности S -матрицы выше порога второго канала и унитарности 1×1 главной подматрицы для энергий между первым и вторым порогами. Кроме этого, элементы S -матрицы (5) являются аналитическими функциями q (исключая пороговые точки ветвления $|q| = \sqrt{E_2}$, и полюса вне вещественной оси [6]). Уравнение Марченко имеет такой же вид, как и для случая равных порогов:

$$F(x, y) + L(x, y) + \int_x^{+\infty} L(x, t) F(t, y) dt = 0. \quad (9)$$

Это матричное уравнение является системой линейных интегральных уравнений Фредгольма II-го рода. Ядро (матрица) уравнения

$$F(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} H(Qx) [I - S(q)] \times H(Qy) dq + \sum_{j=1}^n H(\tilde{Q}_j x) M_j^2 H(\tilde{Q}_j y), \quad (10)$$

где

$$H(Qx) = \begin{pmatrix} h_1^+(qx) & 0 \\ 0 & h_2^+(q_2x) \end{pmatrix}, \quad H(\tilde{Q}_i x) = \begin{pmatrix} h_1^+(\beta_i x) & 0 \\ 0 & h_2^+(q_2(\beta_i)x) \end{pmatrix}, \quad (11)$$

и I – единичная матрица. Найдя из уравнения (8) матричную функцию $L(x, y)$, получим потенциал уравнения Шредингера (1):

$$V(r) = -2 \frac{dL(r, r)}{dr}. \quad (12)$$

Таким образом, нами представлено обобщение формализма Марченко в слу-

чае разных порогов парциальных каналов. Для равных порогов $E_2 = E_1 = 0$ получаем формализм Марченко для связанных каналов с равными порогами [9]. Очевидным образом получаем обобщение для случая конечного числа каналов большего двух.

Результаты и их обсуждение

Для численного решения уравнения рассматриваемой задачи будем использовать следующие аппроксимации функций из выражений (7), (8):

$$\begin{aligned} \exp(i\delta_j) &= \frac{f_2^j(q) + if_1^j(q)}{f_2^j(q) - if_1^j(q)}; \\ \cos(2\varepsilon) &= \frac{(f_2^{12}(q))^2 - (\sqrt{q_2 q} f_1^{12}(q))^2}{(f_2^{12}(q))^2 + (\sqrt{q_2 q} f_1^{12}(q))^2}; \\ \sin(2\varepsilon) &= \frac{2\sqrt{q_2 q} f_1^{12}(q) f_2^{12}(q)}{(f_2^{12}(q))^2 + (\sqrt{q_2 q} f_1^{12}(q))^2}, \quad (13) \end{aligned}$$

где $f_k^j(x)$ ($k = 1, 2$) – некоторые полиномы x , четные для $i = 1$ и нечетные для $i = 2$. S -матрица, определенная в параметризации (13), обладает необходимыми свойствами, если ее элементы продлить в область $|q| < \sqrt{E_2}$ в соответствии с соотношениями (6), (13) и (4). В самом деле, S -матрица выше порога второго канала унитарна, т. к. здесь $q_j > 0$. Унитарна (1×1) главная подматрица между порогами (q_2 – положительный мнимый, а q – положительный действительный, т. к.

$$\begin{aligned} \cos(2\varepsilon) &= \frac{|f_2^{12}(q)|^2 - i|\sqrt{q_2 q} f_1^{12}(q)|^2}{|f_2^{12}(q)|^2 + i|\sqrt{q_2 q} f_1^{12}(q)|^2} = \\ &= \exp(2i\sigma), \end{aligned}$$

где мы вводим аналитическую функцию $\sigma \equiv \sigma(q)$, вещественную между порогами. При значениях q на положительной мнимой полуоси, $q^2 < 0$, q_2 положительный мнимый и S -матрица симметрична и вещественна.

Ранее нами использовался частный случай такой аппроксимации [10; 11] для численного решения (9) в случае $E_2 = E_1 = 0$. При такой аппроксимации ядро (10) становится сепарабельным и уравнение (9) решается аналитически. В нашем случае последовательность решения аналогична. Подстановка (13) в (7) и затем в (10) позволяет проинтегрировать выражение для ядра, используя теорему о вычетах:

$$\begin{aligned} F(x, y) &= i \sum_{i=1}^{n_{\text{pos}}} \text{Res}[H(qx)(I - S(q))H(qy)] \Big|_{q=\beta_i} + \\ &+ \sum_{i=1}^{n_b} H(\beta_i x) M_i^2 H(\beta_i y) = \sum_{i=n_1+1}^n H(\beta_i x) Q_i^1 H(\beta_i y) + \\ &+ \sum_{i=1}^{n_1} (x H'(\beta_i x) Q_i^2 H(\beta_i y) + H(\beta_i x) Q_i^2 H'(\beta_i y) y). \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь предполагается, что выражения (13) имеют полюса только первого порядка – нет физических оснований предполагать обратное (в ином случае рассмотрение технически усложняется, но по сути не меняется). Тогда очевидно, что (сравним (13) и (7)) внедиагональные элементы S -матрицы имеют полюса только первого порядка, в то время как диагональные элементы имеют полюса как первого, так и второго порядка. Ука-

занные полюса второго порядка являются полюсами первого порядка недиагональных элементов, в списке полюсов S-матрицы β_i ($i=1, \dots, n_{\text{pos}}$) с $\text{Im}[\beta_i] > 0$ такие полюса перечислены дважды. Таким образом, β_i ($i=1, \dots, n_1$) – полюса второго порядка; β_i ($i=n_1+1, \dots, n_{\text{pos}}$) – полюса первого порядка; объединим также слагаемые, возникающие от полюсов первого порядка с подобными от связанных состояний: $\beta = \{\beta_1, \dots, \beta_{n_{\text{pos}}}, \alpha_1, \dots, \alpha_{n_b}\}$, $n = n_{\text{pos}} + n_b$; также введены обозначения матриц (2×2):

$$H'(x) = \begin{pmatrix} dh_1^+(x)/dx & 0 \\ 0 & dh_2^+(x)/dx \end{pmatrix};$$

$$Q_i^1 = -\lim_{q \rightarrow \beta_i} (q - \beta_i) S(q), \quad (i = n_1 + 1, \dots, n_{\text{pos}});$$

$$Q_i^1 = M_i^2, \quad (i = n_{\text{pos}}, \dots, n);$$

$$Q_i^2 = -\lim_{q \rightarrow \beta_i} \frac{d}{dq} (q - \beta_i)^2 S(q) \quad (i = 1, \dots, n_1). \quad (15)$$

Полиномы, входящие в аппроксимации (13), могут иметь высокий порядок, с тем чтобы достаточно точно аппроксимировать данные эксперимента (в наших расчетах [10; 11] до 40), поэтому для расчета выражений (15) должны использоваться компьютерные программы (например, Maple). Ядро (14) является сепарабельным, и уравнение (9) в этом случае решается подстановкой [11]:

$$L(x, y) = \sum_{i=1}^n P_i(x) H(\beta_i y) + \sum_{i=1}^n N_i(x) y H'(\beta_i y), \quad (16)$$

где $P_i(x), N_i(x)$ – неизвестные (2×2) матрицы – функции от x . Поскольку мат-

рицы $H(\beta_i y)$ и $yH'(\beta_i y)$ линейно независимы, то подстановка (14) и (16) в (9) приводит к системе линейных относительно неизвестных $P_i(x), N_i(x)$ уравнений:

$$\begin{cases} \sum_i (P_i(x) Q_{ij}^3(x) + N_i(x) Q_{ij}^5(x)) = \\ = H(\beta_j x) Q_j^1 + x H'(\beta_j x) Q_j^2, \quad i, j = 1, \dots, n, \\ \sum_i (N_i(x) Q_{ij}^6(x) + P_i(x) Q_{ij}^4(x)) = \\ = H(\beta_j x) Q_j^2, \quad j = 1, \dots, n. \end{cases} \quad (17)$$

Введены обозначения:

$$Q_{ij}^3(x) = I \delta_{ij} + \left(\int_x^{+\infty} H(\beta_i t) H(\beta_j t) dt \right) Q_j^1 + \left(\int_x^{+\infty} t H(\beta_i t) H'(\beta_j t) dt \right) Q_j^2;$$

$$Q_{ij}^4(x) = \left(\int_x^{+\infty} H(\beta_i t) H(\beta_j t) dt \right) Q_j^2;$$

$$Q_{ij}^5(x) = \left(\int_x^{+\infty} t H'(\beta_i t) H(\beta_j t) dt \right) Q_j^1 + \left(\int_x^{+\infty} t^2 H'(\beta_i t) H'(\beta_j t) dt \right) Q_j^2;$$

$$Q_{ij}^6(x) = I \delta_{ij} + \left(\int_x^{+\infty} t H'(\beta_i t) H(\beta_j t) dt \right) Q_j^2. \quad (18)$$

Интегралы, входящие в (18), приведены в [12]. Система (17) $2n$ -матричных линейных уравнений приводится к системе $8n$ -скалярных линейных уравнений с известными коэффициентами и может быть решена численно, в результате мы получаем элементы матриц $P_i(x), N_i(x)$ для любых фиксированных значений x . Зная эти матрицы, можно рассчитать их производные $dP_i(x)/dx, N_i(x)/dx$. Затем из (16) и (17) получаем решение обратной задачи – потенциал $V(r)$.

Алгоритм иллюстрируется блок-схемой, приведенной на рисунке.

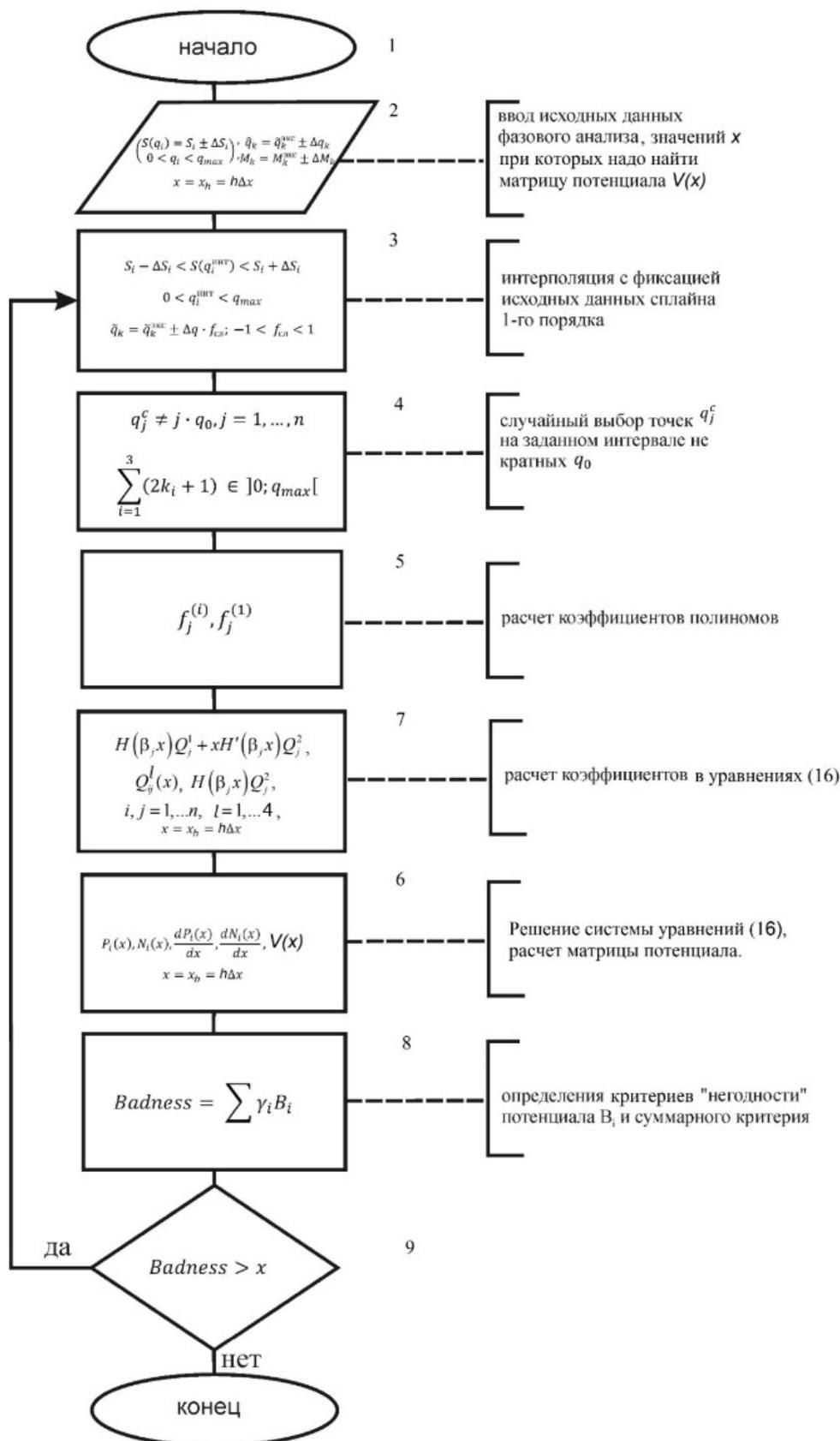


Рис. Блок-схема численного решения обратной задачи

Fig. Block diagram of the inverse problem numeral solution

Одним из существенных элементов алгоритма является оценка полученного решения на основе некоторых критериев «негодности», в случае «негодности» процедура решения повторяется с новым выбором исходных данных из возможных интервалов, определяемых погрешностями экспериментальных данных. Необходимость такой оценки связана с проблемой некорректности – в данном случае неоднозначности решения, что связано как с приближенностью экспериментальных исходных данных, так и с их отсутствием при больших значениях энергии.

Выводы

Как показывают результаты численных экспериментов, хорошими критериями являются ограничения на величину потенциала, величину его производной и на асимптотическое поведение потенциала в ноле и при больших r .

Метод решения системы уравнений Фредгольма второго рода и соответствующий алгоритм могут быть применены также к решению систем уравнений Фредгольма первого рода, а следовательно, могут быть использованы для других задач фундаментальных и прикладных исследований.

Список литературы

1. Yaman F., Yakhno V.G., Potthast R. A Survey on inverse problems for applied sciences // *Mathematical Problems in Engineering*. 2013. Vol. 2013. P. 976837.
2. Review on solving the inverse problem in EEG source analysis / R. Grech, T. Cassar, J. Muscat, K. P. Camilleri, S.G. Fabri, M. Zervakis, P. Xanthopoulos, V. Sakkalis, B. Vanrumste // *Journal of NeuroEngineering and Rehabilitation*. 2008. Vol. 5. P. 25.
3. Bonnet M., Constantinescu A. Inverse problem in elasticity // *Inverse Problems*. 2005. Vol. 21. P. R1 – R50.
4. Кочура Е. П., Родионов А. А., Соболев С. В. Взаимодействие ступенчатого импульса с непрерывно-неоднородной электропроводной средой (численный расчет) // *Известия Курского государственного технического университета*. 2004. № 2. С. 41–43.
5. Kochura E. P., Sobolev S. V. On the process of interaction of delta-like electromagnetic pulse with homogeneous electroconductive half-space // *Известия Юго-Западного государственного университета*. Серия: Физика и химия. 2012. № 2. С. 104–107.
6. Тейлор Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1975. 565 с.
7. Agranovich Z. S., Marchenko V. A. The inverse problem of scattering theory. New York: Gordon and Breach, 1963. 290 p.
8. Braun M., Sofianos S. A., Leeb H. Multi-channel inverse scattering problem on the line: thresholds and bound states // *Physical Review A*. 2003. Vol. 68. P. 012719-1–012719-8.
9. Blazek M. On a method for solving the inverse problem in potential scattering // *Communications in Mathematical Physics*. 1966. Vol. 3. P. 282–291.

10. Knyr V. A., Neudatchin V. G., Khokhlov N. A. Relativistic optical model on the basis of the Moscow potential and lower phase shifts for nucleon-nucleon scattering at laboratory energies of up to 3 GeV // *Physics of Atomic Nuclei*. 2006. Vol. 69, No. 12. P. 2034–2044.
11. Khokhlov N. A., Knyr V. A. Reconstruction of the optical potential from scattering data // *Physical Review C*. 2006. Vol. 73. P. 024004-1–024004-11.
12. Хохлов Н. А. Электродинамика двухнуклонных систем в точечной форме релятивистской квантовой механики: монография. Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2011. 182 с.
13. Chadan K., Sabatier P. C. Inverse problems in quantum scattering theory. New York: Springer, 1989. 325 p.
14. Newton R. G. Scattering theory of waves and particles. New York: Springer, 1982. 627 p.
15. Khokhlov N. A., Studenikina L. I. Energy-independent complex 1S_0 NN potential from the Marchenko equation // *Phys. Rev. C*. 2021. Vol. 104. P. 014001.
16. Quantum inversion: theory and applications // *Lecture Notes in Physics*. Vol. 427; ed. by H. V. von Geramb [et al.]. Berlin: Springer Verlag, 1994. P. 285.
17. One-dimensional inverse scattering problem in acoustics / D. Gerogiannis, S. A. Sofianos, I. E. Lagaris, G. A. Evangelakis // *Brazilian Journal of Physics*. 2011. Vol. 41. P. 248–257.
18. A Marchenko equation for acoustic inverse source problems / J. Van Der Neut, J. L. Johnson, K. Van Wijk, S. Singh, E. Slob, K. Wapenaar // *The Journal of the Acoustical Society of America*. 2017. Vol. 141. P. 4332–4345.
19. Sabatier P. C. Past and future of inverse problems // *Journal of Mathematical Physics*. 2000. Vol. 41. P. 4082–4101.

References

1. Yaman F., Yakhno V.G., Potthast R. A Survey on inverse problems for applied sciences. *Mathematical Problems in Engineering*, 2013, vol. 2013, pp. 976837.
2. Grech R., Cassar T., Muscat J., Camilleri K.P., Fabri S.G., Zervakis M., Xanthopoulos P., Sakkalis V., Vanrumste B. Review on solving the inverse problem in EEG source analysis. *Journal of NeuroEngineering and Rehabilitation*, 2008, vol. 5, pp. 25.
3. Bonnet M., Constantinescu A. Inverse problem in elasticity. *Inverse Problems*, 2005, vol. 21, pp. R1–R50.
4. Kochura E. P., Rodionov A. A., Sobolev S. V. Vzaimodeistvie stupenchatogo impul'sa s nepreryvno-neodnorodnoi elektropro-vodnoi sredoi (chislennyi raschet) [Interaction of a step pulse with a continuously inhomogeneous electrically conductive medium (numerical calculation)]. *Izvestiya Kurskogo gosudarstvennogo technicheskogo universiteta = Proceedings of Kursk State Technical University*, 2004, no. 2, p. 41.

5. Kochura E. P., Sobolev S. V. On the process of interaction of delta-like electromagnetic pulse with homogeneous electroconductive half-space. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika I Khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2012, no. 2, pp. 104–107.
6. Taylor J. *Teoriya rasseyaniya [Scattering theory]*. Moscow, Mir Publ., 1975. 565 p.
7. Agranovich Z. S., Marchenko V. A. *The inverse problem of scattering theory*. New York, Gordon and Breach Publ., 1963. 290 p.
8. Braun M., Sofianos S. A., Leeb H. Multi-channel inverse scattering problem on the line: thresholds and bound states. *Physical Review A*, 2003, vol. 68, pp. 012719-1–012719-8).
9. Blazek M. On a method for solving the inverse problem in potential scattering. *Communications in Mathematical Physics*, 1966, vol. 3, pp. 282–291.
10. Knyr V. A., Neudatchin V. G., Khokhlov N. A. Relativistic optical model on the basis of the Moscow potential and lower phase shifts for nucleon-nucleon scattering at laboratory energies of up to 3 GeV. *Physics of Atomic Nuclei*, 2006, vol. 69, no. 12, pp. 2034–2044.
11. Khokhlov N. A., Knyr V. A. Reconstruction of the optical potential from scattering data. *Physical Review C*, 2006, vol. 73, pp. 024004-1–024004-11.
12. Khokhlov N. A. *Elektrodinamika dvukhnuklonnykh sistem v tochechnoi forme relyativistskoi kvantovoi mekhaniki [Two nucleons system electrostatics in point form of relativistic quantum mechanics]*. Khabarovsk, Pacific National Univ. Publ., 2011. 182 p.
13. Chadan K., Sabatier P. C. *Inverse problems in quantum scattering theory*. New York, Springer Publ., 1989, 325 p.
14. Newton R. G. *Scattering theory of waves and particles*. New York, Springer Publ., 1982. 627 p.
15. Khokhlov N. A., Studenikina L. I. Energy-independent complex 1S_0 NN potential from the Marchenko equation. *Phys. Rev. C*, 2021, vol. 104, pp. 014001.
16. von Geramb H. V., Kohlhoff H. Quantum inversion: theory and applications in Lecture. *Notes in Physics 427*, ed. by H. V. von Geramb. Berlin, Springer Verlag Publ., 1994, p. 285.
17. Gerogiannis D., Sofianos S. A., Lagaris I. E., Evangelakis G. A. One-dimensional inverse scattering problem in acoustics. *Brazilian Journal of Physics*, 2011, vol. 41, pp. 248–257.
18. Van Der Neut J., Johnson J. L., Van Wijk K., Singh S., Slob E., Wapenaar K. A Marchenko equation for acoustic inverse source problems. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 2017, vol 141, pp. 4332–4345.
19. Sabatier P. C. Past and future of inverse problems. *Journal of Mathematical Physics*, 2000, vol. 41, pp. 4082–4101.

Информация об авторах / Information about the Authors

Хохлов Николай Александрович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой высшей математики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: nikolakhokhlov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-7735-5393

Nicolay A. Khokhlov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Head of Higher Mathematics Department, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: nikolakhokhlov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-7735-5393

Кочура Евгения Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры программной инженерии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ekochura@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7735-5393

Evgeniay P. Kochura, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Programm Engineering Department, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ekochura@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7735-5393

Крамарь Елена Ивановна, старший преподаватель кафедры физики, Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: kramar@mail.ru

Elena A. Kramar, Senior lecturer of Physics Department, Pacific National University, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: kramar@mail.ru

Дрейзин Валерий Элезарович, доктор технических наук, профессор, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: drejzin_ve@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4818-565X

Valery E. Dreyzin, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: drejzin_ve@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4818-565X

Определение содержания аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате «Асвитол» спектрофотометрическим и хроматографическим методами

Г. В. Бурых¹✉, Т. В. Гусельникова¹, Д. А. Дурнев¹, Ю. А. Косяшникова¹

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

✉ e-mail: bgalav@mail.ru

Резюме

Целью работы являлось изучение особенностей инструментальных методов качественного и количественного определения аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате.

Методы. Для проведения исследований в качестве объекта был выбран лекарственный препарат «Асвитол» с содержанием 200 мг основного компонента в виде аскорбиновой кислоты.

В работе использовались основные и вспомогательные растворы, в которых в качестве среды выступала дистиллированная вода, полученная с использованием дистиллятора электрического DEM 10, pH растворов определяли на pH-метре ИПЛ-311. Температура процесса поддерживалась с использованием ультра-термостата УТ-4300Е.

Определение содержания аскорбиновой кислоты проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SHIMADZU VV-1800 и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity.

Результаты. Уточнены известные методики определения аскорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Изучено влияние pH среды на количественное определение аскорбиновой кислоты. Получено уравнение градуировочной зависимости. Проведена проверка пригодности хроматографической системы Agilent 1260 Infinity для анализа содержания аскорбиновой кислоты в препарате «Асвитол».

Заключение. Проведенные исследования показали возможность использования для определения содержания аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате «Асвитол» как спектрофотометрического метода, так и метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с определенной точностью.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота; методы анализа; лекарственные препараты; спектрофотометрический метод; хроматографический метод.

© Бурых Г. В., Гусельникова Т. В., Дурнев Д. А., Косяшникова Ю. А., 2022

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

Для цитирования: Определение содержания аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате «Асвитол» спектрофотометрическим и хроматографическим методами / Г. В. Бурых, Т. В. Гусельникова, Д. А. Дурнев, Ю. А. Косяшникова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1 С. 219–234. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-219-234>

Поступила в редакцию 26.01.2022

Подписана в печать 28.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Determination of Ascorbic Acid Content in the Drug "Asvitol" by Spectrophotometric and Chromatographic Methods

Galina V. Buryih¹✉, Tatiana V. Guselnikova¹, Denis A. Durnev¹,
Yulia A. Kosyashnikova¹

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

✉ e-mail: e-mail: bgalav@mail.ru

Abstract

Purpose of research The aim of the work was to study the features of instrumental methods of qualitative and quantitative determination of ascorbic acid in a medicinal product.

Methods. For research, the drug "Asvitol" with a content of 200 mg of the main component in the form of ascorbic acid was selected as an object.

The main and auxiliary solutions were used in the work, in which distilled water obtained using an electric DEM 10 distiller acted as a medium, the pH of the solutions was determined on the pH meter of IPL-311. The process temperature was maintained using the UT-4300E ultrathermostat.

The ascorbic acid content was determined by the spectrophotometric method on the SHIMADZU VV-1800 spectrophotometer and by the method of high-performance liquid chromatography on the Agilent 1260 Infinity chromatograph.

Results. The known methods of determination of ascorbic acid by the spectrophotometric method and by the method of highly effective liquid chromatography have been refined. The influence of the pH of the medium on the quantitative determination of ascorbic acid has been studied. The equation of the calibration dependence is obtained. The suitability of the Agilent 1260 Infinity chromatographic system for the analysis of the content of ascorbic acid in the preparation "Asvitol" was tested.

Conclusion. The conducted studies have shown the possibility of using both the spectrophotometric method and the method of high-performance liquid chromatography with a certain accuracy to determine the content of ascorbic acid in the drug "Asvitol".

Keywords: ascorbic acid; analysis methods; medicinal preparations; spectrophotometric method; chromatographic method.

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

For citation: Buryih G. V., Guseinikova T. V., Durnev D. A., Kosyashnikova Y. A. Determination of Ascorbic Acid Content in the Drug "Asvitol" by Spectrophotometric and Chromatographic Methods. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 219–234. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-219-234>

Received 26.01.2022

Accepted 28.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Лекарственные препараты представляют собой комплексное сочетание дозированного лекарственного вещества и вспомогательных компонентов, производимое в определенной лекарственной форме [1]. Лекарственные препараты – особый товар. Основное его отличие от любого другого товара состоит в том, что потребитель самостоятельно не может определить качество той или иной таблетки, мази, содержимого ампулы и т. д., за исключением отдельных случаев явного несоответствия. Вопросы контроля качества и стандартизации лекарственных средств усиливают свою актуальность в настоящее время в связи с общим увеличением числа зарегистрированных лекарственных средств, поступающих, как правило, от разных производителей. Вызывает большую озабоченность поступление на рынок фальсифицированных (контрафактных) лекарственных средств.

Анализ лекарственной формы лежит в основе фармацевтической химии и позволяет решать задачи разработки и совершенствования методов оценки качества лекарственных средств на всех этапах производственного процесса.

От качества исходных лекарственных веществ зависит и качество готового лекарственного препарата. Наибольшее применение находят лекарственные препараты в таблетированной форме. В форме жевательных таблеток выпускаются и многие витаминные препараты, содержащие в качестве основного вещества аскорбиновую кислоту.

Аскорбиновая кислота участвует в окислительно-восстановительных процессах в человеческом организме, способствует повышению его сопротивляемости заболеваниям, необходима при физических и умственных перегрузках, нарушает метаболизм раковых стволовых клеток и останавливает их рост [2–5], в качестве замедлителя старения, заживления и восстановления защитных функций кожи.

Определению аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах и продуктах питания уделено внимание в многочисленных публикациях. Анализ различных источников информации показал, что методы определения содержания аскорбиновой кислоты в зависимости от объекта изучения подразделяются на объемные, физико-химические, биологические. При определении витамина

С в пищевых продуктах применяют методы индофенольного титрования: арбитражный, с применением сероводорода и контрольный (упрощенный). Имеющиеся методы анализа, хоть и имеют различные методики, отражают только аналитические процессы, которые характеризуются недостатком специфичности [6–8]. Выбор метода зависит от свойств исследуемого продукта и назначения анализа.

Оценку качества лекарственных препаратов целесообразно проводить не только химическими, но и более чувствительными инструментальными методами.

Для контроля качества лекарственных средств на предприятии используют инструментальные методы фармацевтического анализа. Среди последних наибольшее распространение получили оптические методы анализа. В первую очередь к таким методам относятся высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), ИК- и УФ-спектрофотометрия. Использование этих методов на практике позволяет определять подлинность, количественный анализ, чистоту. Также используют поляризиметрию, масс-спектрометрию, спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Метод дифференциальной спектрофотометрии основан на измерении светопоглощения анализируемого раствора относительно раствора сравнения, со-

державшего известное количество стандартного образца испытуемого вещества [9–12].

Спектрофотометрические методы анализа основаны на использовании объединенного закона Бугера – Ламберта – Бера, относительное уменьшение величины светового потока прямо пропорционально концентрации и толщине поглощающего света:

$$D = k C l, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности или молярный коэффициент поглощения; l – толщина поглощающего света; C – концентрация.

Количественная характеристика поглощающей способности оценивается величиной оптической плотности

$$D = \lg(J_0/J), \quad (2)$$

где J – интенсивность светового потока, выходящего из поглощающей среды; J_0 – интенсивность падающего светового потока.

В ряде случаев даже при использовании монохроматического излучения могут наблюдаться отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера, обусловленные процессами диссоциации, ассоциации и комплексообразования. При наличии таких отклонений следует пользоваться не формулой, а экспериментально найденной зависимостью оптической плотности от концентрации.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), где спектрофотометр используется как детектор, позволяет проводить качественный и количественный анализ многокомпонентных систем с высокой точностью при наличии большого количества веществ в смеси с близкими физико-химическими свойствами [13–20].

В основе хроматографического анализа лежит разделение компонентов смеси. Это означает, что в процессе хроматографии компоненты смеси не претерпевают химических превращений. После хроматографического разделения компонентов пробы можно осуществить их идентификацию, определить количественное содержание каждого компонента смеси, а также выделить отдельные компоненты в небольших количествах.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – это метод колоночной хроматографии, в котором подвижной фазой служит жидкость, движущаяся через хроматографическую колонку, заполненную неподвижной фазой (сорбентом). Одной из главных причин следует назвать большой диапазон молекулярных масс веществ, с которыми можно работать: от нескольких единиц до десятков миллионов, что существенно больше, чем в газовой хроматографии. Также мягкость условий ВЭЖХ

(большинство разделений можно проводить при температурах, близких к комнатной, при отсутствии контакта с воздухом). Все это делает ВЭЖХ особенно пригодным, а при исследованиях лабильных соединений (биологически активных веществ и биополимеров) – единственным методом [21–22].

Разнообразие имеющихся методов анализа требует определенности при выборе того или иного метода определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических синтетических препаратах в процессе производства и контроля качества.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей некоторых инструментальных методов определения аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате.

Материалы и методы

В работе в качестве объекта исследования выступил лекарственный препарат «Асвитол». Выбранный препарат относится к группе витаминов и витаминоподобных средств, восполняющих дефицит витамина С. Основным компонентом «Асвитола» является аскорбиновая кислота (табл. 1).

Исследование заключается в анализе на подлинность и содержание действующего вещества в таблетке и вычислении отклонения в его содержании.

Таблица 1. Состав на одну таблетку

Table 1. Composition per tablet

Наименование	Состав, мг
Активное вещество	
Аскорбиновая кислота	200
Вспомогательные вещества	
Аспартам	3,0
Ароматизатор	0,4
Стеариновая кислота	1,0
Тальк	6,7
Поливинилпирролидон	5,7
Карбоксиметилкрахмал натрия	1,6

Для определения лекарственного вещества (аскорбиновой кислоты) в препарате «Асвитол» использовали спектрофотометрический метод и метод высокоэффективной жидкостной хроматографии [9–12].

Для проведения спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты использовали:

- спектрофотометр SHIMADZU VV-1800, позволяющий проводить измерения при длинах волн от 185 до 1010 нм, допустимая абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания – не более 1%;

- кюветы кварцевые для спектрофотометрии с длиной оптического пути 10 мм;

- весы лабораторные с пределами абсолютной погрешности однократного взвешивания $\pm 0,1$ мг;

- раствор соляной кислоты 2%;

- раствор 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия (раствор красителя);

- аскорбиновая кислота – стандартный образец;

- солянокислый буфер pH 5,2;

- раствор соляной кислоты 1,0 М;

- раствор ацетата натрия 1,0 М.

Определяли средний вес исследуемого образца, измельчали и переводили его в раствор. При необходимости растворы фильтровали. Определяли оптическую плотность стандартного и исследуемого образцов. По калибровочному графику находили содержание определяемого вещества в исследуемом образце. Проводили расчеты по формуле

$$X = D_1 a_0 b / D_0 a_1, \quad (3)$$

где D_1 – оптическая плотность пробы; D_0 – оптическая плотность стандартного раствора; a_1 – навеска пробы; a_0 – навеска стандартного раствора; b – средний вес таблетки.

За окончательный результат определения принимали среднее арифметиче-

ское нескольких определений. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 3% от среднего арифметического.

В основе хроматографического анализа лежит разделение компонентов смеси [13–20]. Это означает, что в процессе хроматографии компоненты смеси не претерпевают химических превращений. После хроматографического разделения компонентов пробы можно осуществить их идентификацию, определить количественное содержание каждого компонента смеси, а также выделить отдельные компоненты в небольших количествах.

Хроматография – это физико-химический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном повторении актов распределения компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Современные жидкостные хроматографы предназначены для разделения сложных смесей веществ на отдельные компоненты и проведения качественного и количественного анализа компонентов разделяемой смеси.

Определение витамина С методом ВЭЖХ проводят в интервале концентраций от 150 до 300 мкг/мл.

В зависимости от состава анализируемого препарата готовят стандартный раствор витаминов рассматриваемой группы, содержащихся в этом препарате. Точные навески стандартных об-

разцов витамина С, примерно равные содержанию этих витаминов в 1 таблетке анализируемого препарата, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл подвижной фазы, нагревают в течение 20 мин на водяной бане при 60°C, охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора подвижной фазой до метки и перемешивают.

Для приготовления испытуемого раствора растирают 10 таблеток и отбирают точную навеску порошка, примерно равную массе одной таблетки.

Проверка пригодности хроматографической системы проводится в начале очередной серии анализов, а также при смене колонки или подвижной фазы.

Для определения посторонних примесей используют принцип наложения хроматограммы растворителя на хроматограмму испытуемого раствора и определяют пики, характерные для растворителя. Пики, обнаруженные на хроматограмме растворителя, должны быть исключены из интегрирования на хроматограмме испытуемого раствора.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрическое определение основного компонента препарата «Асвитол» аскорбиновой кислоты проводили в присутствии красителя – 2,6-дихлорфенолиндофенола, который вступает во взаимодействие с аскорби-

новой кислотой. На протекание этой реакции, особенно на изменение цветового показателя, существенное влияние оказывает рН среды. Восстановленная форма бесцветна, окисленная форма в кислой среде окрашена в красно-розовый цвет, в щелочной среде – в синий.

Установлено, что оптимальные значения рН для определения содержания аскорбиновой кислоты находятся в диапазоне 5,5...7,0 (рис. 1). При более высоком значении рН происходит окисление аскорбиновой кислоты, а переход в более кислую среду оказывает влияние на стабильность 2,6-дихлорфенолиндофенола.

Для определения содержания аскорбиновой кислоты в исследуемом препарате готовили серию стандартных растворов с различной концентрацией опре-

деляемого вещества и определяли их оптическую плотность. По полученным данным строили график зависимости оптической плотности от концентрации определяемого компонента $A = f(C_{\text{Аск}})$ (рис. 2).

Используя данные измерений, получаем уравнение калибровочного графика, которое выглядит следующим образом:

$$A = 0,4812C_{\text{аск}} + 0,040.$$

Коэффициент корреляции $R^2 = 0,9906$ указывает на количественную зависимость.

В таблице 2 представлены усредненные экспериментальные данные определения аскорбиновой кислоты в лекарственных формах препарата «Асвитол» спектрофотометрическим методом.

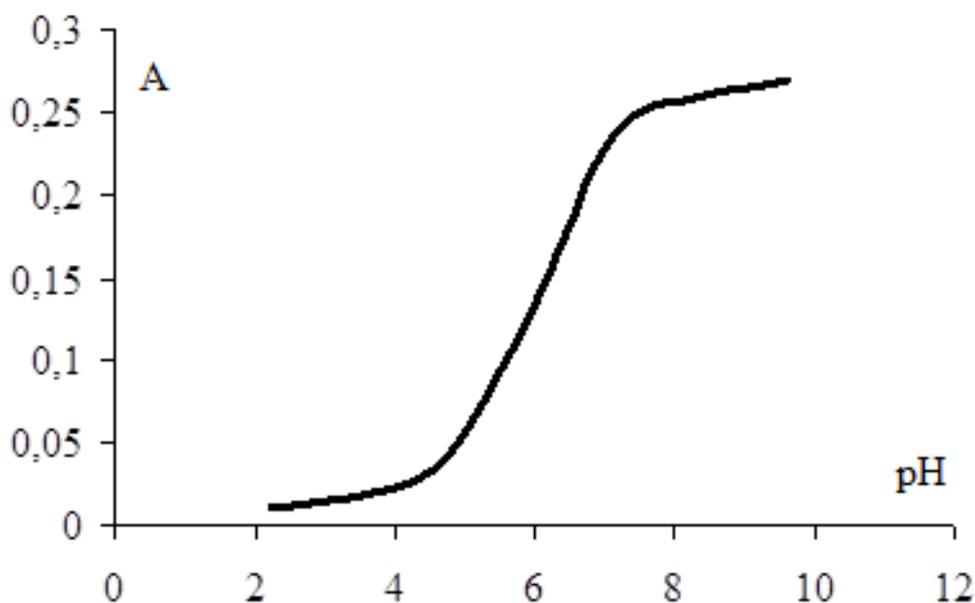


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора от рН среды

Fig. 1. The dependence of the optical density of the solution on the pH of the medium

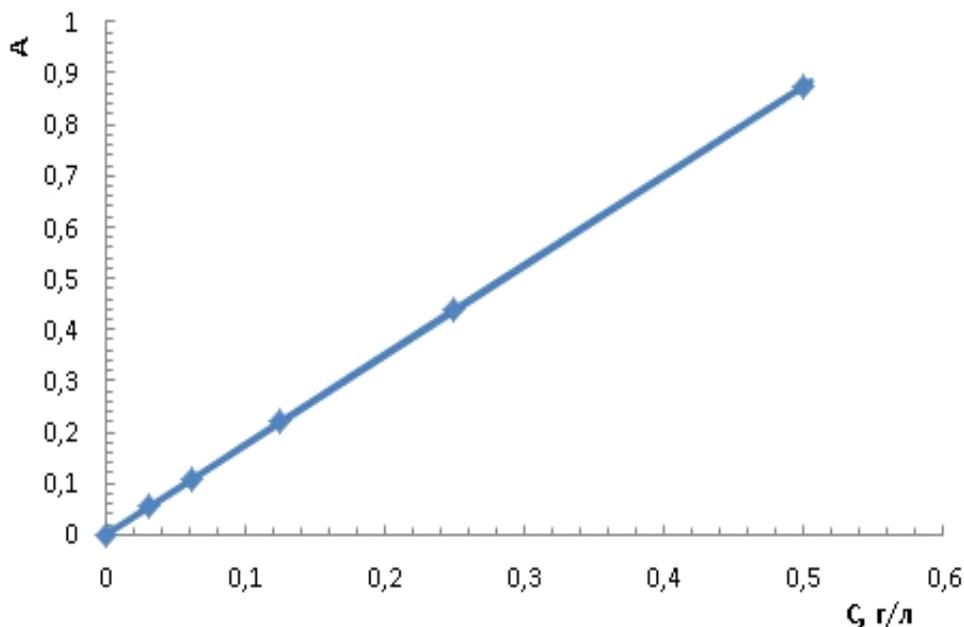


Рис. 2. График зависимости оптической плотности от концентрации аскорбиновой кислоты при $\lambda = 600$ нм

Fig. 2. Graph of the dependence of optical density on the concentration of ascorbic acid at $\lambda = 600$ nm

Таблица 2. Результаты определения аскорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом

Table 2. The results of the determination of ascorbic acid by the spectrophotometric method

Объект	Найдено, мг	Среднее значение точности	Достоверность и воспроизводимость	Относительная ошибка определения, %
«Асвитол»	200,01 199,93 199,97 200,02 199,95 199,98	0,0263	$0,068 \pm 0,005$	0,16

Как следует из данных таблицы 2, в данном анализируемом препарате возможно определение аскорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом с достаточной точностью.

Отклонение в содержании действующего вещества вполне допустимо и со-

ставляет 0,16%. Предельно обнаруживаемая концентрация 0,52 мг/л. Эта величина свидетельствует о достаточной чувствительности реакции.

Определение подлинности и количественного определения в лекарственном препарате проводят в соответствии

с методикой хроматографического определения. Анализ начинается с приготовления растворов элюента, испытуемых проб стандартного образца и исследуемого, подготовки хроматографа к работе.

Для определения подлинности проверяют соответствие времени удерживания основного пика на хроматограмме испытуемого раствора времени удерживания пика на хроматограмме раствора стандартного образца.

По хроматограммам раствора стандартного образца проводят калибровку по определяемым компонентам и, используя заданные в расчетном методе параметры для интегрирования, рассчитывают содержание анализируемого компонента.

Хроматографическое определение аскорбиновой кислоты в препарате «Асвитол» начинали с проведения проверки пригодности хроматографической системы.

На рисунке 3 приведен тест пригодности хроматографической системы.

Видно, что исследуемая хроматографическая система пригодна для проведения анализов, т.к. на хроматограмме раствора стандартного образца:

– относительное стандартное отклонение площади пика аскорбиновой кислоты, рассчитанное по шести последовательным хроматограммам, не превышает 2,0% и составляет 0,85%;

– фактор асимметрии пика аскорбиновой кислоты не более 2,0%;

– соотношение сигнал: шум более 20:1;

– эффективность колонки, рассчитанная по основному пику, более 2000 теоретических тарелок и составляет 3000 теоретических тарелок.

В ходе работы была исследована серия препарата «Асвитол» 200 мг по показателю «подлинность», количественное определение. Определения проводили по трем инъекциям, с определенной навеской препарата. На рисунках 4, 5 представлены рабочие хроматограммы, полученные на хроматографе Agilent 1260 Infinity с использованием виал типа P1-F-1 в диапазоне длин MWD1A.

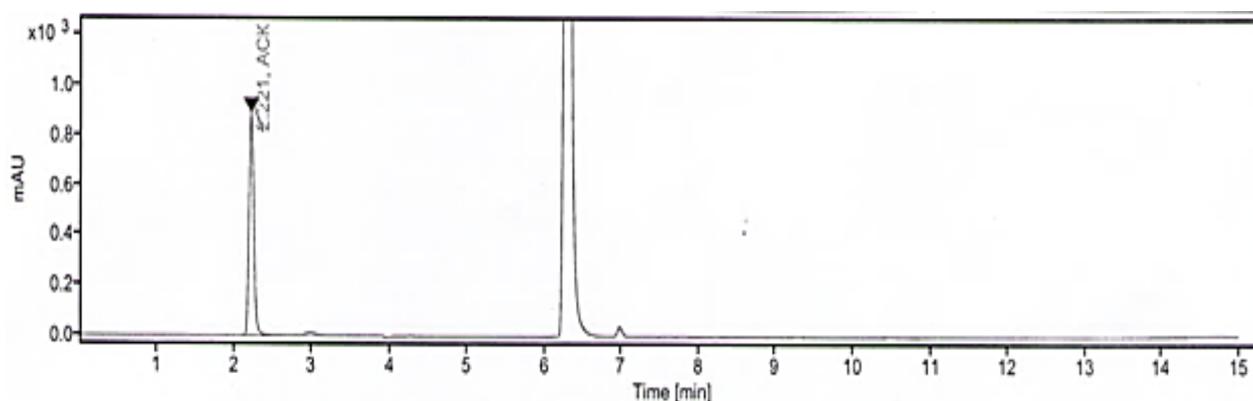


Рис. 3. Тест пригодности хроматографической системы

Fig. 3. Chromatographic System Suitability Test

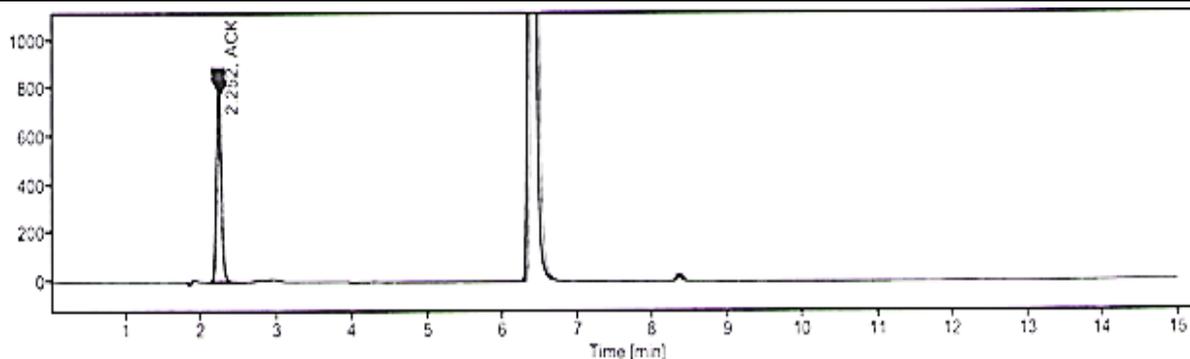


Рис. 4. Хроматограммы, полученные при сигнале прибора 243.4

Fig. 4. Chromatograms obtained at the signal of the device 243.4

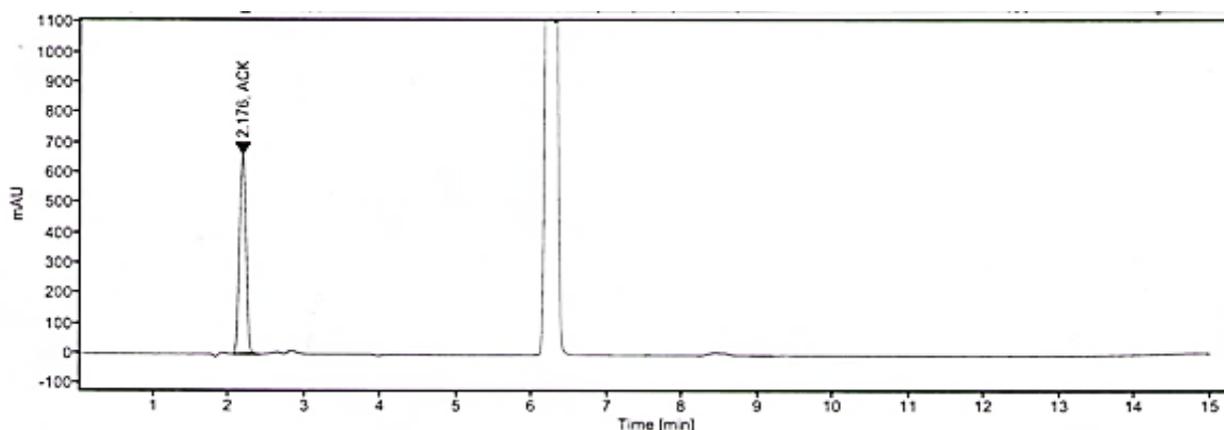


Рис. 5. Хроматограммы, полученные при сигнале прибора 273.4

Fig. 5. Chromatograms obtained at the signal of the device 273.4

Полученные результаты позволяют утверждать, что в состав исследуемого образца входит собственно аскорбиновая кислота.

Время удерживания основного пика на хроматограмме испытуемого рас-

твора соответствует времени удерживания на хроматограмме раствора стандартного образца.

В таблице 3 приведены результаты обработки полученных экспериментальных данных.

Таблица 3. Результаты хроматографического анализа

Table 3. Results of chromatographic analysis

Объект	Найдено, мг	Среднее значение точности	Достоверность и воспроизводимость	Относительная ошибка определения, %
«Асвитол», 200 мг	199,96 199,99 200,01 199,98 199,99 200,02	0,0233	0,077 ± 0,006	0,11

Количественное определение аскорбиновой кислоты в пересчете на среднюю массу 1 таблетки «Асвитол» составляет для дозировки 200 мг от 199,96 до 200,02 мг, что входит в допустимые пределы.

На хроматограмме испытуемого раствора основной пик выходит в одно время с основным пиком на хроматограмме стандартного образца, что свидетельствует о выдерживании испытания по показателю «подлинность».

Выводы

Для контроля качества лекарственного средства предложено использовать инструментальные методы анализа, которые обладают неоспоримыми преимуществами, такими как низкие значения предела обнаружения и предела количественного определения, специфичность.

Спектрофотометрический метод анализа – применяемый чаще других и наиболее совершенный среди методов молекулярного анализа.

Точность метода не очень велика, т. к. используемые в оборудовании фильтры имеют недостаточно узкую полосу пропускания. Результаты, полученные с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии, имеют значения с меньшим разбросом.

Используемое современное оборудование (и спектрофотометр, и хроматограф) позволяет получать результаты определения содержания аскорбиновой кислоты в режиме реального времени. Оба метода анализа подразумевают перевод исследуемого препарата в раствор, с последующим определением действующего вещества и возможностью автоматической фиксации конечного результата.

Для получения конечных результатов в одном и другом случаях необходимо построение калибровочной зависимости с использованием стандартного раствора.

Для определения содержания аскорбиновой кислоты в препарате «Асвитол», содержащем основной компонент в количестве, намного превышающем массу вспомогательных компонентов, наряду с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии также применим и спектрофотометрический метод анализа. Последний, в силу использования менее дорогостоящего оборудования, наиболее приемлем для определения аскорбиновой кислоты в препарате «Асвитол» не только в фармакопейном анализе, но и во внутриаптечном контроле.

Список литературы

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 2014. 1216 с.
2. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С: Химия и биохимия. М.: Мир, 1999. 176 с.

3. Мурашев С. В. Изменение содержания аскорбиновой кислоты при хранении и переработке // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. 2015. № 41. С. 64–68
4. Горбачев В. В., Горбачева В. Н. Витамины. Макро- и микроэлементы: справочник. М.: Медицинская книга, 2011. 428 с.
5. Алексенцев В. Г. Витамины и человек. М.: Дрофа, 2006. 453 с.
6. Куриленко О. Д. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 967 с.
7. Харкевич Д. А. Фармакология. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 908 с.
8. Сологуб Т. В., Цветков В. В., Голобоков Г. С. Возможность комплексной терапии гриппа и ОРВИ с включением комбинированных препаратов // Медицинский совет. 2015. № 16. С. 102–107.
9. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970. 344 с.
10. Берштейн Н. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. М.: Химия, 1986. 200 с.
11. Гавриленко Н. А., Суханов А. В., Мохова О. В. Окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства 2,6-дихлорфенолиндофенола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 1. С. 20–24.
12. Дмитриенко С. Г., Гончарова Л. В., Рунов В. К. Сорбционно-фотометрическое определение аскорбиновой кислоты с помощью гетерополикислот, иммобилизованных на пенополиуретане // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 9. С. 914–918.
13. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1968. 280 с.
14. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. 704 с.
15. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера, 2009. 458 с.
16. Кац Э. Количественный анализ хроматографическими методами. М.: Химия, 1990. 223 с.
17. Li X., Franke A.A. Fast HPLC-ESD analysis of ascorbic acid, dehydroascorbic acid and acid // Journal Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical Life and Sci. 2009. Vol. 877(10). P. 853–856
18. Бурых Г. В., Шевцова С. В. Атомно-адсорбционное определение ионов натрия и калия // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2012. № 2. С. 158–163

19. Бурых Г. В., Шевцова С. В. Определение элементов методом пламенной атомной абсорбции при относительно низких пределах обнаружения // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды XI Международной конференции / Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2014. С. 353–357.

20. Бурых Г. В., Шевцова С. В. Особенности определения некоторых токсичных элементов методом пламенной атомной абсорбции // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2014. № 1. С. 78–81.

21. Сычев К. С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Техносфера, 2010. 272 с.

22. Лесс В. Р. Практическое руководство для лабораторий. Специальные методы. СПб.: Профессия, 2011. 472 с.

References

1. Mashkovskii M. D. *Meditsina [Medicines]*. Moscow, Medicine Publ., 2014. 1216 p.
2. Davis M., Austin J., Partridge D. *Vitamin S: Khimiya i biokhimiya [Vitamin C: Chemistry and Biochemistry]*. Moscow, Mir Publ., 1999. 176 p.
3. Murashev S. V. *Izmenenie sodержaniya askorbinovoi kisloty pri khranении i pererabotke [Change in the content of ascorbic acid during storage and processing]*. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of the St. Petersburg State Agrarian University*, 2015, no. 41, pp. 64–68.
4. Gorbachev V. V., Gorbacheva V. N. *Vitaminy. Makro i mikroelementy [Vitamins. Macro- and microelements]*. Moscow, Meditsinskaya kniga Publ., 2011. 428 p.
5. Aleksentsev V. G. *Vitaminy i chelovek [Vitamins and man]*. Moscow, Drofa Publ., 2006. 453 p.
6. Kurylenko O. D. *Kratkii spravochnik po khimii [Brief reference book on chemistry]*. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1974. 967 p.
7. Kharkevich D. A. *Farmakologiya [Pharmacology]*. Moscow, GEOTAR-Media Publ., 2010. 908 p.
8. Sologub T. V., Tsvetkov V. V., Golobokov G. S. *Vozmozhnost' kompleksnoi terapii grippa i ORVI s vklyucheniem kombinirovannykh preparatov [The possibility of complex therapy of influenza and SARS with the inclusion of combined drugs]*. *Meditsinskii sovet = Medical Council*, 2015, no. 16, pp. 102–107.
9. Korenman I. M. *Fotometricheskii analiz. Metody opredeleniya organicheskikh soedinenii [Photometric analysis. Methods for the determination of organic compounds]*. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 344 p.

10. Bershtein N. Ya. Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoi khimii [Spectrophotometric analysis in organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 200 p.

11. Gavrilenko N. A., Sukhanov A. V., Mokhova O. V. Okislitel'no-voosstanovitel'nye i kislotno-osnovnye svoistva 2,6-dikhlorfenolindofenola, immobilizovannogo v polime-takrilatnuyu matritsu [Redox and acid-base properties of 2,6-dichlorophenolindophenol immobilized in a polymethacrylate matrix]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 2010, no. 1, vol. 65, pp. 20–24.

12. Dmitrienko S. G., Goncharova L. V., Runov V. K. Sorbtsionno-fotometricheskoe opredelenie askorbinovoi kisloty s pomoshch'yu geteropolikislot, immobilizovannykh na penopoliiuretane [Sorption-photometric determination of ascorbic acid using heteropolyacids immobilized on polyurethane foam]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1998, no. 9, vol. 53, pp. 914–918.

13. Aivazov B. V. Prakticheskoe rukovodstvo po khromatografii [A practical guide to chromatography]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1968. 280 p.

14. Sadek P. Rastvoriteli dlya VEZhKh [Solvents for HPLC]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy, 2006. 704 p.

15. Böcker Y. Khromatografiya. Instrumental'naya analitika: metody khromatografii i kapillyarnogo elektroforeza [Chromatography. Instrumental analytics: methods of chromatography and capillary electrophoresis]. Moscow, Technosfera Publ., 2009. 458 p.

16. Katz E. Kolichestvennyi analiz khromatograficheskimi metodami [Quantitative analysis by chromatographic methods]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 223 p.

17. Li X., Franke A. A. Fast HPLC-ESD analysis of ascorbic acid, dehydroascorbic acid and acid. *Journal Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical Life and Science*, 2009, vol. 877(10), pp.853–856.

18. Buryih G. V., Shevtsova S. V. Atomno-adsorbtsionnoe opredelenie ionov natriya i kaliya [Atomic adsorption determination of sodium and potassium ions]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2012, no. 2, pp. 158–163.

19. Buryih G. V., Shevtsova S. V. [Determination of elements by flame atomic absorption at relatively low detection limits]. *Perspektivnye tekhnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov. Trudy XI Mezhdunarodnoi konferentsii* [Perspective technologies, equipment and analytical systems for materials science and nanomaterials. Proceedings of the XI international conference]. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2014, pp. 353–357. (In Russ.)

20. Buryih G. V., Shevtsova S. V. Osobennosti opredeleniya nekotorykh toksichnykh elementov metodom plamennoi atomnoi absorptsii [Features of the determination of some toxic

elements by the method of flame atomic absorption]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2014, no. 1, pp. 78–81.

21. Sychev K. S. *Prakticheskoe rukovodstvo po zhidkostnoi khromatografii* [A practical guide to liquid chromatography]. Moscow, Technosfera Publ., 2010. 272 p.

22. Less W. R. *Prakticheskoe rukovodstvo dlya laboratorii. Spetsial'nye metody* [A practical guide for laboratories. Special methods]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2011. 472 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Бурых Галина Викторовна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: bgalav@mail.ru

Galina V. Buryih, Cand. of Sci. (Chemical), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: bgalav@mail.ru

Гусельникова Татьяна Викторовна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: nakylika@gmail.com

Tatiana V. Guselnikova, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: nakylika@gmail.com

Дурнев Денис Алексеевич, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: denisdurnev@mail.ru

Denis A. Durnev, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: denis dur-nev@mail.ru

Косьяшников Юлиа Александровна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kosyashnikova93@bk.ru

Yulia A. Kosyashnikova, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kosyashnikova93@bk.ru

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии» принимаются актуальные материалы, содержащие новые результаты научных и практических исследований, соответствующие профилю журнала, не опубликованные ранее и не переданные в редакции других журналов.

2. Авторы статей должны представить в редакцию журнала:

- статью, оформленную в соответствии с правилами оформления статей, представляемых для публикации в журнале;

- разрешение на опубликование в открытой печати статьи от учреждения, в котором выполнена работа.

- сведения об авторах (фамилия, имя отчество, место работы, должность, ученая степень, звание, почтовый адрес, телефон, e-mail);

- лицензионный договор.

3. Бумажный вариант статьи подписывается всеми авторами.

4. Редакция не принимает к рассмотрению рукописи, оформленные не по правилам.

5. **Публикация бесплатная.**

6. Основной текст рукописи статьи (кроме аннотации и ключевых слов) набирают в текстовом редакторе MSWORD шрифтом «TimesNewRoman» размером 14 пт с одинарным интервалом, выравнивание по ширине. Поля с левой стороны листа, сверху и снизу – 2,5 см, с правой стороны – 2 см. Абзацный отступ – 1,5 см.

7. Схема построения публикации: УДК (индекс по универсальной десятичной классификации), фамилия и инициалы автора(ов), места работы (полностью), почтового адреса места работы, электронного адреса (телефона), название (полужирный), аннотация и ключевые слова, текст с рисунками и таблицами, список литературы. Авторы, название, аннотация и ключевые слова, названия рисунков и таблиц, список литературы приводятся на русском и английском языках.

Перед основным текстом печатается аннотация (200–250 слов), отражающая краткое содержание статьи. Аннотация должна быть рубрицирована (цель, методы, результаты, заключение). Текст статьи должен иметь следующую структуру: введение, материалы и методы, результаты и их обсуждение, выводы (рекомендации). Например:

УДК 004.9:519.8

**Построение модели прогнозирования обеспеченности кадрами
градообразующего предприятия**

А. Л. Иванов¹ ✉

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

✉ e-mail: ivanov@gmail.com

Резюме

Цель. В статье рассматривается агентная модель прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия, основанная на структуризации поведения агента и определения влияния его внутреннего представления об окружающем мире на его деятельность. ...

Ключевые слова: агентное моделирование; градообразующее предприятие; событие.

В конце статьи приводятся сведения об авторе(ах) на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество полностью, ученое звание, ученая степень, должность, организация, город, страна, e-mail.

8. При формировании текста не допускается применение стилей, а также внесение изменения в шаблон или создание собственного шаблона. Слова внутри абзаца следует разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов; не допускаются разрядки слов.

12. **Список литературы к статье обязателен** и должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы (не менее 20). Пристатейные библиографические списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на работы, находящиеся в печати, не допускаются. При ссылке на литературный источник в тексте приводится порядковый номер работы в квадратных скобках.

13. В материале для публикации следует использовать только общепринятые сокращения.

Все материалы направлять по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. ЮЗГУ, редакционно-издательский отдел. Тел.(4712) 22-25-26, тел/факс (4712) 50-48-00.

E-mail: rio_kursk@mail.ru

Изменения и дополнения к правилам оформления статей и информацию об опубликованных номерах можно посмотреть на официальном сайте журнала: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechniq/>.