

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Известия
Юго-Западного
государственного
университета
Серия: Техника и технологии

Научный журнал

Том 11 № 4 / 2021

Proceedings

of the Southwest
State University
Series: Engineering
and Technologies

Scientific Journal

Vol. 11 № 4 / 2021



**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:

Физика: 01.04.07; 01.04.15.

Металлургия и материаловедение: 05.16.01; 05.16.06.

Химические науки: 02.00.02; 02.00.03.

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)

Бертрам Торстен, д-р техн. наук, профессор, Институт теории управления и системного проектирования Технического университета (г. Дортмунд, Германия)

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

Гвоздев Александр Евгеньевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. 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)

Димитров Любомир Ванков, д-р техн. наук, профессор, Технический университет Софии (г. София, Болгария)

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)

Ивахненко Александр Геннадьевич, д-р техн. наук, профессор, Юго-Западный государственный университет (г. Курск, 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)

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

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

Локтионова Оксана Геннадьевна, д-р техн. наук, профессор, Юго-Западный государственный университет (г. Курск, Россия)

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

Пановко Григорий Яковлевич, д-р техн. наук, профессор, Институт машиноведения РАН (г. Москва, Россия)

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

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

© Юго-Западный государственный университет, 2021



Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 License

Типография:

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

Подписка и распространение:

журнал распространяется
по подписке.

Подписной индекс журнала 44291
в объединенном каталоге
«Пресса России».

Периодичность: четыре раза в год

Свободная цена.

Оригинал-макет подготовлен О.В. Кофановой

Подписано в печать 17.12.2021.

Дата выхода в свет 22.12.2021. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 20,5.

Тираж 1000 экз. Заказ 66.

16+



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

Peer-reviewed scientific journal

Published since 2011

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

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

All papers are published free of charge.

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

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

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

Physics: 01.04.07; 01.04.15.

Metallurgy and Materials Sciences: 05.16.01; 05.16.06.

Chemical Sciences: 02.00.02; 02.00.03.

EDITOR-IN-CHIEF

Sergei G. Emelianov, Doctor of Engineering Sciences, 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 Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia)

EDITORIAL BOARD

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

Sergei G. Buga, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Federal State Budgetary Scientific Institution Institute of Technology Superhard and New Carbon Materials (Moscow, Russia);

Torsten Bertram, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Institute of Control Theory and System Design, Technical University of Dortmund (Dortmund, Germany);

Igor' M. Golev, Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy named afret Professor N. E. Zhukovsky and Gagarin» (Voronezh, Russia);

Aleksandr E. Gvozdev, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula, Russia);

Lyubomir V. Dimitrov, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Technical University of Sofia (Sofia, Bulgaria);

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

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

Nikolai M. Ignatenko, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

Alexander G. Ivakhnenko, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

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

Nikolai A. Khokhlov, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

Aleksandr P. Kuz'menko, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

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

Oksana G. Loktionova, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

Yurii A. Mirgorod, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

Grigorii Ya. Panovko, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 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)

Web-site: <https://swsu.ru/izvestiya/seriestechnig/>

Printing office:

Printing Center

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

Subscription and distribution:

the journal is distributed by subscription.

Subscription index 44291

in the General Catalogue "Pressa Rossii"

Frequency: four times a year

Free-of-control price.

Original lay-out design: O. Kofanova

16+

© Southwest State University, 2021



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

Sent to the printing 17.12.2021.
Release date 22.12.2021. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 20,5.
Circulation 1000 copies. Order 66.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	8
Оригинальные статьи	
Исследование процесса прессования и спекания шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3, полученной электроэрозионным диспергированием.....	8
<i>Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Королев М. С.</i>	
Поверхностное модифицирование деталей топливной аппаратуры дизелей из стали ХВГ путём насыщения азотом и углеродом для повышения твёрдости и износостойкости	22
<i>Грашков С. А., Колмыков В. И.</i>	
Шихта, полученная электродиспергированием отходов сплава Х20Н80 в воде.....	38
<i>Кругляков О. В., Агеева Е. В., Бобков Е. А.</i>	
Разработка и исследование высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава Р6М5	53
<i>Пикалов С. В., Агеев Е. В., Агеева А. Е.</i>	
Исследование проливаемости литейной формы при проектировании литниковой системы отливки корпуса	68
<i>Зубкова О. С., Яцун Е. И., Болотов С. С., Зубков Д. А.</i>	
ФИЗИКА.....	78
Оригинальные статьи	
Исследования физико-химических свойств аблированных наночастиц диоксида церия при фотокаталитическом процессе	78
<i>Мамонтов В. А., Рыженкова А. Ю., Пугачевский М. А., Ниязи Ф. Ф.</i>	
Физические закономерности деформирования и разрушения двухслойного композиционного соединения полимер – нанокристаллическая металлическая пленка в условиях локального нагружения пирамидкой Виккерса	95
<i>Ушаков И. В., Ошоров А. Д.</i>	
Характеризация и фотокаталитические свойства синтезированных при низких температурах наночастиц диоксида титана	108
<i>Егельский И. В., Пугачевский М. А., Мамонтов В. А., Миргород Ю. А.</i>	
Механизмы генерации волн Лэмба доменной границей в пластине слабого ферромагнетика	123
<i>Жуков Е. А., Адамова М. Е., Жукова В. И., Кузьменко А. П.</i>	
Динамика магнитных жидкостей, подвергающихся колебательному сдвигу.....	137
<i>Шельдешова Е. В., Чураев А. А., Ряполов П. А., Шабанова И. А.</i>	
Экспериментальная проверка аддитивной модели упругости магнитных жидкостей.....	149
<i>Рослякова Л. И., Карпова Г. В., Юшин В. В.</i>	
ХИМИЯ.....	164
Оригинальные статьи	
Изучение кинетики реакции нуклеофильного замещения 7-амино-3-трет-бутил-4-оксо-8-циано-6Н-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина хлористым бензилом	164
<i>Андреева В. Е., Бурькина О. В.</i>	
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ.....	176

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE	8
Original articles	
The Process of Pressing and Sintering a Charge of the SSu-3 Lead-Antimony Alloy Obtained by Electroerosive Dispersion	8
<i>Ageeva E. V., Loktionova O. G., Korolev M. S.</i>	
Surface Modification of Diesel Fuel Equipment Parts Made of KhVG Steel by Saturation with Nitrogen and Carbon to Increase Hardness and Wear Resistance.....	22
<i>Grashkov S. A., Kolmykov V. I.</i>	
Charge Obtained by Electrodispersing Waste of Alloy H20H80 in Water.....	38
<i>Kruglyakov O. V., Ageeva E. V., Bobkov E. A.</i>	
Development and Research of High-Strength High-Speed Steels Based on Electroerosion Dispersed Alloy Particles R6M5.....	53
<i>Pikalov S. V., Ageev E. V., Ageeva A. E.</i>	
Investigation of the Spillability of the Casting Mold in the Design of the Gating System of the Body Casting.....	68
<i>Zubkova O. S., Yatsun E. I., Bolotov S. S., Zubkov D. A.</i>	
PHYSICS	78
Original articles	
Research of the Physical and Chemical Properties of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in the Photocatalytic Process.....	78
<i>Mamontov V. A., Ryzhenkova A. Yu., Pugachevskii M. A., <u>Niyzi F. F.</u></i>	
Physical Patterns of Deformation and Destruction of a Two-Layer Composite Compound Polymer - Nanocrystalline Metal Film under Local Loading by the Vickers Pyramid.....	95
<i>Ushakov I. V., Oshorov A. D.</i>	
Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles at Low Synthesis Temperatures.....	108
<i>Egelskii L. V., Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Mirgorod Yu. A.</i>	
Mechanisms of Lamb Wave Generation by Domain Wall in a Plate of Weak Ferromagnetic.....	123
<i>Zhukov E. A., Adamova M. E., Zhukova V. I., Kuz'menko A. P.</i>	
Dynamics of Magnetic Fluids Undergoing Oscillatory Shear	137
<i>Shel'deshova E. V., Churaev A. A., Ryapolov P. A., Shabanova I. A.</i>	
Experimental Verification of Additive Elasticity Model of Magnetic Fluids	149
<i>Roslyakova L. I., Karpova G. V., Yushin V. V.</i>	
CHEMISTRY	164
Original articles	
Study of the Kinetics of the Nucleophilic Substitution Reaction of 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6h-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine with Benzyl Chloride.....	164
<i>Andreeva V. E., Burykina O. V.</i>	
INFORMATION FOR AUTHORS	176

Исследование процесса прессования и спекания шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3, полученной электроэрозионным диспергированием

Е. В. Агеева¹ ✉, О. Г. Локтионова¹, М. С. Королев¹

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

✉ e-mail: ageeva_ev@yandex.ru

Резюме

Целью настоящего исследования является изготовление из полученной методом электроэрозионного диспергирования шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССу3, заготовок, при определенных параметрах прессования и спекания, определение влияния давления на плотность конечных заготовок, а также нахождение зависимостей по усадке за время операции спекания.

Методы. Для выполнения данного исследования потребовалась шихта свинцово-сурьмянистого сплава ССу3, полученная методом электроэрозионного диспергирования. Процесс прессования производился в специально разработанной для этого исследования пресс-форме на гидравлическом напольном прессе NORDBERG N3612 в двух режимах под нагрузкой 2,5 и 5 т соответственно, время выдержки под давлением в обоих случаях составило 10 минут. Спекание производилось в графитовом тигле, который был помещен в печь для нагрева литейных форм ЭКПС–10, где в течение 120 минут выдерживается постоянная температура 296 градусов.

Результаты. Экспериментальным путем получено, что при увеличении усилия в два раза плотность заготовки увеличивается на 2%, что обусловлено более тесным взаимодействием между частицами металла. Отмечено, что для создания изделий, обладающих большей пористостью, необходимо снижение давления при прессовании, а для создания изделий, обладающих большей твердостью, необходимо большее давление. Различие в цвете заготовок обусловлено степенью окисления шихты кислородом во время остывания брикетов после прессования, происходит изменение соединений элементов сплава в процессе окисления его кислородом, образуются оксиды и пероксиды свинца, которые, в свою очередь, влияют на химические свойства сплава. Серый цвет – низкое содержание оксидов кислорода, а коричневый, вплоть до оранжевого, характеризуется высоким содержанием пероксидов свинца.

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

Ключевые слова: сплав; свинцово-сурьмянистый сплав; электроэрозионное диспергирование; прессование; спекание.

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

Для цитирования: Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Королев М. С. Исследование процесса прессования и спекания шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3, полученной электроэрозионным диспергированием // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 8–21. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-8-21>

Поступила в редакцию 15.10.2021

Подписана в печать 16.11.2021

Опубликована 17.12.2021

The Process of Pressing and Sintering a Charge of the SSu-3 Lead-Antimony Alloy Obtained by Electroerosive Dispersion

Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Oksana G. Loktionova¹, Mikhail S. Korolev¹

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

✉ e-mail: ageeva_ev@yandex.ru

Abstract

The purpose of this study is to manufacture blanks from the charge obtained by the method of electroerosion dispersion, lead-antimony alloy - SSu3, under certain pressing and sintering parameters, to determine the effect of pressure on the density of the final blanks, as well as to find shrinkage dependencies during the sintering operation.

Methods. To perform this study, a charge of lead-antimony alloy - SSu3, obtained by the method of electroerosive dispersion, was required. The pressing process was carried out in a mold specially designed for this study on a NORDBERG N3612 hydraulic floor press in two modes under load - 2.5 and 5 t. respectively, the holding time under pressure in both cases was 10 minutes. Sintering was carried out in a graphite crucible, which was placed in an oven for heating the molds EKPS - 10, where a constant temperature of 296 degrees is maintained for 120 minutes.

Results. Experimentally, it was found that when the force is doubled, the density of the workpiece increases by 2%, which is due to a closer interaction between metal particles. It is noted that in order to create products with greater porosity, it is necessary to reduce the pressure during pressing, and to create products with greater hardness, more pressure is needed. The difference in the color of the workpieces is due to the degree of oxidation of the charge with oxygen during the cooling of the briquettes after pressing, the compounds of the alloy elements change during its oxidation with oxygen, oxides and lead peroxides are formed, which in turn affect the chemical properties of the alloy. Gray color has a low content of oxygen oxides, and brown, up to orange, is characterized by a high content of lead peroxides.

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

Keywords: alloy; lead-antimony alloy; electroerosive dispersion; pressing; sintering.

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

For citation: Ageeva E. V., Loktionova O. G., Korolev M. S. The Process of Pressing and Sintering a Charge of the SSu-3 Lead-Antimony Alloy Obtained by Electroerosive Dispersion. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(4): 8–21. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-8-21>

Received 15.10.2021

Accepted 16.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Одним из важнейших направлений научно-технического прогресса второй половины XX в. является порошковая металлургия. Данная область как самостоятельная наука развивается на базе фундаментальных наук: математики, физики, химии, материаловедения, используя основные положения этих дисциплин для создания теоретических основ процессов порошковой технологии – получение порошков и их дополнительная обработка, формование заготовок и их спекание.

Метод порошковой металлургии позволяет изготавливать многие типы изделий из обычных материалов и с обычным уровнем свойств, но с лучшими технико-экономическими показателями производства по сравнению с традиционной технологией. Расчеты показывают, что при изготовлении 1000 т порошковых изделий взамен получаемых из литых металлов высвобождается по 2000–3000 т проката за счет сокращения потерь материалов до 5–7% (при металлообработке литья и даже проката в стружку теряется до 60–70%, а иногда и более) и увеличения коэффициента использования металла в 2–3 раза, высвобождения до 100 металлорежущих станков и 150–200 рабочих, снижения трудоемкости производства (вместо 30–40

производственных операций всего 4–6) и требуемого уровня квалификации рабочих при увеличении производительности их труда в 2–2,5 раза; существенно (до 50–90%) уменьшаются энергозатраты на выпуск единицы продукции.

В социальном аспекте порошковая металлургия способствует снижению загрязнения окружающей среды газами, вредными выбросами и шлаками, т. е. обеспечивает большую экологическую чистоту производства [1–3].

Метод электроэрозионного диспергирования позволяет получить шихту в виде порошка из отходов производства.

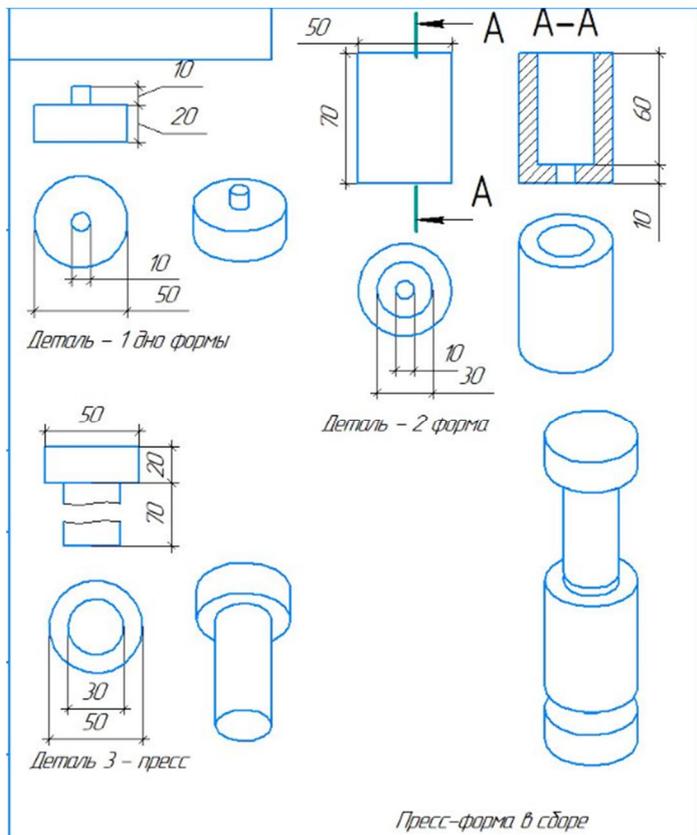
Материалы и методы

После процесса диспергирования в дистиллированной воде свинцово-сурьмянистого сплава SSu3 мы получили шихту, обладающую отличительными от исходного сплава свойствами, для исследования которых необходимо проведение исследований формованного образца. Одним из наиболее эффективных методов формообразования порошковых материалов является метод обработки материала давлением [4–8].

Основными разновидностями процессов обработки материала давлением являются: прокатка, прессование, волочение. Наиболее доступным методом был выбран метод прессования. Была

разработана пресс-форма, изготовленная из материала Сталь 30, отвечающая ряду параметров: диаметр готового изделия 30 мм, сопротивление нагрузкам

пресс-формы свыше 7,5 т. На рисунке 1 представлены чертеж и внешний вид пресс-формы. Процесс прессования брикета представлен на рисунке 2.



а



б

Рис. 1. Пресс-форма для формообразования образца: а – чертеж пресс-формы; б – внешний вид пресс-формы

Fig. 1. Mold for sample shaping: а – drawing of the mold; б – appearance of the mold

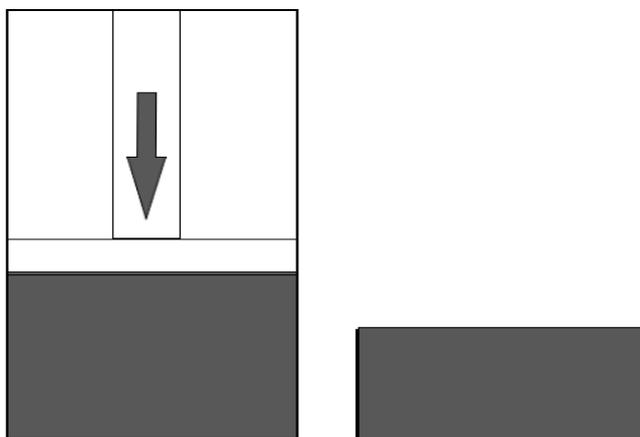


Рис. 2. Процесс прессования брикета

Fig. 2. The process of pressing the briquette

В пресс-форму загружается шихта, полученная электроэрозионным диспергированием сплава $SSu3$ (рис. 3, а) и производится прессование материала в гидравлическом напольном прессе NORDBERG N3612 (рис. 3, б). Во время прессования переменными параметрами являются два критерия: время выдержки и прикладываемое усилие.

Для изготовления заготовок наиболее правильной формы необходимо также пользоваться высокими давлениями прессования, т. к. при этом заготовки имеют достаточно высокую плотность и дают наименьшую усадку при спекании. Прочность брикета – одна из основных характеристик спрессованной заготовки. Если прочность заготовки

мала, то она может разрушиться под воздействием сил упругого последействия и под влиянием даже незначительных механических нагрузок [9–11].

Прочность заготовок должна быть такой, чтобы они, не разрушаясь, выдержали следующие технологические операции: снятие заусенцев, укладку на сушку и спекание.

Прочность брикетов обуславливается взаимным зацеплением частиц порошка. Гораздо меньшую роль играют силы взаимодействия между атомами контактных участков. Прочность заготовок зависит от величины и формы зерна, состояния поверхности, давления прессования.



а



б

Рис. 3. Процесс формообразования шихты в заготовку: а – шихта сплава $SSu-3$; б – процесс прессования на гидравлическом прессе

Fig. 3. The process of forming the charge into the workpiece: а - charge of the $SSu-3$ alloy; б – the process of pressing on a hydraulic press

Однако для уплотнения и упрочнения порошковых изделий после прессования дополнительно производится их

спекание. Под влиянием термической обработки спрессованное изделие стано-

вится более плотным, снижается его пористость, изменяются механические и физико-химические свойства. В общем случае под спеканием понимается происходящий при высоких температурах процесс получения из слабосвязанного пористого зернистого материала плотного и прочного камневидного тела, сопровождающийся, как правило, уменьшением внешних размеров спекающегося тела (усадкой) [12–16].

Спекание производилось на базе НОЦ «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» Юго-Западного государственного университета. Для спекания использовалось следующее оборудование: печь электрокамерная зуботехническая для нагрева литейных форм ЭКПС–10 (рис. 4, а), тигель графитовый диаметром 30 мм (рис. 4, б).



Рис. 4. Оборудование для спекания: а – печь электрокамерная зуботехническая для нагрева литейных форм ЭКПС–10; б – тигель графитовый диаметром 30 мм

Fig. 4. Equipment for sintering: а – electric chamber dental furnace for heating casting molds EKPS-10; б – graphite crucible with a diameter of 30 mm

В графитовый тигель помещается спрессованная заготовка из шихты диспергированного в дистиллированной воде свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ. Тигель помещается в печь, где в течение 120 минут выдерживается постоянная температура 296°С [18–22]. Конечным результатом спекания является получение из конгломерата слабосвязанных силами адгезии и трения соединения плотного малопористого и

прочного камневидного тела, свойства которого обусловлены силами химической связи.

Результаты и их обсуждение

После прессования полученные заготовки имеют диаметр 30 мм и ширину 3,09 мм и 3,04 мм соответственно, по формуле нашли плотность спрессованных заготовок

$$\rho_{\text{пр}} = \frac{m}{h\pi r^2}, \quad (1)$$

где m – масса образца, г; h – высота образца, мм; r – радиус образца, мм.

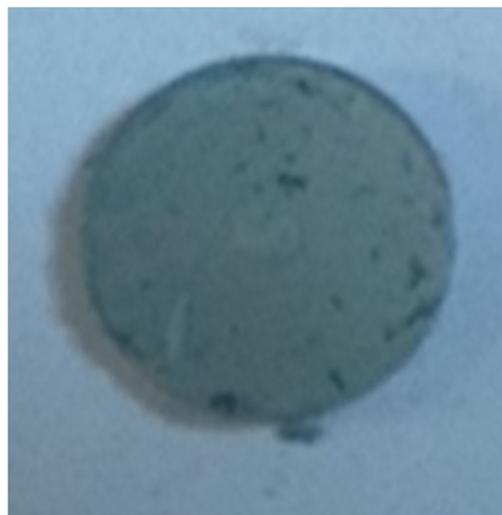
$$\rho_{1\text{пр}} = \frac{m_1}{h\pi r^2} = 0,442, \text{ г/см}^3;$$

$$\rho_{2\text{пр}} = \frac{m_2}{h\pi r^2} = 0,439, \text{ г/см}^3.$$

В данном эксперименте прессование производилось в двух режимах: 2500; 5000 кг для времени выдержки 10 мин. Масса заготовок равняется 10 г. На образцах 1 и 2 получены две плотно спрессованные заготовки (рис. 5, а, б).



а



б

Рис. 5. Заготовки, полученные методом прессования: а – под давлением 2,5 т; б – под давлением 5 т

Fig. 5. Billets obtained by pressing: а – a pressure of 2.5 tons; б – a pressure of 5 tons

Зависимость приложенного усилия на плотность спрессованной заготовки можно найти по формуле

$$I = 100\% - \frac{\rho_{1\text{пр}}}{\rho_{2\text{пр}}}, \quad (2)$$

отсюда

$$I = 0,98\%.$$

Экспериментальным путем получили следующий результат: при увеличении усилия в два раза плотность заго-

товки увеличивается на 2%, что обусловлено лучшим взаимодействием между частицами металла.

После прессования заготовки спекались.

Первый образец после выдержки остывал в печи, второй был изъят и остывал при комнатной температуре 24°C. Внешний вид заготовок изображен на рисунке 6, а, б.

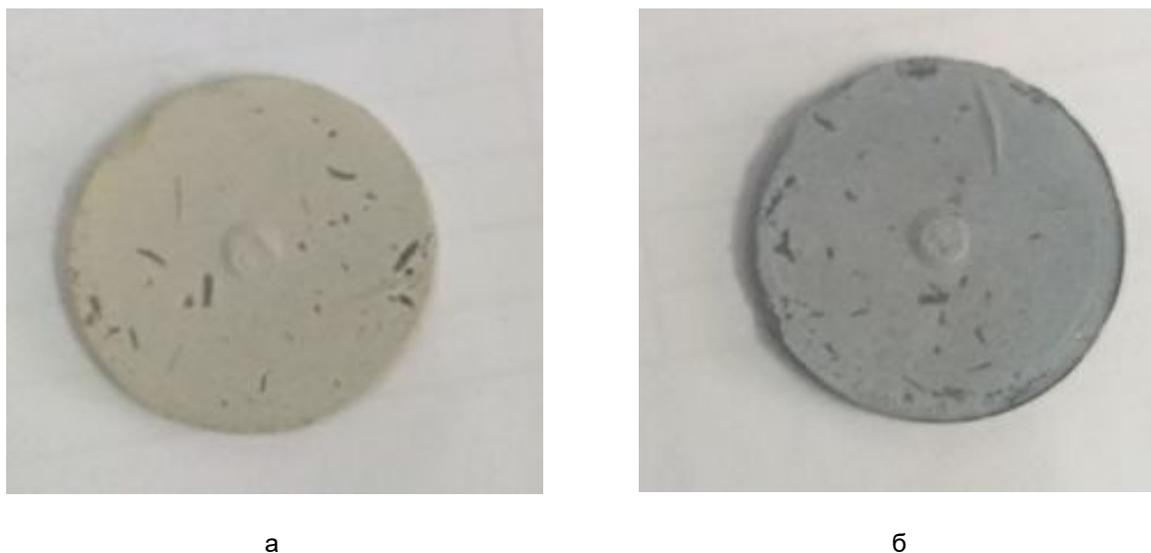


Рис. 6. Внешний вид заготовок: а – спеченный образец под давлением 2,5 т; б – спеченный образец под давлением 5 т

Fig. 6. Appearance of workpieces: a - sintered sample under a pressure of 2.5 tons; б - sintered sample under a pressure of 5 tons

Различие в цвете заготовок обусловлено степенью окисления шихты кислородом, а следовательно, образованием оксидов и пероксидов свинца.

Найдем плотность заготовок после спекания по следующей формуле:

$$\rho_{\text{сп}} = \frac{m}{h\pi r^2}, \quad (3)$$

отсюда

$$\rho_{1\text{сп}} = 4,603, \text{ г/см}^3;$$

$$\rho_{2\text{сп}} = 4,671, \text{ г/см}^3.$$

По следующей формуле получили степень усадки:

$$A = 100\% - \frac{\rho_{1\text{пр}}}{\rho_{1\text{сп}}}, \quad (4)$$

отсюда

$$A_1 = 0,49\%;$$

$$A_2 = 0,34\%.$$

В таблице ниже представлены результаты исследований на прессование и спекание шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3 для двух режимов. Данный порошок был получен методом электроэрозионного диспергирования из свинцовой пластины кислотного аккумулятора курского аккумуляторного завода «Исток+».

Таблица. Результаты исследования

Table. Research results

Номер образца	<i>m</i> , гр	<i>S</i> , мм ²	<i>M</i> , т	<i>t</i> _{пр} , мин	<i>V</i> _{пр} , см ³	$\rho_{\text{пр}}$, г/см ³	<i>T</i> , °С	<i>t</i> _{сп} , мин	<i>V</i> _{сп} , см ³	$\rho_{\text{сп}}$, г/см ³	<i>A</i> , %
1	10	30	2,5	10	2,183	4,5806	296	120	2,1724	4,6032	0,49
2			5,0		2,147	4,6560					

Выводы

Экспериментальным путем получено следующее: при увеличении усилия в два раза плотность заготовки увеличивается на 2%, что обусловлено более тесным взаимодействием между частицами металла. Из результатов исследования становится понятно, что снижение пористости заготовки в процессе формообразования прессованием производится за счет фактора величины прикладываемого усилия при прессовании.

Также из исследования можно сделать вывод об изменении степени усадки спеченных образцов из-за прессования их под разным давлением: чем меньше изначальное давление при прессовании, тем больше усадка при спекании. Соот-

ветственно для создания изделий, обладающих большей пористостью, необходимо снижение давления при прессовании, а для создания изделий, обладающих большей твердостью, необходимо большее давление.

Различие в цвете заготовок обусловлено степенью окисления шихты кислородом во время остывания брикетов после прессования, происходит изменение соединений элементов сплава в процессе окисления его кислородом, образуются оксиды и пероксиды свинца, которые, в свою очередь, влияют на химические свойства сплава: серый цвет означает низкое содержание оксидов кислорода, а коричневый, вплоть до оранжевого, характеризуется высоким содержанием пероксидов свинца.

Список литературы

1. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии: в 2-х т. Т. 1: Производство металлических порошков. М.: МИСИО, 2001. 368 с.
2. Крепышева Э. И. Исследование и принципы работы устройств сохранения энергии на примере свинцово-кислотного аккумулятора и ионистора // Будущее науки – 2019: сборник научных статей 7-й Международной молодежной научной конференции. Курск, 2019. С. 200–203.
3. Пат. 2686667 Рос. Федерация, МПК Н01М 2/16, Н01М 10/06. Препятствующие сульфатированию приклеиваемые плиты для свинцово-кислотных аккумуляторов / Хуускен Р.; заявитель и патентообладатель ОСВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛ КАПИТАЛ, Эл-ЭлСи (US). № 2017101144; заявл. 17.06.2015; опубл. 30.04.2019, Бюл. № 13.
4. Alvear G., Arthur P., Partington P. Feasibility to profitability with copper ISASMELT™ // Proceedings of Copper 2010. Hamburg, Germany, 2010. Vol. 1. P. 21–24.
5. Пат. 179473 Рос. Федерация, МПК Н01М 10/42, Н01М 10/48. Свинцово кислотный аккумулятор с индикатором степени заряженности / Шуткова О. А., Осипов А. Ю.;

Агеева Е. В., Локтионова О. Г., Королев М. С. Исследование процесса прессования и спекания шихты ... 17
заявитель и патентообладатель ООО «Аккумулятор инноваций». № 2017133339; заявл. 25.09.2017; опубл. 16.05.2018, Бюл. № 14.

6. The ISA-YMG Lead smelting process / В. Errington, P. Arthur, J. Wang, Y. Dong // Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing. Kyoto, Japan, 2005. P. 581–599.

7. Агеева Е. В., Королев М. С., Воробьев Ю. С. Исследование элементного состава свинцово-сурьмянистых сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т 10, № 4. С. 8–21

8. Королев М. С., Агеева Е. В. Изучение свойств свинцово-сурьмянистых сплавов // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2020): сборник статей XII Международной научно-технической конференции. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2020. С. 188–194.

9. Yonglang G. In situ electrochemical scan to study the behavior of the asymmetric (single-side) pasted positive plate as used in automotive lead-acid batteries // J. Appl. Electrochem. 2006. Vol. 36, no. 3. P. 363–368.

10. Погосян А. А., Бессер А. Д., Сорокина В. С. Переработка использованных аккумуляторов – основа рециклинга свинца. М.: ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2005. 256 с.

11. Колосовский В. В., Силенко В. Н. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. СПб.: С.-Петербург. гос. аграрный ун-т, 2004. 104 с.

12. Пат. 2634591 Рос. Федерация, МПК H01M 10/12, H01M 4/16. Способ изготовления аккумулятора свинцово-кислотной системы с поверхностными электродами / Шлыков В. А., Емельянов С. Г.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2015152563; заявл. 09.12.2015; опубл. 01.11.2017, Бюл. № 31.

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

14. Исследование пористости сплава ВНЖ, спеченного из электроэрозионных порошков, полученных в воде / Е. В. Агеев, Н. М. Хорьякова, Е. П. Новиков, М. С. Королев // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2021. № 7(254). С. 32–35. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-7-254-32-35>.

15. Получение порошкового материала из свинцово-сурьмянистой пластины кислотного аккумулятора / Е. В. Агеева, М. С. Королев // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 1(34). С. 4–12. <https://doi.org/10.47581/2021/SMТТ/34.1.001>.

16. The phase composition of products from electro-erosive cobaltchrome powders, obtained by additive technologies / E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, M. S. Korolyov // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 299. P. 611–616. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.611>.

17. Investigation of the microstructure and X-ray spectral microanalysis of powder material obtained from waste of the KNT16 brand tungsten-free hard alloy / B. N. Sabel'nikov, A. E. Ageeva, V. O. Podanov, M. S. Korolev // *MATEC Web Conf*. 2020. Vol. 329. P. 02011.

18. Study of the fractional composition of electroerosive powder materials of the tungsten nickel iron alloy obtained in lighting kerosene / E. V. Ageev, N. M. Harkova, S. V. Pikalov, M. S. Korolev, V. O. Podanov // *MATEC Web Conferences*. 2020. Vol. 329. P. 02013. <https://doi.org/10.1051/matecconf/202032902013/>.

19. 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.

20. 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.

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

22. 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. 138a–144.

References

1. Libenson G. A., Lopatin V. Yu., Komarntsky G. V. *Protsessy poroshkovoii metallurgii*. Vol. 1. *Proizvodstvo metallicheskih poroshkov* [Processes of powder metallurgy. Vol. 1. Production of metal powders]. Moscow, MISIO Publ., 2001. 368 p.

2. Krepysheva E. I. [Research and operating principles of energy storage devices on the example of a lead-acid battery and an ionistor]. *Budushchee nauki – 2019. Sbornik nauchnykh statei 7-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii* [Future of Science – 2019. Collection of scientific articles of the 7th International Youth Scientific Conference]. Kursk, 2019, pp. 200–203. (In Russ.)

3. Huusken R. Prepyatstvuyushchie sul'fatirovaniyu prikleivaemye plity dlya svintsovo-kislotnykh akkumulyatorov [Anti-sulfation adhesive plates for lead-acid batteries]. CAPITAL, ELS (US). Patent RF, no. 2686667, 2019.

4. Alvear G., Arthur P., Partington P. Feasibility to Profitability with Copper ISASMELT™. Proceedings of Copper 2010. Hamburg, Germany, 2010, vol. 1, pp. 21–24.

5. Shutkova O. A., Osipov A. Yu. Svintsovo kislotnyi akkumulyator s indikatorom stepeni zaryazhennosti [Lead-acid battery with indicator of the degree of charge]. Patent RF 179473, 2018.

6. Errington B., Arthur P., Wang J., Dong Y. The ISA-YMG Lead Smelting Process. Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing. Kyoto, Japan, 2005, pp. 581–599.

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

8. Korolev M. S., Ageeva E. V. [Study of the properties of lead-antimony alloys]. *Sovremennye avtomobil'nye materialy i tekhnologii (SAMIT – 2020). Sbornik statei XII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Modern automotive materials and technologies (SAMIT - 2020). Collection of articles of the XII International scientific and technical conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 188–194. (In Russ.)

9. Yonglang G. In situ electrochemical scan to study the behavior of the asymmetric (single-side) pasted positive plate as used in automotive lead-acid batteries. *J. Appl. Electrochem*, 2006, vol. 36, no. 3, pp. 363–368.

10. Pogosyan A. A., Besser A. D., Sorokina B. C. Pererabotka ispol'zovannykh akkumulyatorov – osnova retsiklinga svintsa [Recycling of used accumulators - the basis of lead recycling]. Moscow, FGUP TsNIIATOMINFORM, 2005. 256 p.

11. Kolosovskiy V. V., Silenko V. N. Netraditsionnye vozobnovlyаемые istochniki energii [Non-traditional renewable energy sources]. St. Petersburg, St. Petersburg St. Agrarian Univ. Publ., 2004. 104 p.

12. Shlykov V. A., Emelyanov S. G. Sposob izgotovleniya akkumulyatora svintsovo-kislotnoi sistemy s poverkhnostnyimi elektrodami [A method of manufacturing a lead-acid system accumulator with surface electrodes]. Patent RF, no. 2634591, 2017.

13. 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 electroerosive dispersion in kerosene medium]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2016, no. 1 (64), pp. 26–31.

14. Ageev E. V., Khor'yakova N. M., Novikov E. P., Korolev M. S. Issledovanie poristosti splava VNZh, spechennogo iz elektroerozionnykh poroshkov, poluchennykh v vode [Investigation of porosity of VNZh alloy sintered from electroerosive powders obtained in water]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Volgograd State Technical University*, 2021, no. 7 (254), pp. 32–35. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-7-254-32-35>.

15. Ageeva E. V., Korolev M. S. Poluchenie poroshkovogo materiala iz svintsovo-sur'myanistoi plastiny kislotnogo akkumulyatora [Obtaining powder material from a lead-antimony plate of an acid accumulator]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2021, no. 1 (34), pp. 4–12. <https://doi.org/10.47581/2021/SMTT/34.1.001>.

16. Ageev E. V., Altukhov A. Y., Korolyov M. S. [The phase composition of products from electro-erosive cobaltchrome powders, obtained by additive technologies]. *Solid State Phenomena*, 2020, vol. 299, pp. 611–616. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.611>.

17. Sabel'nikov B. N., Ageeva A. E., Podanov V. O., Korolev M. S. Investigation of the microstructure and X-ray spectral microanalysis of powder material obtained from waste of the KNT16 brand tungsten-free hard alloy. *MATEC Web Conf.*, 2020, vol. 329, pp. 02011.

18. Ageev E. V., Harakova N. M., Pikalov S. V., Korolev M. S., Potapov V. O. Study of the fractional composition of electroerosive powder materials of the tungsten nickel iron alloy obtained in lighting kerosene. *MATEC Web Conferences*, 2020, vol. 329, pp. 02013. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202032902013/>.

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

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

21. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeneniya tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodnoho materiala [Evaluation of the effectiveness of the use of hard-alloy electroerosive powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies, 2012, no. 1, pp. 19–22.

22. 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 hard alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2011, no. 5. (38), pt. 1, pp. 138a–144.

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

Локтионова Оксана Геннадьевна, доктор технических наук, профессор, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: log7.9@mail.ru

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

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

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

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-22-37>



Поверхностное модифицирование деталей топливной аппаратуры дизелей из стали ХВГ путём насыщения азотом и углеродом для повышения твёрдости и износостойкости

С. А. Грашков¹ ✉, В. И. Колмыков²

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

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

✉ e-mail: rigii46@mail.ru

Резюме

Цель. Показать, что нитроцементация стали ХВГ в высокоактивной среде значительно увеличивает её твёрдость и износостойкость за счет модифицирования поверхности большим количеством карбонитридов.

Методы. Для исследования в индукционной печи образцы диаметром 50 мм и толщиной 10 мм, количеством 8 штук из стали ХВГ подвергали нитроцементации в высокоактивной азотисто-углеродной среде, что обеспечит насыщение поверхностных слоев стали карбонитридами сплавов железа с марганцем и хромом.

Результаты. Исследование микроструктуры модифицированных образцов из стали ХВГ показало, что при всех режимах нитроцементации в их поверхностных слоях образовалось большое количество новой фазы. Включения новой фазы в структуре нитроцементованных слоев, как показали результаты рентгеноструктурного анализа, представляют собой карбонитриды, изоморфные с цементолом. Размеры этих карбонитридов колеблются в интервале 3...10 мкм, а микротвёрдость – в интервале H_v 9150...10500 МПа. Содержание карбонитридов в модифицированных слоях зависит как от температуры, так и от длительности нитроцементации.

Заключение. Наличие карбонитридных включений в нитроцементованных слоях на поверхности деталей приводит к значительному повышению их твердости и износостойкости. Для практических целей можно рекомендовать содержание карбонитридов в модифицированных слоях на поверхности деталей 50...60%.

Ключевые слова: нитроцементация; азотисто-углеродная паста; карбонитриды; износостойкость.

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

Для цитирования: Грашков С. А., Колмыков В. И. Поверхностное модифицирование деталей топливной аппаратуры дизелей из стали ХВГ путём насыщения азотом и углеродом для повышения твёрдости и износостойкости // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 22–37. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-22-37>

Поступила в редакцию 29.10.2021

Подписана в печать 18.11.2021

Опубликована 17.12.2021

© Грашков С. А., Колмыков В. И., 2021

Surface Modification of Diesel Fuel Equipment Parts Made of KhVG Steel by Saturation with Nitrogen and Carbon to Increase Hardness and Wear Resistance

Sergey A. Grashkov¹ ✉, Valery I. Kolmykov²

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

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

✉ e-mail: rigii46@mail.ru

Abstract

Purpose. Show that nitrocarburizing of KhVG steel in a highly active environment significantly increases its hardness and wear resistance due to surface modification with a large amount of carbonitrides.

Methods. For research in an induction furnace, samples with a diameter of 50 mm, 8 pieces of steel KhVG, were subjected to nitrocarburizing in a highly active nitrogen-carbon medium, which would provide saturation of the surface layers of steel with carbonitrides of iron alloys with manganese and chromium.

Results. Investigation of the microstructure of modified samples from steel KhVG showed that in all modes of nitrocarburizing, a large amount of a new phase was formed in their surface layers. Inclusions of a new phase in the structure of nitrocarburized layers, as shown by the results of X-ray diffraction analysis, are carbonitrides isomorphic with cementite. The sizes of these carbonitrides vary in the range 3... 10 μm, and the microhardness - in the range Hv 9150... 10500 MPa. The content of carbonitrides in the modified layers depends on both the temperature and the duration of nitrocarburizing.

Conclusion. The presence of carbonitride inclusions in nitrocarburized layers on the surface of parts leads to a significant increase in their hardness and wear resistance. For practical purposes, it is possible to recommend the content of carbonitrides in modified layers on the surface of parts of 50 ... 60%.

Keywords: nitrocarburizing, nitrogen-carbon paste, carbonitrides, 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: Grashkov S. A., Kolmykov V. I. Surface Modification of Diesel Fuel Equipment Parts Made of KhVG Steel by Saturation with Nitrogen and Carbon to Increase Hardness and Wear Resistance. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(4): 22–37. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-22-37>

Received 29.10.2021

Accepted 18.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Топливная аппаратура дизельных двигателей (насосы, клапаны, форсунки) обеспечивает подачу топлива в цилиндры двигателя под высоким давлением и в необходимых объёмах и, таким обра-

зом, обеспечивает его работу. Для получения высокого давления топлива зазоры в сопряжениях элементов топливной аппаратуры (плунжерных и клапанных парах и форсунках) должны быть очень малыми для минимизации утечек топлива в этих сопряжениях. Поэтому

детали топливной аппаратуры изготавливают и комплектуют с прецизионной точностью, обеспечивая минимальные зазоры в рабочих сопряжениях. Например, в насосной секции (плунжерной паре) 4УТНМ1111410-01 Ногинского завода топливной аппаратуры зазор между плунжером (поршнем) и втулкой (цилиндром) составляет 0,5...0,6 мкм. Давление топлива, создаваемое такой насосной секцией, превышает 35 МПа.

При увеличении зазора в плунжерной паре, что происходит в результате износа при эксплуатации топливного насоса, снижается давление подачи топлива и производительность насоса. Это вызывает потерю мощности дизеля и перерасход топлива. При зазоре в плунжерной паре 10...15 мкм эксплуатация дизеля становится нерациональной.

В реальных условиях эксплуатации дизельных двигателей прецизионные детали их топливной аппаратуры, а также коленчатые валы этих двигателей [1–5] изнашиваются, главным образом, в результате абразивного действия мелких минеральных (кварцевых, корундовых) частиц, пропускаемых топливными фильтрами из внешней среды. Кроме того, рабочие поверхности плунжеров и втулок подвергаются эрозионному изнашиванию потоками топлива, протекающего по этим поверхностям с большой скоростью и с резким изменением направления потоков. Поэтому к деталям дизельной топливной аппаратуры предъявляются самые высокие требования не только по точности изготовления,

но и по твердости и износостойкости [6–13].

Детали дизельной топливной аппаратуры изготавливаются, по большей части, из высококачественной, высокоуглеродистой легированной стали ХВГ. Детали из этой стали подвергаются закалке с температуры $850 \pm 10^\circ\text{C}$ в масле, обработке холодом при температуре -70°C и отпуску при 160°C . В результате такой обработки твердость деталей из стали ХВГ составляет HRC 60...62. Однако названная традиционная обработка оказывается недостаточно эффективной в условиях абразивного изнашивания, т. к. твердость закаленных деталей заметно меньше твердости абразивных частиц, которые могут попадать в зазоры прецизионных пар вместе с топливом [14–20].

Цель работы – исследовать влияние нитроцементации стали ХВГ в азотистоуглеродной пасте на структуру, твердость и износостойкость модифицированных (нитроцементованных) слоев для обоснования возможности использования такой обработки для повышения стойкости деталей топливной аппаратуры.

Материалы и методы

Повышение твердости стали ХВГ для увеличения ее абразивной износостойкости совершенствованием термической обработки невозможно, т. к. эффективность объемной термообработки этой стали, по-видимому, достигла сво-

его предела. Повышение твердости и абразивной износостойкости деталей топливной аппаратуры может быть достигнуто только модифицированием их поверхностей с образованием слоев, насыщенных твердофазными включениями, твердость которых будет сопоставима с твердостью абразивных частиц.

Нами предлагается подвергать детали из стали ХВГ нитроцементации в высокоактивной азотисто-углеродной среде, что обеспечит насыщение поверхностных слоев стали карбонитридами. Эти карбонитриды, имеющие твердость около 10000 МПа (такую же, как и твердость кварца), обеспечат защиту деталей топливной аппаратуры из модифицированной стали ХВГ от абразивного изнашивания и от эрозии [1; 2]. Для поверхностной модификации деталей топливной аппаратуры необходимо использовать насыщающую среду, обладающую повышенной активностью по азоту и углероду. Карбидо- и нитридообразующие элементы, присутствующие в составе стали ХВГ, будут связывать избыточные углерод и азот, поступающие из насыщающей среды, в частицы твердой фазы. Такая поверхностная обработка должна быть эффективной для повышения долговечности деталей топливной аппаратуры, которые достаточно сложны в изготовлении и имеют высокую стоимость.

Химический состав образцов из стали ХВГ, использованных для исследования следующий, мас. %: С 0,98; Cr 1,17; W 1,54; Mn 1,02; Si 0,28. Содержа-

ние в исследуемой стали 3,73% карбидообразующих (нитридообразующих) элементов достаточно для образования в ней карбонитридов при нитроцементации. Образцы изготавливались в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 10 мм с отверстием в середине для испытательной машины СМЦ-2. Для нитроцементации использовали комбинированную газово-шликерную среду, состоящую из газовой атмосферы в нитроцементующей печи Ц25 и пастообразного покрытия на поверхности образцов.

Газовая среда состояла из продуктов распада углерод- и азотсодержащих жидкостей, синтина ($C_{10}H_{16}$) и триэтанолamina ($C_6H_{15}NO_3$), которые подавались в печь из двух капельниц по 10 кап./мин каждой жидкости. Пастообразное активизирующее покрытие состояло из аморфного углерода (сажа ДГ100) – 65%, железосинеродистого калия $K_4Fe(CN)_6$ – 35% и пастообразователя – нитроцеллюлозного лака НЦ222 с ~10% этанола [12].

Активизирующее покрытие в виде густой пасты наносилось на образцы и высушивалось, после чего образцы на подвесках загружались в печь, в которую после герметизации реторты подавались газообразующие жидкости. Исследуемый температурный интервал составлял 800...900°C, временной интервал нитроцементации был принят довольно большим – 3...8 часов.

После окончания насыщения и охлаждения на спокойном воздухе образцы закаливали по стандартному для стали

ХВГ режиму: закалка с повторным нагревом до 850°C и охлаждением в масле; отпуск при 160°C два часа.

Нитроцементованные и закаленные образцы (диски) испытывали на изнашивание на машине трения СМЦ-2. Образцы испытывали по схеме ролик – колодка, при этом колодки изготавливали из той же стали ХВГ и подвергали нормализации при 850°C.

Испытания проводились на следующих режимах: частота вращения ролика (образца) 1000 об/мин; удельная нагрузка на боковую поверхность образца 10 МПа. В зону трения между роликом и контртелом (колодкой) подавалось дизельное топливо, загрязненное мелкими частицами кварца (маршалитом) в количестве 50 г/л.

Износ образцов после испытания в течение 1 часа определяли как разницу в весе образца до и после испытаний. Относительную износостойкость образцов,

нитроцементованных по разным режимам, определяли как отношение износа эталона к износу испытываемого образца. В качестве эталона использовали диски из стали ХВГ после стандартной закалки без нитроцементации.

На нитроцементованных образцах после их испытания на износ измеряли твердость на твердомере ТК2 (Роквелл). После этого образцы разрезались и на них готовили поперечные шлифы, на которых измеряли микротвердость на микротвердомере ПМТ-3 и изучали микроструктуру модифицированной стали.

Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры модифицированных образцов из стали ХВГ показало, что при всех режимах нитроцементации в их поверхностных слоях образовалось большое количество новой фазы (рис. 1).

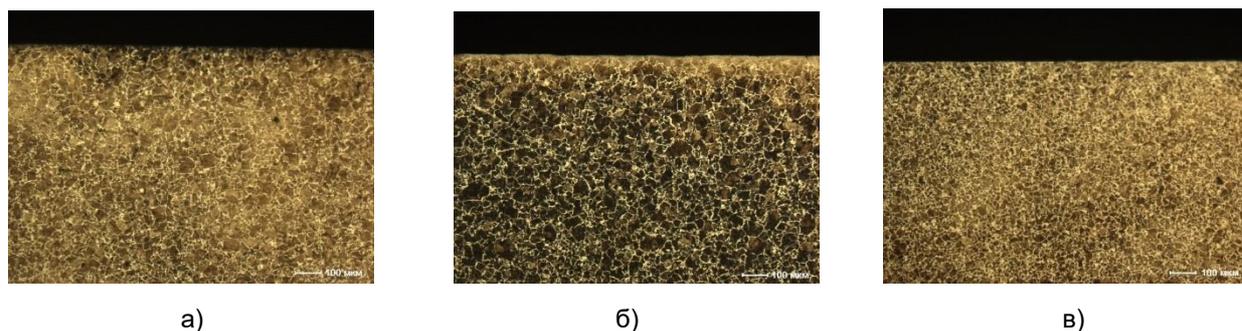


Рис. 1. Микроструктуры модифицированных слоев на стали ХВГ, полученных нитроцементацией при различных температурах: а – 800°C; б – 850°C; в – 900°C (длительность во всех случаях 6 часов)

Fig. 1. Microstructures of modified layers on KhVG steel obtained by nitrocarburizing at different temperatures: а – 800°C; б – 850°C; в – 900°C (duration in all cases - 6 hours)

Включения новой фазы в структуре нитроцементованных слоев, как показали результаты рентгеноструктурного

анализа, представляют собой карбонитриды, изоморфные с цементом. Размеры этих карбонитридов колеблются в

интервале 3...10 мкм, а микротвердость – в интервале H_{μ} 9150...10500 МПа.

Содержание карбонитридов в модифицированных слоях зависит как от температуры, так и от длительности нитроцементации (рис. 2).

Интегральная твердость нитроцементованных поверхностей образцов из стали ХВГ после закалки и низкого от-

пуска составляет HRC 62...66, что обусловлено большим содержанием карбонитридов на поверхности. Твердость сердцевины нитроцементованных образцов составляет HRC 52...56. Таким образом, нитроцементация значительно повышает поверхностную твердость стали ХВГ (на 10 единиц HRC), способствует повышению ее износостойкости.

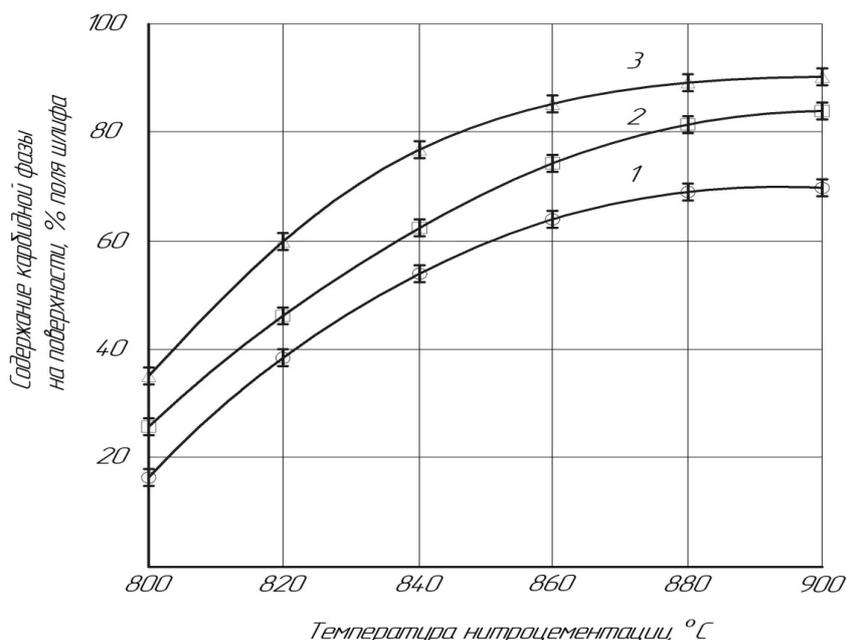


Рис. 2. Зависимости содержания карбонитридов на поверхности диффузионных слоев стали ХВГ от температуры нитроцементации при различных выдержках: 1 – 4 ч; 2 – 6 ч; 3 – 8 ч

Fig. 2. Dependences of the content of carbonitrides on the surface of diffusion layers of steel KhVG on the temperature of nitrocarburizing at different exposures: 1 - 4 h; 2 - 6 h; 3 - 8 h

Надо отметить, что твердость нитроцементованной стали плавно уменьшается от поверхности к сердцевине, что благоприятно сказывается на распределении внутренних напряжений по сечению модифицированных изделий и, как следствие, на повышении их усталостной прочности.

Исследование износостойкости нитроцементованных образцов в условиях

работы прецизионных деталей топливных насосов дизелей, т. е. в среде дизельного топлива с частицами абразива, показало, что их износостойкость в большой мере зависит от режимов нитроцементации. На рисунке 3 показана экспериментальная зависимость относительной износостойкости модифицированных слоев на стали ХВГ от температуры нитроцементации в комбинированной высокоактивной среде.

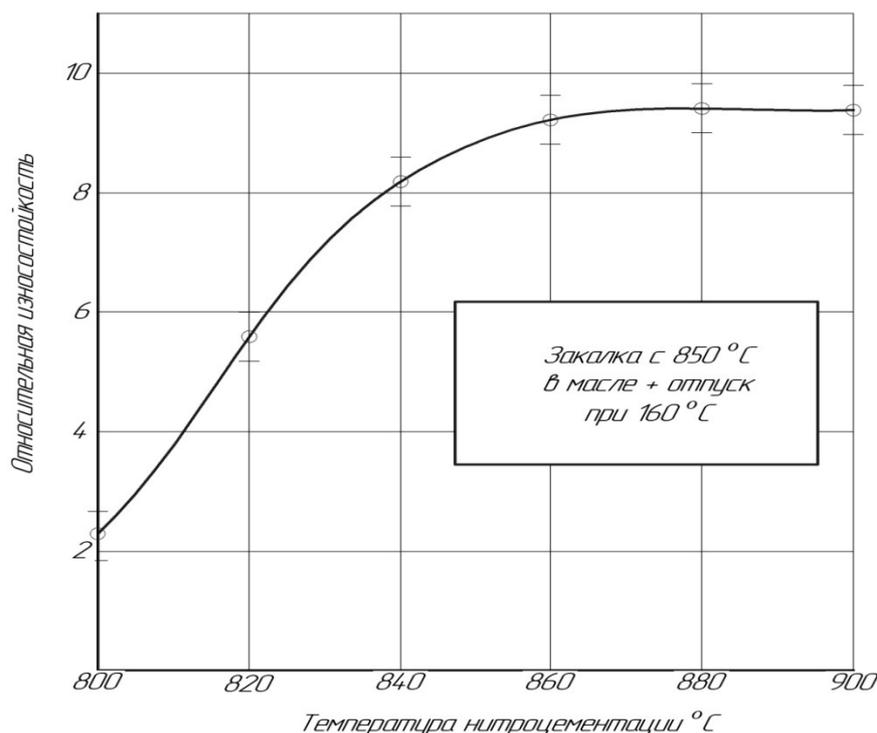


Рис. 3. Зависимость относительной износостойкости модифицированных слоев на образцах из стали ХВГ от температуры нитроцементации при длительности 6 часов

Fig. 3. Dependence of the relative wear resistance of the modified layers on samples of steel KHVG on the temperature of nitrocarburizing with a duration of 6 hours

Как показывает эксперимент, повышение температуры нитроцементации стали ХВГ с 800°C до 840°C приводит к интенсивному, практически прямо пропорциональному повышению ее износостойкости. При дальнейшем увеличении температуры нитроцементации интенсивность повышения износостойкости стали ХВГ понижается и при температурах выше 880°C больше не увеличивается, а остается на постоянном высоком уровне.

Сравнивая ход экспериментальных кривых на рисунках 2 и 3, можно констатировать, что уровень износостойкости модифицированной стали ХВГ коррелирует с содержанием карбонитридной

фазы в нитроцементованных слоях. Повышение температуры нитроцементации приводит к увеличению содержания карбонитридов в диффузионных (модифицированных) слоях и, как следствие, к интенсивному возрастанию их износостойкости. Длительность нитроцементации стали ХВГ влияет на ее износостойкость постольку, поскольку она влияет на содержание карбонитридов в нитроцементованных слоях. Эксперименты показывают, что это влияние практически прямо пропорциональное. Например, при увеличении времени нитроцементации с 4 до 8 часов (в два раза) износостойкость нитроцементованных

слоев, полученных при всех исследованных температурах, также увеличивается примерно в 2 раза.

На микрошлифах, приготовленных на каждом образце после испытания на изнашивание, подсчитывали содержа-

ние карбонитридной фазы в диффузионных слоях и, сопоставляя это содержание с износостойкостью, получили результаты, позволившие определить зависимость износостойкости от содержания карбонитридов в нитроцементованных слоях стали ХВГ (рис. 4).

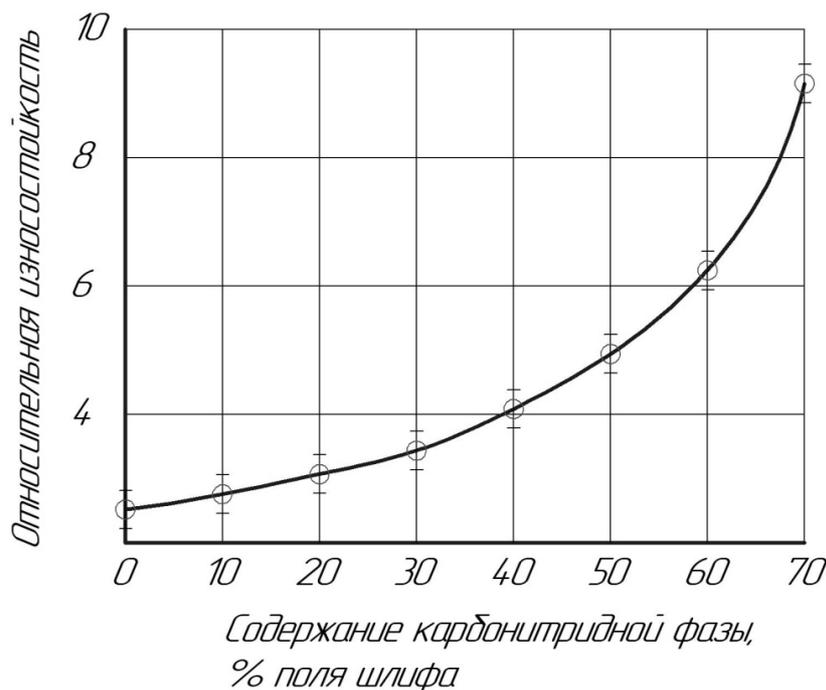


Рис 4. Зависимость относительной износостойкости от содержания карбонитридной фазы в диффузионных слоях нитроцементованной стали

Fig 4. Dependence of the relative wear resistance on the content of the carbonitride phase in the diffusion layers of nitrocarburized steel

Низкое содержание карбонитридов в модифицированных слоях нитроцементованной стали ХВГ (до 40%), которое получается при пониженных температурах или длительностях обработки, обуславливает и относительно низкую износостойкость этих слоев (до 4-х раз)[6]. При повышении содержания карбонитридов в диффузионных слоях

стали ХВГ, что возможно при увеличении температуры и времени нитроцементации, износостойкость стали интенсивно возрастает. Максимум износостойкости (в наших экспериментах 9 ус. ед.) достигается при содержании карбонитридов в нитроцементованных слоях исследуемой стали ~70%.

Известно, что интенсивность абразивного изнашивания, которому подвергаются детали топливной аппаратуры дизелей, зависит от соотношения твердостей изнашиваемой поверхности и абразива [5]. Твердость наиболее распространенного в природе (в пыли) кварцевого абразива составляет 10...12 ГПа, что намного больше, чем твердость закаленной стали ХВГ – не более 6,5...7,0 ГПа (примерно в 2 раза). Очевидно, что твердые абразивные частицы могут легко внедряться в поверхность стали и при относительном перемещении могут легко срезать с нее микростружку (интенсивное изнашивание по механизму микрорезания).

Наличие в структуре стали (в модифицированных слоях) карбонитридов, твердость которых достигает 12000 МПа, приводит к аддитивному увеличению твердости изнашиваемой поверхности и абразивная частица уже не может внедриться в нее, чтобы срезать микростружку, а только деформирует эту поверхность. При этом частицы износа отделяются не за один проход абразива, а за несколько проходов – механизм интенсивного изнашивания микрорезанием сменяется менее интенсивным механизмом микросмятия (пластического микродеформирования двухфазного материала).

Таким образом, эффективное упрочнение стали ХВГ будет иметь место в том случае, если нитроцементация, как

показывают наши эксперименты, обеспечивает образование в диффузионных слоях не менее 50% карбонитридов. Такое содержание частиц твердой фазы в стали ХВГ может быть получено при различных режимах нитроцементации: 820°C, 6 часов; 850°C, 3 часа; 900°C, 1 час. Выбор того или иного режима нитроцементации зависит от технологических возможностей предприятия, производящего детали топливной аппаратуры дизелей.

Надо отметить, что достижение максимума износостойкости модифицированной стали наблюдается при содержании карбонитридов в структуре более 70%. При этом твердость изнашиваемой поверхности становится практически равной твердости кварцевых частиц и их абразивное действие на такую поверхность прекращается [7]. Интенсивность изнашивания модифицированных деталей в таких условиях минимизируется – на порядок более по сравнению с деталями, которые не подвергались нитроцементации.

С другой стороны, большое количество твердых и хрупких карбонитридов в структуре нитроцементованной стали значительно снижает ее ударную вязкость. Например, при содержании в структуре нитроцементованных слоев стали ХВГ до 50% карбонитридов ее ударная вязкость остается удовлетворительной, примерно на уровне закаленной стали без нитроцементации (30...40 Дж/см²), при содержании в этих слоях

80% карбонитридов ударная вязкость стали ХВГ снижается в 3–4 раза [14]. Такое снижение ударной вязкости, которое возможно при сильном насыщении поверхностных слоев стали ХВГ азотом и углеродом (при высоких температурах и больших длительностях нитроцементации), недопустимо, поскольку многие детали топливной аппаратуры (особенно клапанные пары и детали форсунок) работают со значительными ударами.

Выводы

Поверхностное модифицирование деталей топливной аппаратуры дизелей из стали ХВГ посредством нитроцементации в комбинированной среде, состоящей из азотисто-углеродной атмосферы и активизирующего шликерного покры-

тия на основе сажи и железосинеродистого калия, позволяет получать поверхностные слои с большим количеством твердых карбонитридов.

Наличие карбонитридных включений в нитроцементированных слоях на поверхности деталей приводит к значительному повышению их твердости и износостойкости. Для практических целей можно рекомендовать содержание карбонитридов в модифицированных слоях на поверхности деталей 50...60%. При этом износостойкость деталей из стали ХВГ в условиях работы дизельной топливной аппаратуры повышается в 5...6 раз по сравнению с износостойкостью деталей, подвергнутых стандартной термообработке (без нитроцементации) при практически одинаковой ударной вязкости.

Список литературы

1. Алиев А. А., Ампилогов А. Ю., Алиев А. А. Цементация и нитроцементация автотракторных деталей в кипящем слое // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. № 4 (646). С. 31–33.
2. Повышение износостойкости восстановленных деталей цементацией при ремонте машин / М. А. Барабаш, Д. В. Колмыков, А. Н. Гончаров, В. И. Колмыков // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2009. № 5 (53). С. 44–47.
3. Алехин Ю. Г., Грашков С. А., Угримов А. С. Качество наплавленных покрытий лемехов плугов // *Качество в производственных и социально-экономических системах: сборник научных трудов 5-й Международной научно-технической конференции* / отв. ред. Е. В. Павлов. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. С. 11–13.
4. Алехин Ю. Г., Грашков С. А., Угримов А. С. Инновационная технология восстановления изношенных деталей автотракторной техники путем применения электроис-

кровых покрытий на основе электроэрозионных наноматериалов // Прогрессивные технологии и процессы: сборник научных статей 3-й Международной молодежной научно-практической конференции / отв. ред. А. А. Горохов. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2016. С. 14–17.

5. Белан Э. А., Грашков С. А., Алехин Ю. Г. Показатели качества и технического уровня восстановления коленчатых валов // Перспективное развитие науки, техники и технологий: сборник научных статей 6-й Международной научно-практической конференции. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2016. С. 22–26.

6. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5 (44), ч. 1. С. 99–102.

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

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. К вопросу осаждения электролитического сплава железо-кобальт / Б. С. Блишков, Е. С. Калущкий, С. А. Грашков, Р. В. Степашов // Актуальные проблемы и инновационная деятельность в агропромышленном производстве: материалы Международной научно-практической конференции. Курск: Курск. гос. сельхоз. акад. им. И. И. Иванова, 2015. С. 55–57.

12. Грашков С. А., Пивовар Н. А., Алехин Ю. Г. Влияние состава пастообразного карбюризатора на цементацию низколегированной стали ХВГ // Инновационные тен-

денции развития российской науки: материалы XI Международной научно-практической конференции молодых ученых. Красноярск: Краснояр. гос. аграрный ун-т, 2018. С. 170–171.

13. Повышение информативности процесса диагностирования двигателей автомобилей за счет технической эндоскопии / Е. В. Агеев, А. В. Щербаков, Ю. Г. Алехин, С. А. Грашков // Известия Юго-Западного государственного университета. 2018. № 1 (76). С. 18–26.

14. Горяинов В. В., Еськов Д. И. Упрочнение деталей машин низкотемпературной химико-термической обработкой // Актуальные проблемы инженерно-технического обеспечения АПК: материалы Международной научно-практической конференции. Курск: Курск. гос. сельхоз. акад. им. И. И. Иванова, 2013. С. 18–22.

15. Комаров А. О., Белкин П. Н. Влияние поверхностно-активных веществ на характеристики анодной цементации конструкционных сталей // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 2. С. 46–49.

16. Кулинский А. Д., Попов А. В. Контроль качества цементации деталей металло-режущих станков с помощью распределений скачков намагниченности по полям старта // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2006. № 4(24). С. 21–25.

17. Анализ эффективности газовых сред при вакуумной цементации / А. И. Мордовин, Л. П. Фомина, А. Е. Смирнов, Н. М. Рыжов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 11 (47). С. 31–35.

18. Цементация и нитроцементация теплостойких сталей в технологической атмосфере на основе азота / Л. П. Фомина, Р. С. Фахуртдинов, А. Е. Смирнов, В. Р. Васильев, А. И. Мордовин // Технология машиностроения. 2006. № 11. С. 14–18.

19. Степанкин И. Н., Поздняков Е. П. К вопросу влияния предварительной термической обработки и поверхностного упрочнения на структуру, микротвердость и стойкость к контактному изнашиванию стали X12M, упрочненной низкотемпературной нитроцементацией // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П. О. Сухого. 2016. № 2 (65). С. 36–44.

20. Чертов В. М. Особенности цементации мелких деталей // Технология машиностроения. 2006. № 3. С. 11–13.

References

1. Aliev A. A., Ampilogov A. Yu., Aliev A. A. Tsementatsiya i nitrotsementatsiya avto-traktornykh detalei v kipyashchem sloe [Cementation and nitrocarburizing of automotive parts

in a fluidized bed]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 2009, no. 4 (646), pp. 31–33.

2. Barabash M. A., Kolmykov D. V., Goncharov A. N., Kolmykov V. I. Povyshenie iznosostoikosti vosstanovlennykh detalei tsementatsiei pri remonte mashin [Increasing the wear resistance of restored parts by cementation during machine repair]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2009, no. 5 (53), pp. 44–47.

3. Alekhin Yu. G., Grashkov S. A., Ugrimov A. S. [Quality of weld coated plowshares]. *Kachestvo v proizvodstvennykh i sotsial'no-ekonomicheskikh sistemakh. Sbornik nauchnykh trudov 5-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Quality in production and socio-economic systems. Collection of scientific papers of the 5th International Scientific and Technical Conference]; ed. by E. V. Pavlov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2017, pp. 11–13. (In Russ.)

4. Alekhin Yu. G., Grashkov S. A., Ugrimov A. S. [Innovative technology for the restoration of worn-out parts of automotive vehicles by using electrospark coatings based on electroerosive nanomaterials]. *Progressivnye tekhnologii i protsessy. Sbornik nauchnykh statei 3-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Progressive technologies and processes. Collection of scientific articles of the 3rd International Youth Scientific and Practical Conference]; ed. by A. A. Gorokhov. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2016, pp. 14–17. (In Russ.)

5. Belan E. A., Grashkov S. A., Alekhin Yu. G. [Indicators of quality and technical level of restoration of crankshafts]. *Perspektivnoe razvitie nauki, tekhniki i tekhnologii. Sbornik nauchnykh statei 6-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Perspective development of science, engineering and technologies. Collection of scientific articles materials of the 6th International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2016, pp. 22–26. (In Russ.)

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

7. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeneniya tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodnoho materiala [Evaluation of the efficiency of using hard-alloy electroerosive powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2012, no. 1, pp. 19–22.

8. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennyye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of hard alloys wastes - 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.

9. 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 hard alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2011, no. 5 (38), pt. 1, pp. 138a–144.

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

11. Blinkov B. S., Kalutsky E. S., Grashkov S. A., Stepashov R. V. [On the issue of deposition of an electrolytic alloy iron-cobalt]. *Aktual'nye problemy i innovatsionnaya deyatel'nost' v agropromyshlennom proizvodstve. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems and innovative activities in agricultural production: materials of the International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Kursk St. Agricultural Acad. named after I. I. Ivanova Publ., 2015, pp. 55–57. (In Russ.)

12. Grashkov S. A., Pivovarov N. A., Alekhin Yu. G. [Influence of the paste-like carburizing agent composition on the carburizing of low-alloy steel KhVG]. *Innovatsionnye tendentsii razvitiya rossiiskoi nauki. Materialy XI Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchennykh* [Innovative trends in the development of Russian science]. [materials of the XI International Scientific and Practical Conference of Young Scientists]. Krasnoyarsk, Krasnoyarsk St. Agrarian Univ. Publ., 2018, pp. 170–171.

13. Ageev E. V., Shcherbakov A. V., Alekhin Yu. G., Grashkov S. A. Povyshenie informativnosti protsessa diagnostirovaniya dvigatelya avtomobiley za schet tekhnicheskoi endoskopii [Increasing the information content of the process of diagnosing car engines due to technical endoscopy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2018, no. 1 (76), pp. 18–26.

14. Goryainov V. V., Eskov D. I. [Strengthening of machine parts by low-temperature chemical-thermal treatment]. *Aktual'nye problemy inzhenerno-tekhnicheskogo obespecheniya APK. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Actual problems of engineering and technical support of AIC. Materials of the International Scientific and Practical

Conference]. Kursk St. Agricultural Academy named after I. I. Ivanova Publ., 2013, pp. 18–22. (In Russ.)

15. Komarov A. O., Belkin P. N. Vliyanie poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na kharakteristiki anodnoi tsementatsii konstruktsionnykh stalei [Influence of surfactants on the characteristics of anodic carburizing of structural steels]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2008, no. 2, pp. 46–49.

16. Kulinskiy A. D., Popov A. V. Kontrol' kachestva tsementatsii detalei metallorezhushchikh stankov s pomoshch'yu raspredelenii skachkov namagnichennosti po polyam starta [Quality control of carburizing parts of metal-cutting machine tools using the distributions of magnetization jumps over the start fields]. *Vestnik Rostovskogo gosudarstvennogo universiteta putei soobshcheniya = Proceedings of Rostov State Transport University*, 2006, no. 4 (24), pp. 21–25.

17. Mordovin A. I., Fomina L. P., Smirnov A. E., Ryzhov N. M. Analiz effektivnosti gazovykh sred pri vakuumnoi tsementatsii [Analysis of the efficiency of gaseous media during vacuum cementation]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2008, no. 11 (47), pp. 31–35.

18. Fomina L. P., Fakhurtdinov R. S., Smirnov A. E., Vasiliev V. P., Mordovin A. I. Tsementatsiya i nitpotsementatsiya teplostoikikh stalei v tekhnologicheskoi atmosfere na osnove azota [Cementation and nitrocarburizing of heat-resistant steels in a technological atmosphere based on nitrogen]. *Tekhnologiya mashinostroeniya = Mechanical engineering technology*, 2006, no. 11, pp. 14–18.

19. Stepankin I. N., Pozdnyakov E. P. K voprosu vliyaniya predvaritel'noi termicheskoi obrabotki i poverkhnostnogo uprochneniya na strukturu, mikrotverdost' i stoikost' k kontaktному iznashivaniyu stali Kh12M, uprochnennoi nizkotemperaturnoi nitrotsementatsiei [To the question of the influence of preliminary heat treatment and surface hardening on the structure, microhardness and resistance to contact wear of steel X12M, hardened by low-temperature nitrocarburizing]. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. P. O. Sukhogo = Proceedings of the Gomel State Technical University. O. N. Sukhoi*, 2016, no. 2 (65), pp. 36–44.

20. Chertov V. M. Osobennosti tsementatsii melkikh detalei [Features of carburizing of small parts]. *Tekhnologiya mashinostroeniya = Mechanical engineering technology*, 2006, no. 3, pp. 11–13.

Информация об авторах / Information about the Authors

Грашков Сергей Александрович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и машин в агроинженерии, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: rigii46@mail.ru

Sergey A. Grashkov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Processes and Machines in Agricultural Engineering, Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov, Kursk, Russian Federation,
e-mail: rigii46@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: kolmik_vi@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: kolmik_vi@mail.ru,

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-38-52>



Шихта, полученная электродиспергированием отходов сплава X20H80 в воде

О. В. Кругляков¹, Е. В. Агеева¹ ✉, Е. А. Бобков¹

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

✉ e-mail: ageeva_ev@yandex.ru

Резюме

Целью настоящего исследования являлось изучение характеристик шихты, полученной электродиспергированием отходов сплава X20H80 в воде дистиллированной.

Методы. Электродиспергирование отходов сплава X20H80 осуществляли в диспергаторе. Поставленные в работе задачи решались с использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов физического материаловедения, в том числе: форму и морфологию поверхности частиц исследовали на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов "QUANTA 600 FEG" (Нидерланды); гранулометрический состав исследовали на лазерном анализаторе размеров частиц "Analysette 22 NanoTec" (Германия); рентгеноспектральный микроанализ частиц проводили на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы "EDAX" (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп "QUANTA 200 3D" (Нидерланды); фазовый анализ частиц изучали на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» (Япония); микроструктуру частиц изучали на оптическом инвертированном микроскопе "OLYMPUS GX51" (Япония) и электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов "QUANTA 600 FEG" (Нидерланды).

Результаты. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на исследование состава, структуры и свойств шихты, полученной из отходов сплава X20H80 в воде дистиллированной, показана высокая эффективность применения технологии электродиспергирования, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение пригодных к промышленному применению новых никромовых порошковых материалов. Отмечено, что порошковые материалы, полученные электроэрозией отходов сплава X20H80 в керосине, имеют следующие характеристики: частицы сферическую и эллиптическую форму, агломераты; размеры частиц от 0,25 до 100 мкм; объемный средний диаметр частиц составляет 34,12 мкм; основными элементами являются Fe, Ni, Cr и C; основными фазами являются Fe, Ni, Cr и Cr₂O₃.

Заключение. Проведенные исследования позволят осуществить постепенный переход к передовым производственным технологиям и материалам посредством применения прогрессивной, экологически чистой, малотоннажной и безотходной технологии электродиспергирования при получении новых никромовых порошковых материалов из отходов сплава X20H80 в воде дистиллированной.

Ключевые слова: отходы; сплав; электродиспергирование; вода, шихта; структура; свойства.

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

© Кругляков О. В., Агеева Е. В., Бобков А.С., 2021

Для цитирования: Кругляков О. В., Агеева Е. В., Бобков А. С. Шихта, полученная электродиспергированием отходов сплава Х20Н80 в воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 4. С. 38–52. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-38-52>

Поступила в редакцию 12.10.2021

Подписана в печать 18.11.2021

Опубликована 17.12.2021

Charge Obtained by Electrodispersing Waste of Alloy H20H80 in Water

Oleg V. Kruglyakov¹, Ekaterina V. Ageeva¹ ✉, Evgeny A. Bobkov¹

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

✉ e-mail: ageeva_ev@yandex.ru

Abstract

The purpose of this study was to study the characteristics of the charge obtained by electrodispersing the waste of the alloy H20N80 in distilled water.

Methods. Electrodispersion of waste of alloy H20N80 was carried out in a dispersant. The tasks set in the work were solved using modern equipment and complementary methods of physical materials science, including: the shape and morphology of the particle surface was studied on an electron-ion scanning (scanning) microscope with field electron emission "QUANTA 600 FEG" (Netherlands); the granulometric composition was studied on a laser particle size analyzer "Analysette 22 NanoTec" (Germany); X-ray spectral microanalysis of particles was carried out on an energy dispersive X-ray analyzer of the company "EDAX" (the Netherlands), integrated into a scanning electron microscope "QUANTA 200 3D" (the Netherlands); phase analysis of particles was studied on an X-ray diffractometer "Rigaku Ultima IV" (Japan); the microstructure of particles was studied on an optical inverted microscope "OLYMPUS GX51" (Japan) and an electron-ion scanning (scanning) microscope with a field electron emission "QUANTA 600 FEG" (Netherlands).

Results. Based on the conducted experimental studies aimed at studying the composition, structure and properties of the charge obtained from the waste of the alloy X20N80 in distilled water, the high efficiency of the use of electrodispersion technology, which provides, at low energy costs, the production of new nichrome powder materials suitable for industrial use, is shown. It is noted that powder materials obtained by electroerosion of H20N80 alloy waste in kerosene have the following characteristics: spherical and elliptical particles, agglomerates; particle sizes from 0.25 to 100 microns; the volumetric average diameter of the particles is 34.12 microns; the main elements are Fe, Ni, Cr and C; the main phases are Fe, Ni, Cr and Cr₂O₃.

Conclusion. The conducted research will allow for a gradual transition to advanced production technologies and materials through the use of progressive, environmentally friendly, low-tonnage and waste-free electro dispersion technology for the production of new nichrome powder materials from waste alloy H20N80 in distilled water.

Keywords: powder metallurgy; high-tech production; production cycle; production chain efficiency.

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

For citation: Kruglyakov O. V., Ageeva E. V., Bobkov E. A. Charge Obtained by Electrodispersing Waste of Alloy H20H80 in Water. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(4): 38–52. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-38-52>

Received 12.10.2021

Accepted 18.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Одним из самых востребованных и широко распространенных сплавов в электротермии является сплав X20H80, который обладает высокими показателями стойкости при воздействии высоких температур и не изменяет своих физико-химических характеристик в агрессивных средах. Помимо того, данный сплав обладает высоким электросопротивлением, которое этот сплав сохраняет в условиях высоких температур. В своем составе этот сплав содержит дорогостоящие компоненты, такие как хром и никель, поэтому остро стоит проблема вторичного использования данного сплава [1–9].

Одним из недостаточно изученных способов измельчения металлоотходов в дисперсные частицы является электродиспергирование, который ранее не использовался для переработки нихромовых сплавов [10–12].

Для разработки технологических рекомендаций по переработке металлоотходов сплава X20H60 в мелкодисперсные частицы с целью их повторного использования требуется проведение металлографических исследований.

Проведение намеченных исследований позволит решить проблему экономии дорогостоящих легированных металлов, таких как никель и хром.

Целью работы являлось изучение характеристик шихты, полученной электродиспергированием отходов сплава X20H80 в воде дистиллированной.

Материалы и методы

Электродиспергирование отходов сплава X20H80 осуществляли на экспериментальной установке, разработанной и запатентованной сотрудниками научно-образовательного центра «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» Юго-Западного государственного университета [13; 14].

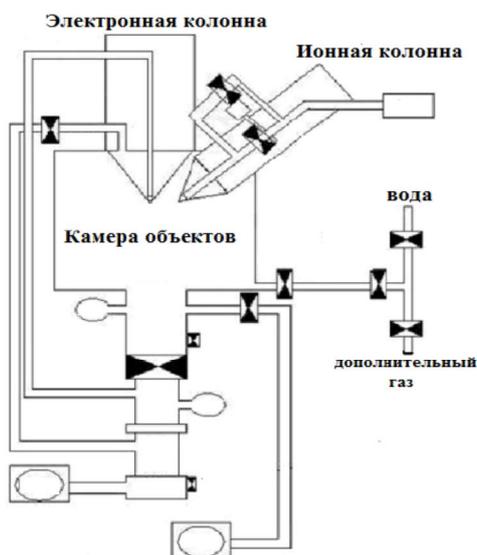
Исследование формы и морфологии поверхности частиц, полученных ЭД металлоотходов, проводили на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов "QUANTA 600 FEG" (Нидерланды). Методика исследования формы и морфологии частиц представлена в виде блок-схемы на рисунке 1.

Гранулометрический состав и средний размер электроэрозионной шихты исследовали на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec» (Германия). Блок-схема методики исследования гранулометрического состава представлена на рисунке 2.

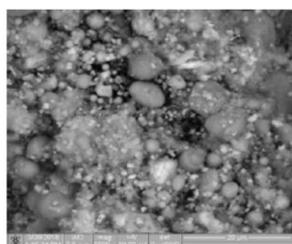
Элементный состав частиц шихты исследовали путем проведения рентгеноспектрального микроанализа на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы "EDAX" (Нидерланды), встроенного в растровый электронный микроскоп "QUANTA 200 3D" (Нидерланды). Методика проведения рентгеноспектрального микроанализа представлена в виде блок-схемы на рисунке 3.



Электронно-ионный сканирующий микроскоп «Quanta 600 FEG»



Принципиальная схема процесса исследования шихты



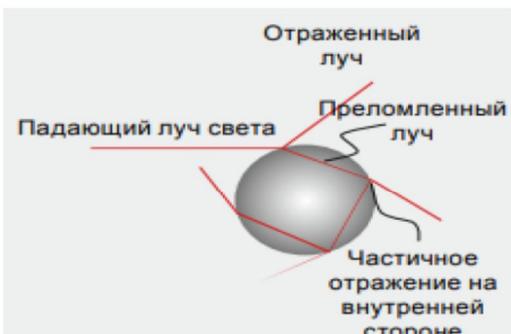
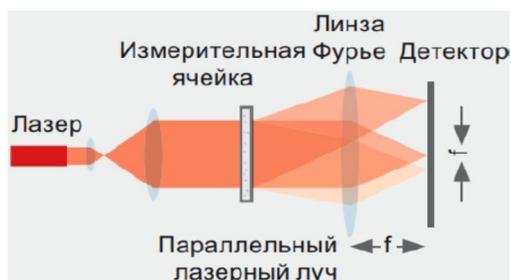
Снимки объемных изображений изучаемой структуры шихты

Рис. 1. Блок-схема методики исследования формы и морфологии частиц

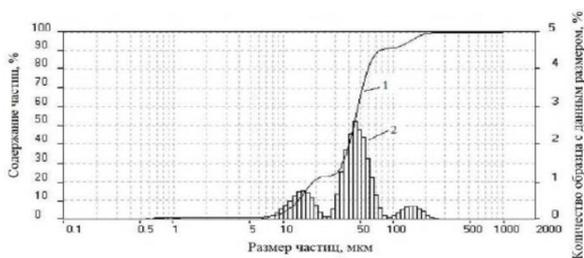
Fig. 1. Block diagram of the methodology for studying the shape and morphology of particles



Лазерный анализатор размеров частиц «Analysette 22 NanoTec»



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



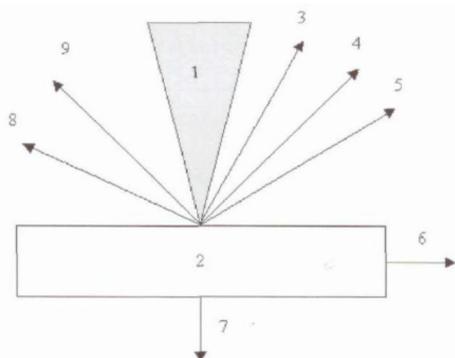
По распределению рассеянного света при помощи комплексной математики рассчитывают распределение частиц по их размерам. В результате получают объемные доли, соответствующие эквивалентным диаметрам при лазерной дифракции.

Рис. 2. Блок-схема методики исследования гранулометрического состава

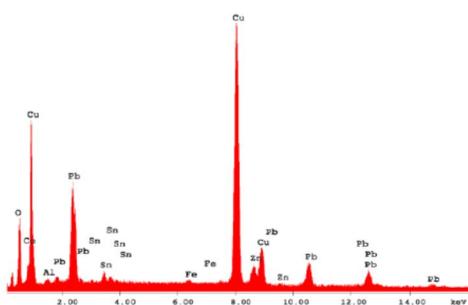
Fig. 2. Block diagram of the granulometric composition research methodology



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



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



Излучения детектируются и формируют изображение элементного состава шихты на экране монитора

Рис. 3. Блок-схема методики исследования рентгеноспектрального микроанализа

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

Анализ фазового состава частиц шихты проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре "Rigaku Ultima IV" (Япония) в из-

лучении Cu-K α (длина волны $\lambda = 0,154178$ нм). Методика исследования фазового состава представлена в виде блок-схемы на рисунке 4.

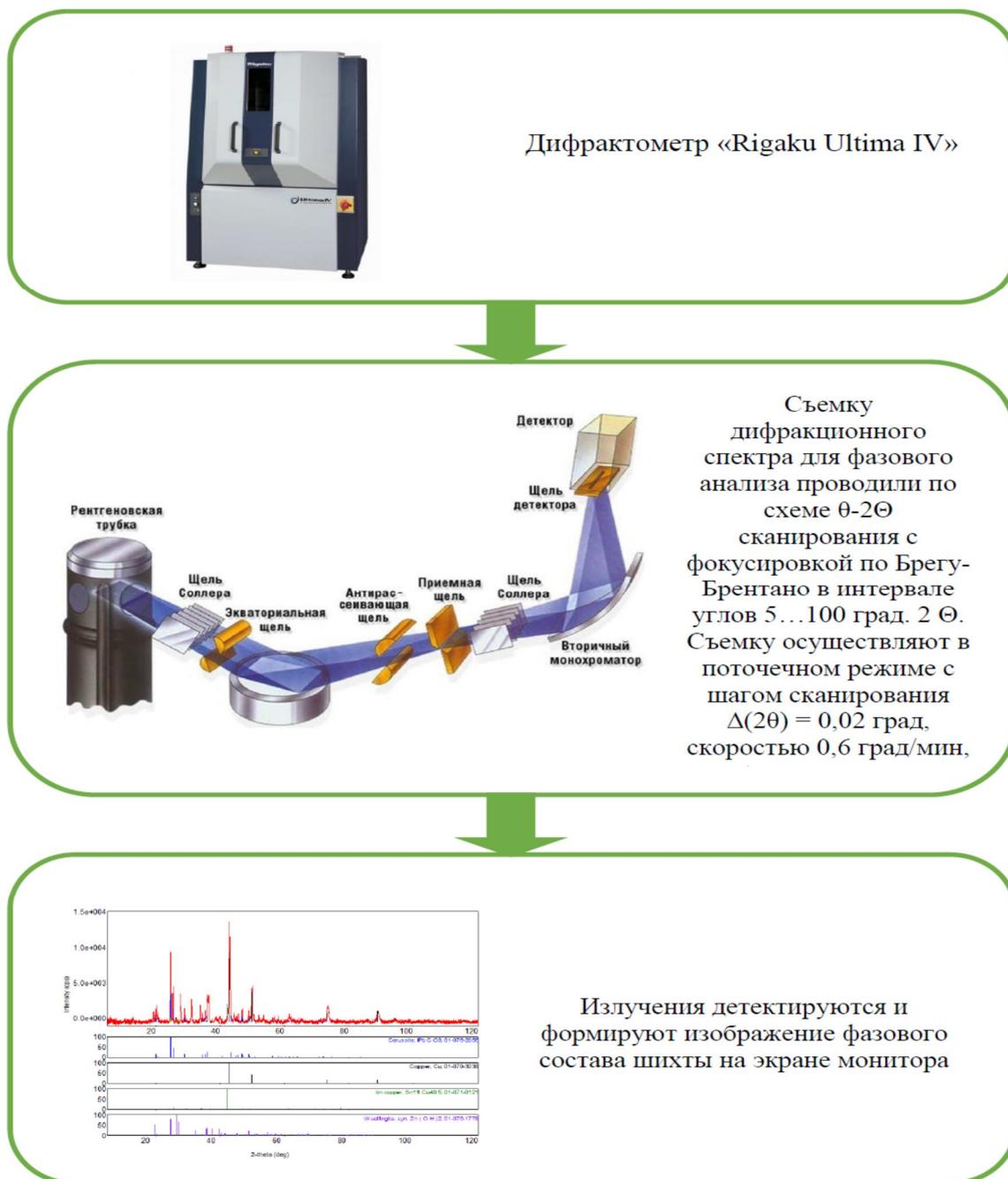


Рис. 4. Блок-схема методики исследования фазового состава

Fig. 4. Flowchart of the phase composition research methodology

Результаты и их обсуждение

Анализ параметров формы частиц электроэрозионной шихты со средним размером $25 \dots 100$ мкм по изображениям с растрового микроскопа говорит о том, что электроэрозионные частицы

имеют сферическую и эллиптическую форму, а также агломераты. Частицы размером менее 25 мкм более склонны к агломерации, поэтому коэффициент элонгации по ним не проводился (рис. 5).

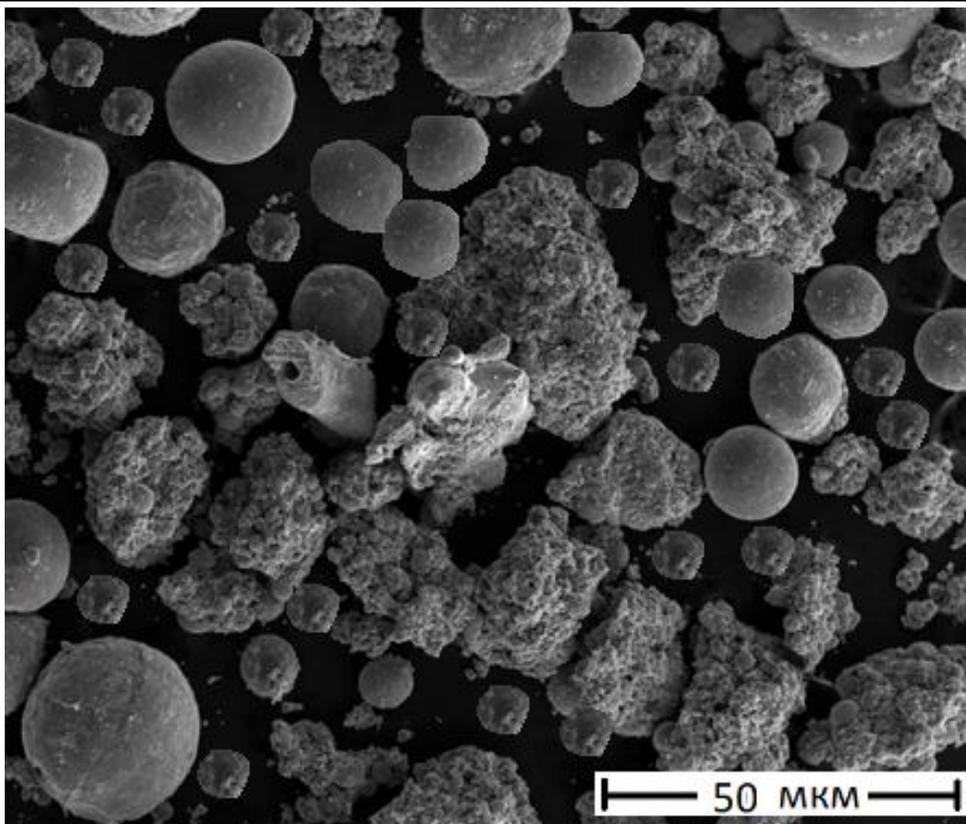


Рис. 5. Микрофотография частиц электроэрозионной шихты, полученной в осветительном керосине (растровый микроскоп QUANTA 600 FEG)

Fig. 5. Micrograph of particles of electroerosion charge obtained in lighting kerosene (scanning microscope QUANTA 600 FEG)

В процессе электродиспергирования сплава X20H80 происходил местный нагрев с образованием жидкой фазы металлов, которые под действием динамических сил попадали в жидкую рабочую среду – воду дистиллированную, где быстро кристаллизовались в виде частиц сферической и эллиптической формы. В свою очередь, парообразная фаза диспергированного сплава, сталкиваясь между собой, приводила к образованию агломератов [15; 16].

На рисунке 6 показан результат исследования гранулометрического со-

става частиц, полученных электродиспергированием металлоотходов в воде дистиллированной. Экспериментально установлено, что электроэрозионные частицы могут иметь размеры от 0,25 до 100 мкм, объемный средний диаметр частиц составляет 34,12 мкм.

Как показали результаты анализа спектрограмм элементного состава (рис. 7), при диспергировании металлоотходов в воде дистиллированной на поверхности дисперсных частиц обнаруживается кислород [17–21]. Основными элементами являются Fe, Ni, Cr и O.

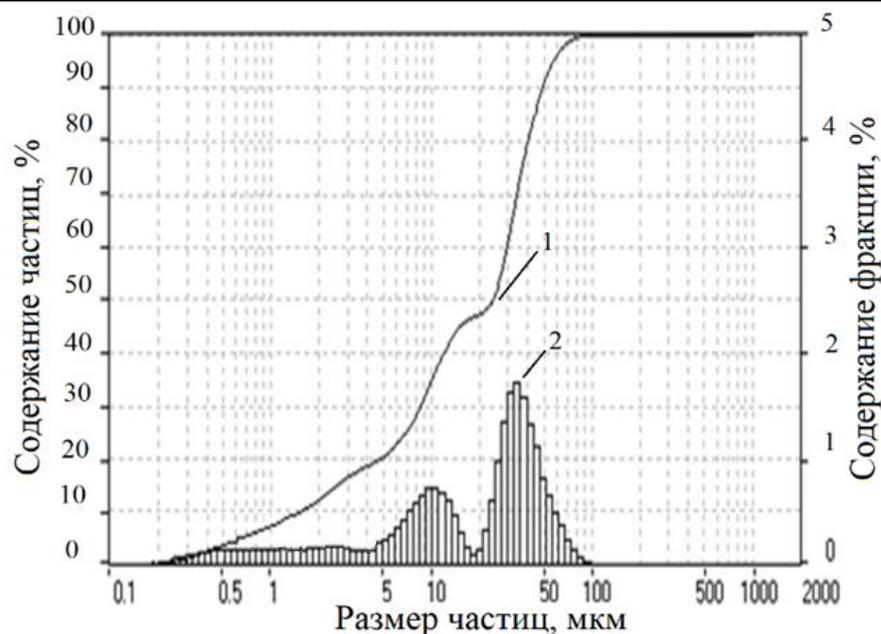


Рис. 6. Интегральная кривая (1) и гистограмма (2) распределения по размерам частиц электроэрозионной шихты

Fig. 6. Integral curve (1) and histogram (2) of particle size distribution of the electroerosion charge

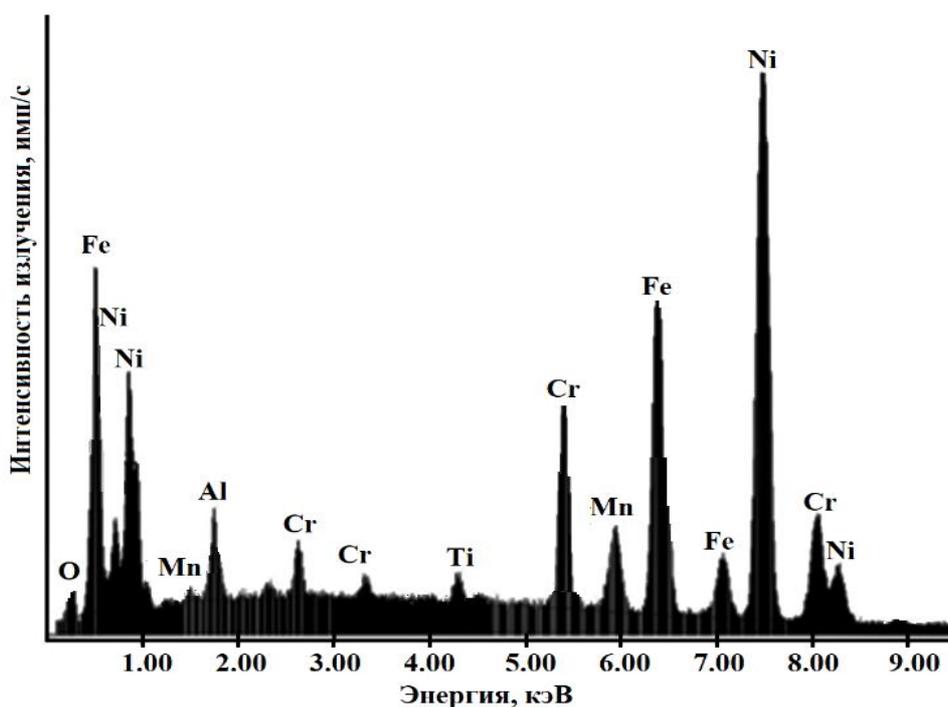


Рис. 7. Спектрограммы элементного состава электроэрозионной шихты

Fig. 7. Spectrograms of the elemental composition of the electroerosion charge

Анализ фазового состава электроэрозионной шихты (рис. 8) показал, что

основными фазами являются Fe, Ni, Cr и Cr_2O_3 .

Выводы

1. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на исследование состава, структуры и свойств шихты, полученной из отходов сплава X20H80 в воде дистиллированной, показана высокая эффективность применения технологии электродиспергирования, которая обеспечивает при низких затратах электроэнергии получение пригодных к промышленному применению новых нихромовых порошковых материалов.

2. Отмечено, что порошковые материалы, полученные электроэрозией отходов сплава X20H80 в воде дистиллированной, имеют следующие характеристики:

– частицы сферическую и эллиптическую форму, агломераты;

– размеры частиц от 0,25 до 100 мкм; объемный средний диаметр частиц составляет 34,12 мкм;

– основными элементами являются Fe, Ni, Cr и O;

– основными фазами являются Fe, Ni, Cr и Cr₂O₃.

Список литературы

1. Даниленко В. Н. Влияние исходной структуры на формирование субмикроструктурного состояния в нихроме // Перспективные материалы. 2004. № 1. С. 12–16.

2. Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф., Ловшенко З. М. Оптимизация состава механически легированных дисперсно-упрочненных нихромов // Вестник Белорусско-Российского университета. 2009. № 4 (25). С. 90–99.

3. Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Оптимизация процесса механического легирования при получении высокопрочных наноструктурных дисперсно-упрочненных нихромов // Вестник Белорусско-Российского университета. 2010. № 2 (27). С. 77–85.

4. Освоение технологии производства проволоки и полос из нихрома / Н. Ф. Козловских, В. П. Котельников, А. И. Снигирев, Л. М. Железняк, В. Л. Устьянцев // Цветные металлы. 2003. № 10. С. 82–84.

5. Малафеев С. И., Коняшин В. И. Аппроксимация характеристики сопротивления деформации нихрома // Производство проката. 2013. № 3. С. 9–13.

6. Обеспечение стабильности волочения и качества полос из нихрома и ферронихрома / Л. М. Железняк, А. И. Снигирев, Н. А. Снигирев, С. Е. Ашканов, В. В. Овчинников // Сталь. 2014. № 9. С. 53–56.

7. Сборная волока для волочения полос из нихрома в режиме гидродинамического трения / А. И. Снигирёв, Л. М. Железняк, Н. А. Снигирёв, А. С. Бурунов // Металлург. 2017. № 2. С. 87–89.

8. Микроструктура и износостойкость детонационных покрытий из СВС-порошков карбид титана – нихром различного фракционного состава / В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 3. С. 67–73.

9. Дудова Н. Р., Валитов В. А., Кайбышев Р. О. Ближний порядок и механические свойства нихрома // Доклады Академии наук. 2009. Т. 424, № 5. С. 611–613.
10. Ageev E. V., Latypov R. A. Fabrication and investigation of carbide billets from powders prepared by electroerosive dispersion of tungsten-containing wastes // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2014. Vol. 55, No. 6. P. 577–580.
11. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Elemental composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy // Russian metallurgy (Metally). 2017. Vol. 2017. No.12. P. 1083–1085.
12. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes // Russian metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018, No. 6. P. 573–575.
13. Патент 2449859 Рос. Федерация, МПК В22F 9/14, В23Н 1/02, В82У 40/00. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 2010104316/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13.
14. Агеева Е. В., Зубарев М. В. Установка для получения порошковых материалов, пригодных для технологических процессов восстановления и упрочнения деталей // Труды ГОСНИТИ. 2017. Т. 129. С. 169–173.
15. Агеева Е. В., Агеев Е. В., Карпенко В. Ю. Изучение формы и элементного состава порошка, полученного из вольфрамсодержащих отходов инструментальных материалов электроэрозионным диспергированием в водной среде // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. № 4 (112). С. 14–17.
16. Размерные характеристики бронзового электроэрозионного порошка, полученного в воде / Е. В. Агеева, Е. В. Агеев, В. Ю. Чаплыгин, А. А. Горохов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. № 1 (18). С. 30–35.
17. Элементный состав частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердого сплава марки VK8 / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. Ю. Алтухов, Е. В. Агеева // Электротехнология. 2017. № 11. С. 26–31.
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. Оценка эффективности применения твердосплавных электроэрозионных порошков в качестве электродного материала / Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. А. Давыдов,

Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2012. № 1. С. 19–22.

21. 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.

20. 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.

References

1. Danilenko V. N. Vliyanie iskhodnoi struktury na formirovanie submikro-kristallicheskogo sostoyaniya v nikhrome [Influence of the initial structure on the formation of the submicrocrystalline state in nichrome]. *Perspektivnye materialy = Perspective materials*, 2004, no. 1, pp. 12–16.

2. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F., Lovshenko Z. M. Optimizatsiya sostava mekhanicheski legirovannykh dispersno-uprochnennykh nikhromov [Optimization of the composition of mechanically alloyed dispersed-hardened nichromes]. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo universiteta = Bulletin of the Belarusian-Russian University*, 2009, no. 4 (25), pp. 90–99.

3. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. Optimizatsiya protsessa mekhanicheskogo legirovaniya pri poluchenii vysokoprochnykh nanostrukturnykh dispersno-uprochnennykh nikhromov [Optimization of the process of mechanical alloying in the production of high-strength nanostructured dispersed-hardened nichromes]. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo universiteta = Bulletin of the Belarusian-Russian University*, 2010, no. 2 (27), pp. 77–85.

4. Kozlovskikh N. F., Kotelnikov V. P., Snigirev A. I., Zheleznyak L. M., Ustyantsev V. L. Osvoenie tekhnologii proizvodstva provoloki i polos iz nikhroma [Mastering the technology of production of wire and strips from nichrome]. *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*, 2003, no. 10, pp. 82–84.

5. Malafeev S. I., Konyashin V. I. Approksimatsiya kharakteristiki soprotivleniya deformatsii nikhroma [Approximation of the deformation resistance characteristics of nichrome]. *Proizvodstvo prokata = Manufacture of rolled products*, 2013, no. 3, pp. 9–13.

6. Zheleznyak L. M., Snigirev A. I., Snigirev N. A., Ashkanov S. E., Ovchinnikov V. V. Obespechenie stabil'nosti volocheniya i kachestva polos iz nikhroma i ferro-nikhroma [Ensuring the stability of drawing and the quality of nichrome and ferronichrome strips]. *Stal' = Steel*, 2014, no. 9, pp. 53–56.

7. Snigirev A. I., Zheleznyak L. M., Snigirev N. A., Burunov A. S. Sbornaya voloka dlya volocheniya polos iz nikhroma v rezhime gidrodinamicheskogo treniya [Combined portage

for drawing nichrome strips in hydrodynamic friction mode]. *Metallurg = Metallurgist*, 2017, no. 2, pp. 87–89.

8. Ulyanitsky V. Yu., Batraev I. S., Solonenko O. P., Chesnokov A. E. Mikrostruktura i iznosostoikost' detonatsionnykh pokrytii iz SVS-poroshkov karbid titana – nikhrom razlichnogo fraktsionnogo sostava [Microstructure and wear resistance of detonation coatings from SHS powders titanium carbide - nichrome of various fractional composition]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies*, 2018, no. 3, pp. 67–73.

9. Dudova N. R., Valitov V. A., Kaibyshev R. O. Blizhnii poryadok i mekhanicheskie svoistva nikhroma [Near order and mechanical properties of nichrome]. *Doklady Akademii nauk = Reports of the Academy of Sciences*, 2009, vol. 424, no. 5, pp. 611–613.

10. Ageev E. V., Latypov R. A. Fabrication and investigation of carbide billets from powders prepared by electroerosive dispersion of tungsten-containing wastes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2014, vol. 55, no. 6, pp. 577–580.

11. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Elemental composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy. *Russian metallurgy (Metally)*, 2017, vol. 2017, no. 12, pp. 1083–1085.

12. 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.

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

14. Ageeva E. V., Zubarev M. V. Ustanovka dlya polucheniya poroshkovykh materialov, prigodnykh dlya tekhnologicheskikh protsessov vosstanovleniya i uprochneniya detalei [Installation for obtaining powder materials suitable for technological processes of restoration and hardening of parts]. *Trudy GOSNITI = Works of GOSNITI*, 2017, vol. 129, pp. 169–173.

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

16. Ageeva E. V., Ageev E. V., Chaplygin V. Yu., Gorokhov A. A. Razmernye kharakteristiki bronzovogo elektroerozionnogo poroshka, poluchennogo v vode [Dimensional characteristics of bronze electroerosion powder obtained in water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo*

gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i Technologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies, 2016, no. 1 (18), pp. 30–35.

17. Latypov R. A., Ageev E. V., Latypova G. R., Altukhov A. Yu., Ageeva E. V. Elementnyi sostav chastits poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergированием отходов твердого сплава марки VK8 [Elemental composition of powder particles obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste of the VK8 brand]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2017, no. 11, pp. 26–31.

18. 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.

19. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergированием отходов твердых сплавов – перспективnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotrak-tornoй 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. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Otsenka effektivnosti primeneniya tverdospлавnykh elektroerozionnykh poroshkov v kachestve elektrodного материала [Evaluation of the effectiveness of the use of carbide electroerosion powders as an electrode material]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2012, no. 1, pp. 19–22.

21. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergированием твердого сплава [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.

22. 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 electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 99–102.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

Бобков Евгений Александрович, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: e.bobkov@festivalnauki.ru

Evgeny A. Bobkov, Post-Graduate Student of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: e.bobkov@festivalnauki.ru

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-53-67>



Разработка и исследование высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава P6M5

С. В. Пикалов¹, Е. В. Агеев¹ ✉, А. Е. Агеева²

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

² МБОУ СОШ №53
ул. Черняховского 32, г. Курск 305018, Российская Федерация

✉ e-mail: ageev_ev@yandex.ru

Резюме

Целью настоящего исследования являлось проведение металлографических исследований высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава P6M5.

Методы. Электродиспергирование отходов сплава P6M5 осуществляли в запатентованном авторами диспергаторе металлоотходов. В качестве рабочей жидкости использовался керосин осветительный. Сплавление электроэрозионной шихты осуществляли в системе искрового плазменного сплавления SPS 25-10 "Thermal Technology" (США). Поставленные в работе задачи решались с использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов физического материаловедения, в том числе элементный состав быстрорежущих сталей изучали на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы "EDAX" (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп "QUANTA 200 3D" (Нидерланды); фазовый состав быстрорежущих сталей изучали на рентгеновском дифрактометре "Rigaku Ultima IV" (Япония); микроструктуру сплавов изучали на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов "QUANTA 600 FEG" (Нидерланды).

Результаты. Экспериментально установлено, что быстрорежущие стали из диспергированных электроэрозией частиц отходов сплава P6M5 имеют следующие характеристики: мелкозернистое строение без пор, трещин и несплошностей; основными элементами являются Fe, W, Cr, Mo и C; основными фазами являются Fe₃C, Mo₂C, Fe, W, Cr.

Заключение. Комплекс металлографических исследований новых быстрорежущих сталей, изготовленным искровым плазменным сплавлением порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов сплава P6M5 в керосине, показал высокую эффективность применения технологии искрового плазменного сплавления для обеспечения высоких механических свойств быстрорежущим сталям из диспергированных электроэрозией частиц отходов сплава P6M5.

Ключевые слова: отходы сплава; электродиспергирование; шихта; искровое плазменное сплавление; быстрорежущая сталь.

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

© Пикалов С. В., Агеев Е. В., Агеева А. Е., 2021

Финансирование: Работа выполнялась в рамках проекта внутриуниверситетского гранта № ПР2030/2021-38.

Для цитирования: 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. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-53-67>

Поступила в редакцию 22.10.2021

Подписана в печать 18.11.2021

Опубликована 17.12.2021

Development and Research of High-Strength High-Speed Steels Based on Electroerosion Dispersed Alloy Particles R6M5

Sergey V. Pikalov¹, Evgeny V. Ageev¹ ✉, Anna E. Ageeva²

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

² MBOU SOSH No. 53
Chernyakhovsky str., 32, Kursk 305018, Russian Federation

✉ e-mail: ageeva_ev@yandex.ru

Abstract

The purpose of this study was to conduct metallographic studies of high-strength high-speed steels based on electroerosion dispersed particles of alloy R6M5.

Methods. Electrodispersion of the R6M5 alloy waste was carried out in a metal waste disperser patented by the authors (RF Patent No. 2449859). Lighting kerosene was used as the working fluid. The fusion of the electroerosion charge was carried out in the spark plasma fusion system SPS 25-10 "Thermal Technology" (USA). The tasks set in the work were solved using modern equipment and complementary methods of physical materials science, including: the elemental composition of high-speed steels was studied on an energy dispersive X-ray analyzer of the company "EDAX" (Netherlands), embedded in a scanning electron microscope "QUANTA 200 3D" (Netherlands); the phase composition of high-speed steels was studied on an X-ray diffractometer "Rigaku Ultima IV" (Japan); The microstructure of the alloys was studied using an electron-ion scanning (scanning) microscope with field emission of electrons "QUANTA 600 FEG" (Netherlands).

Results. It has been experimentally established that high-speed steels made of electroerosion dispersed waste particles of alloy P6M5 have the following characteristics: fine-grained structure without pores, cracks and discontinuities; the main elements are Fe, W, Cr, Mo and C; the main phases are Fe₃C, Mo₂C, Fe, W, Cr.

Conclusion. A complex of metallographic studies of new high-speed steels produced by spark plasma fusion of powders obtained by electroerosive dispersion of alloy R6M5 waste in kerosene has shown high efficiency of using spark plasma fusion technology to provide high mechanical properties to high-speed steels from electroerosion dispersed particles of alloy R6M5 waste.

Keywords: alloy waste, electrodispersion, charge, spark plasma fusion, high-speed steel.

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

Financing: The work was carried out within the framework of the project on the intra-university grant No. PR 2030/2021-38.

Введение

Один из самых востребованных и широко распространенных сплавов в создание новых высокопрочных быстрорежущих мелкодисперсных сталей, отличающихся сверхвысокой прочностью и другими уникальными свойствами, является приоритетным направлением развития современного машиностроительного производства. Однако это развитие сдерживается проблемой чрезвычайно высокой стоимости таких материалов, связанной с дефицитностью компонентов, технологической сложностью и дороговизной их получения. Одним из путей решения названной проблемы является переработка в мелкодисперсное сырье металлоотходов, содержащих дорогостоящие компоненты, такие как W, Mo и др., силами собственных производственных мощностей предприятий при минимальных затратах энергии и экологическом уроне окружающей среды [1–13].

Существующие в настоящее время способы переработки металлоотходов в мелкодисперсное сырье являются крупнотоннажными, энергоемкими и экологически вредными.

На данный момент одной из основных проблем металлургических предприятий является широкое использование ресурсосберегающих технологий с высоким коэффициентом использования материала.

Одним из эффективных, но недостаточно изученных металлургических способов измельчения металлоотходов является электродиспергирование [14–16].

К настоящему времени в промышленности данный способ практически не применяется ввиду отсутствия полноценных комплексных сведений о составе, структуре и свойствах диспергированных электроэрозией частиц, а также сплавов, полученных на их основе.

Для оценки свойств быстрорежущих сталей из диспергированных электроэрозией частиц отходов сплава R6M5 и эффективности технологии искрового плазменного сплавления требуется проведение комплекса металлографических исследований.

Целью настоящего исследования являлось проведение металлографических исследований высокопрочных быстрорежущих сталей на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава R6M5.

Материалы и методы

Электродиспергирование отходов сплава R6M5 осуществляли на экспериментальной установке, разработанной и запатентованной [17] сотрудниками научно-образовательного центра «По-

рошковая металлургия и функциональные покрытия» Юго-Западного государственного университета [18–26].

Сплавление электророзионной шихты осуществляли в системе искрового плазменного сплавления SPS 25-10 «Thermal Technology» (США).

Исследования микроструктуры сплавов проводили на электронно-ион-

ном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов "QUANTA 600 FEG" (Нидерланды). Блок-схема, представленная на рисунке 1, показывает последовательность действий и оборудование, применяемые при изучении микроструктуры новых быстрорежущих сталей.

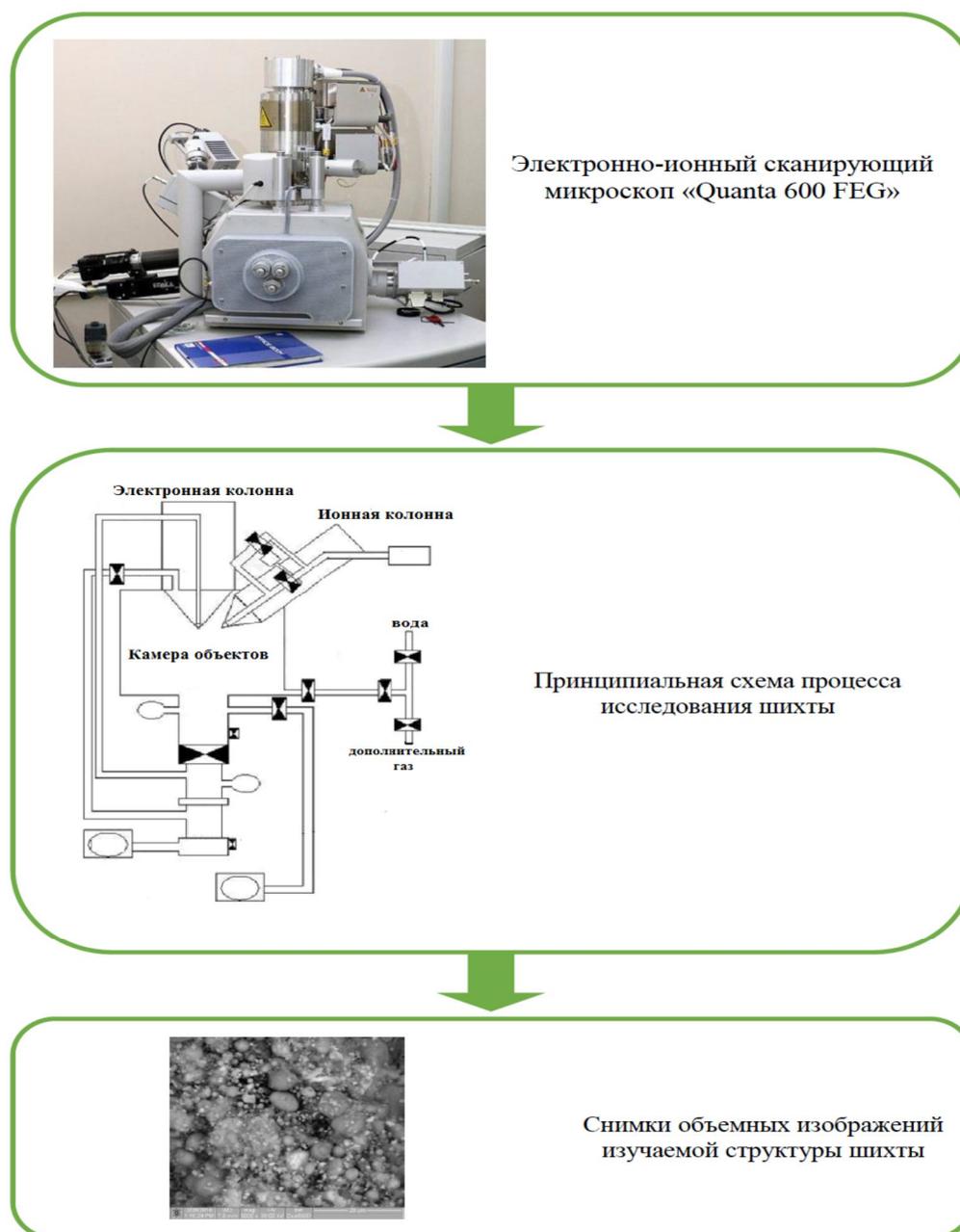


Рис. 1. Блок-схема методики исследования микроструктуры сплавов

Fig. 1. Block diagram of the methodology for studying the microstructure of alloys

Элементный состав сплавов исследовали путем проведения РСМА на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы "EDAX" (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп "QUANTA 200

3D" (Нидерланды). Блок-схема, представленная на рисунке 2, показывает последовательность действий и оборудование, применяемые при изучении элементного состава новых быстрорежущих сталей.



Рис. 2. Блок-схема методики рентгеноспектрального микроанализа сплавов

Fig. 2. Block diagram of the technique of X-ray spectral microanalysis of alloys

Блок-схема, представленная на рисунке 3, показывает последовательность действий и оборудование, применяемые

при изучении фазового состава новых быстрорежущих сталей.

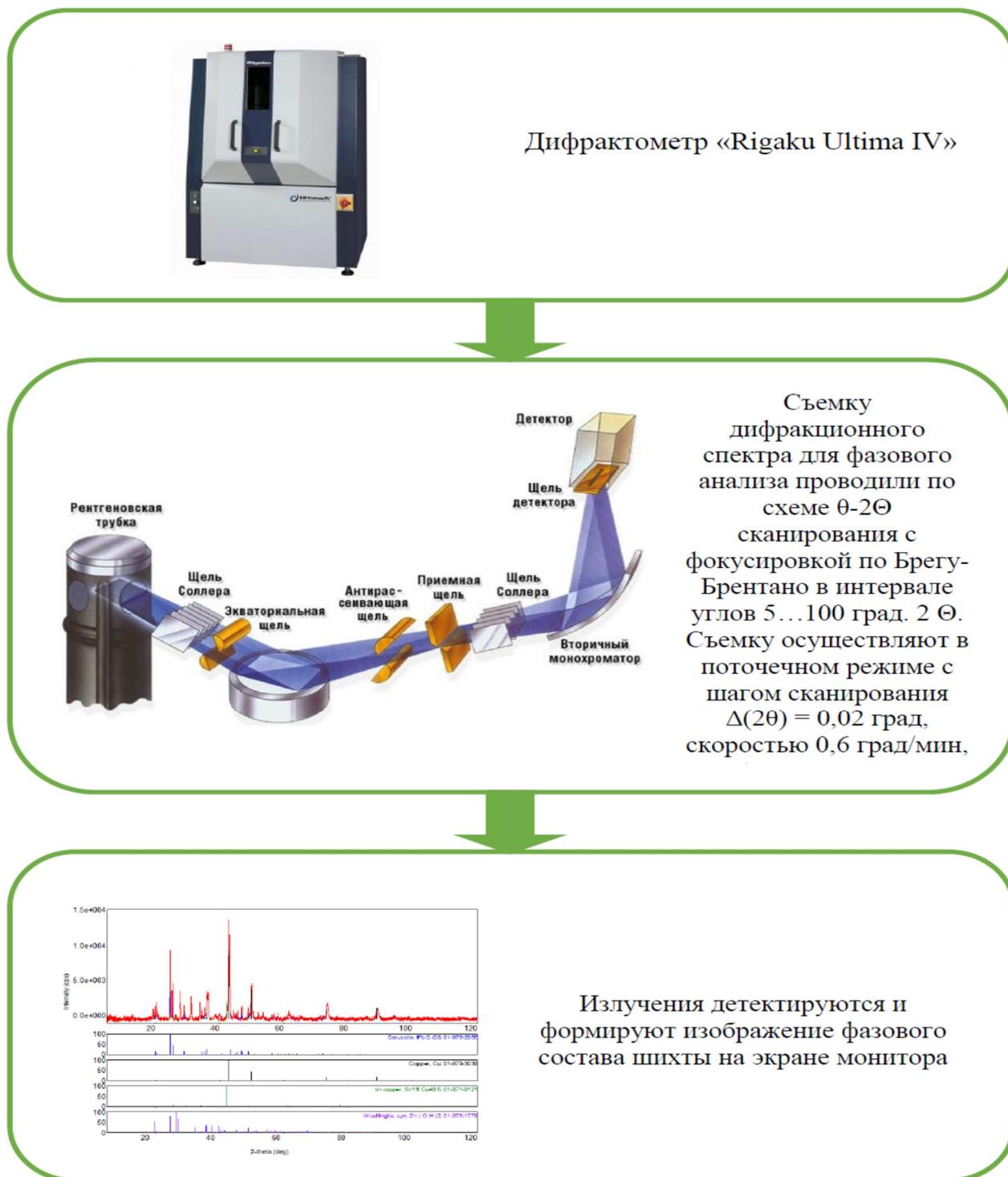


Рис. 3. Блок-схема методики исследования фазового состава

Fig. 3. Flowchart of the phase composition research methodology

Результаты и их обсуждение

Анализ микроструктур многофункциональных сплавов (рис. 4), полученных на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой

эмиссией электронов "QUANTA 600 FEG", показал, что новые сплавы имеют мелкозернистое строение, без включений, равномерное распределение фаз и отсутствие значительных пор, трещин и несплошностей.

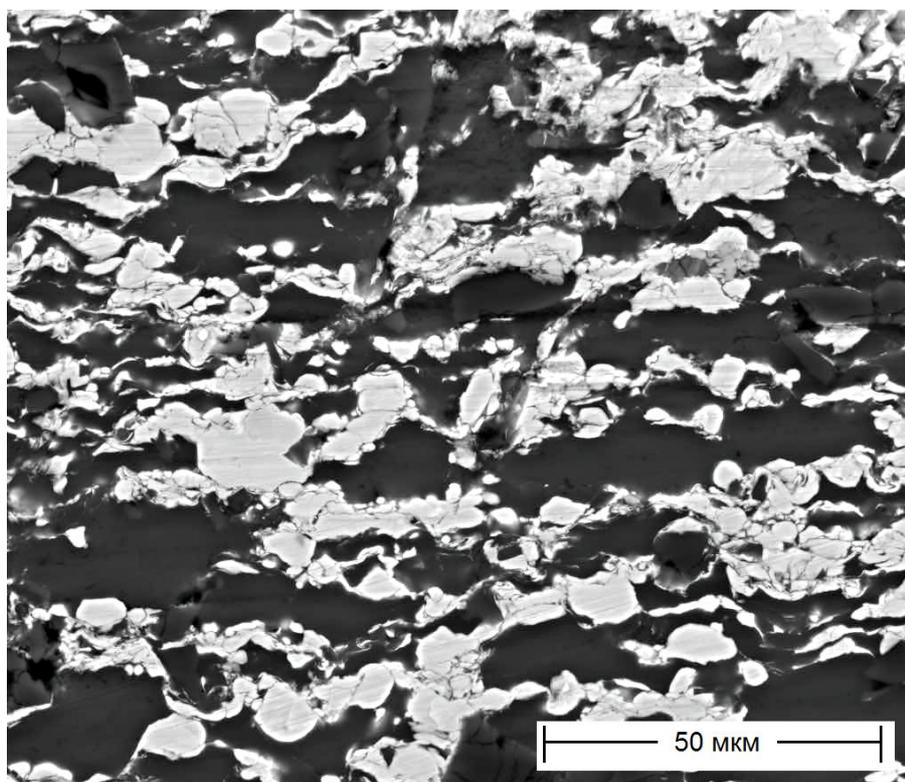


Рис. 4. Микроструктура сплава

Fig. 4. Microstructure of the alloy

Спектрограмма элементного состава новых быстрорежущих сталей представлена на рисунке 5.

Экспериментально установлено, что в функциональных сплавах на поверхности содержится углерод, а все остальные элементы, такие как Fe, W, Cr и Mo, распределены относительно равномерно.

При анализе фазового состава функциональных сплавов из электроэрозионной шихты на дифрактометре высокого разрешения "Ultima IV" Rigaku с кобальтовым анодом образцы исследуемых сплавов установили в держатель и проводили съемку.

Дифрактограмма фазового состава новых быстрорежущих сталей представлена на рисунке 6.

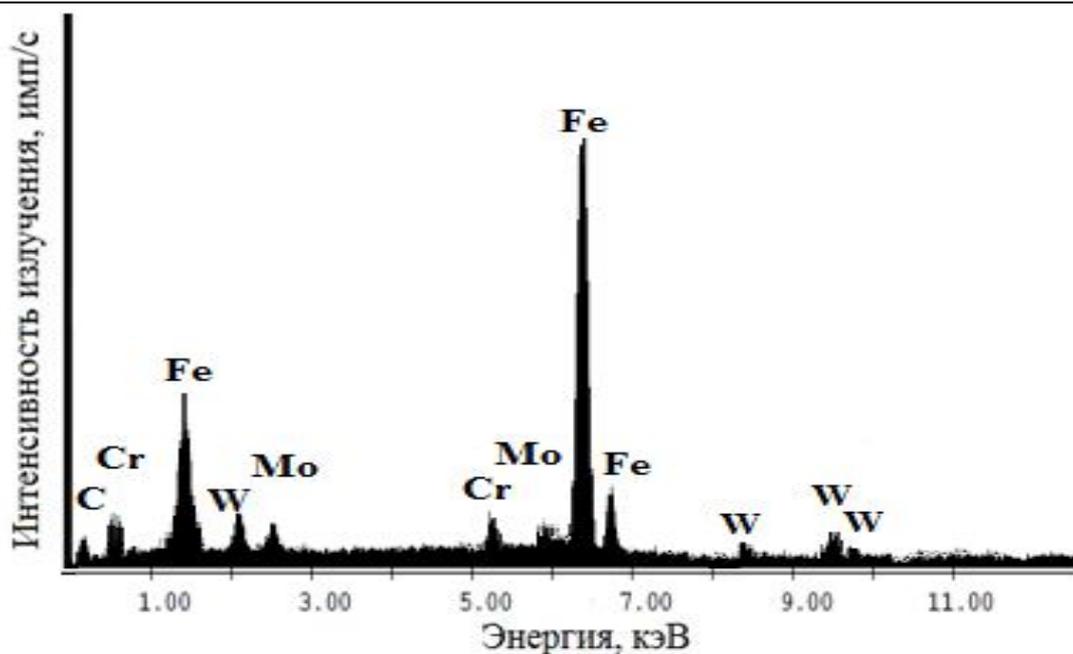


Рис. 5. Спектрограмма элементного состава сплава

Fig. 5. Spectrogram of the elemental composition of the alloy

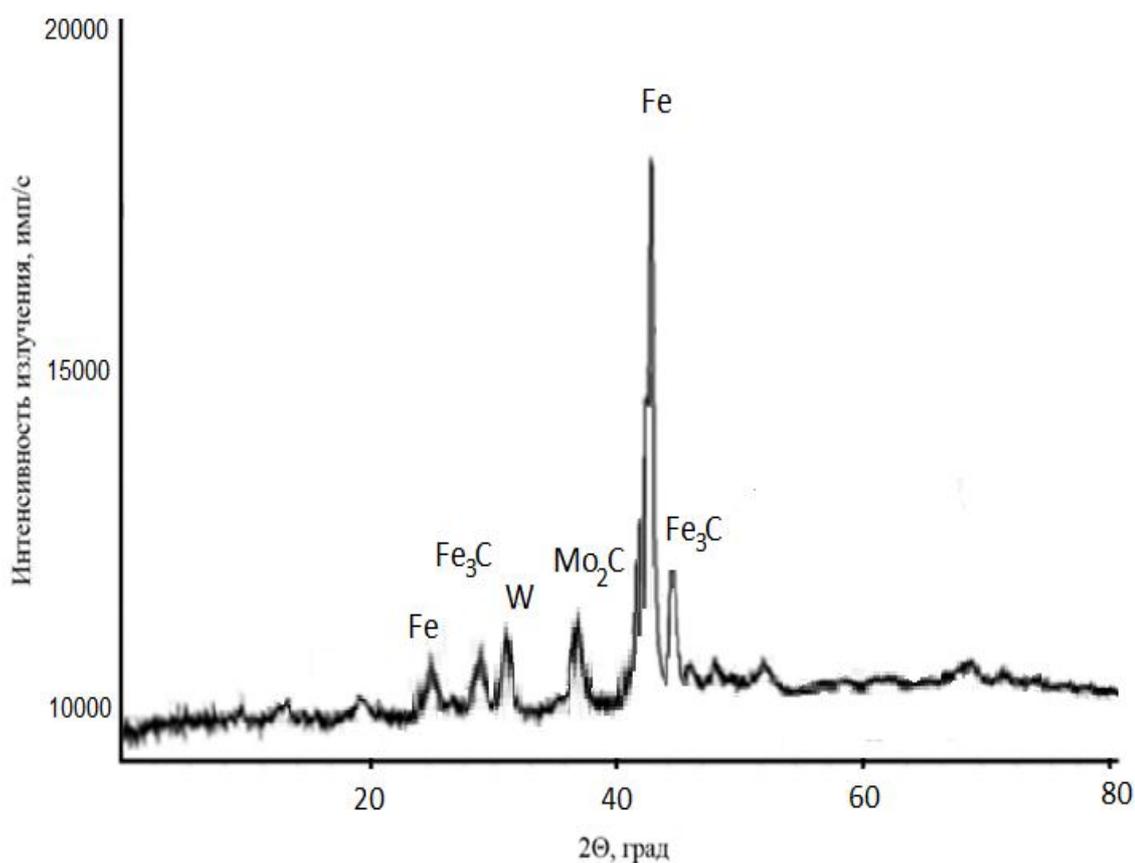


Рис. 6. Дифрактограмма фазового состава сплава

Fig. 6. Diffractogram of the phase composition of the alloy

Анализ фазового состава исследуемых сплавов показал наличие карбидных фаз: Fe_3C и Mo_2C , а также фаз чистых металлов, таких как Fe, W, Cr.

Выводы

1. Комплекс металлографических исследований новых быстрорежущих сталей, изготовленных искровым плазменным сплавлением порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов сплава Р6М5 в керосине, показал высокую эффективность применения технологии искрового плазменного сплавления для обеспечения

высоких механических свойств быстрорежущих сталей из диспергированных электроэрозией частиц отходов сплава Р6М5.

2. Экспериментально установлено, что быстрорежущие стали из диспергированных электроэрозией частиц сплава Р6М5 имеют следующие характеристики:

- мелкозернистое строение, без пор, трещин и несплошностей;
- основными элементами являются Fe, W, Cr, Mo и C;
- основными фазами являются Fe_3C , Mo_2C , Fe, W, Cr.

Список литературы

1. Change in high temperature wear resistance of high speed steel by plasma nitriding / В. К. Rakhadilov, L. G. Zhurerova, M. Scheffler, A. K. Khassenov // Вестник Карагандинского университета. Серия: Физика. 2018. № 3 (91). С. 59–65.

2. Structure and phase composition of high - speed steels / В. К. Rakhadilov, W. Wieleba, M. K. Kylyshkanov, A. B. Kenesbekov, M. Maulet // Вестник Карагандинского университета. Серия: Физика. 2020. № 2 (98). С. 83–92.

3. Влияние режимов термической обработки на структуру и физико-механические свойства быстрорежущей стали / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, М. А. Гурьев, А. А. Бердыченко, Е. В. Черных // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15, № 1. С. 103–108.

4. Влияние термической обработки на структуру и свойства быстрорежущей стали / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, М. А. Гурьев, А. А. Бердыченко // Ползуновский альманах. 2017. № 4-5. С. 128–132.

5. Упрочнение контактных поверхностей инструмента из быстрорежущих сталей дисперсно-упрочненным композитным хромовым покрытием / С. Ю. Жачкин, А. И. Болдырев, А. А. Болдырев, Н. А. Пеньков, В. В. Михайлов, О. А. Сидоркин // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. № 12 (156). С. 572–574.

6. Лавро В. Н. Исследование и разработка технологии нанесения износостойких ионно-плазменных покрытий на режущий инструмент из быстрорежущей стали // Современные материалы, техника и технологии. 2017. № 6 (14). С. 36–41.

7. Малушин Н. Н., Валуев Д. В., Осипов Е. Г. Возможность применения при многослойной наплавке эффекта кинетической пластичности в быстрорежущих сталях при мартенситном и бейнитном превращении // *Современные материалы, техника и технологии*. 2017. № 7 (15). С. 53–57.
8. Шабалин В. Н. Структура и свойства быстрорежущей стали, микролегированной бором при ЭШП отходов инструмента // *Ползуновский альманах*. 2017. № 1. С. 58–63.
9. Байков А. М., Баранова Л. И., Купалова И. К. Карбиды типы МС в вольфрамомолибденовых быстрорежущих сталях // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1974. № 6. С. 72–74.
10. Морозов С. И. Применение современных программных средств для расчета процесса кристаллизации быстрорежущих сталей // *Электротехнология*. 2015. № 9. С. 19–21.
11. Крукович В. В., Борисова Л. Г. Изменение структур и свойств быстрорежущих сталей в результате легирования и сложной термической обработки // *Научный форум. Сибирь*. 2016. Т. 2, № 1. С. 19–20.
12. Хараев Ю. П., Грешилов А. Д. Исследования карбидной фазы литой быстрорежущей стали // *Современные наукоемкие технологии*. 2007. № 11. С. 47–48.
13. Чаус А. С. Структурные и фазовые превращения при термической обработке литой быстрорежущей стали с повышенным содержанием хрома // *Физика металлов и материаловедение*. 2008. Т. 106, № 1. С. 85–92.
14. Куц В. В., Ивахненко А. Г., Агеева Е. В. Строение и свойства порошковой быстрорежущей стали, полученной электроэрозионным диспергированием в воде // *Современные материалы, техника и технологии*. 2017. № 5 (13). С. 50–54.
15. Характеристики электроискровых покрытий, полученных электродами из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, А. Ю. Алтухов, В. Ю. Карпенко // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015. № 2. С. 62–65.
16. Агеева Е. В., Алтухов А. Ю., Пикалов С. В. Исследование микротвердости синтезированной порошковой быстрорежущей стали из электроэрозионных порошков, полученных в водной среде // *Современные материалы, техника и технологии*. 2015. № 1 (1). С. 13–16.
17. Патент 2449859 Российская Федерация, МПК В22Н 9/14, В23Н 1/02, В82У40/00. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 2010104316/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13.
18. Агеев Е. В., Карпенко В. Ю. Исследование свойств спеченных заготовок из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущей стали // *Современные материалы, техника и технологии*. 2016. № 4 (7). С. 10–16.

19. Агеев Е. В., Алтухов А. Ю., Воробьев Е. А. Применение электроэрозионного порошка быстрорежущей стали при восстановлении изношенных деталей автомобилей // Вестник Брянского государственного технического университета. 2016. № 4 (52). С. 192–198.

20. Агеева Е. В., Зубарев М. В. Установка для получения порошковых материалов, пригодных для технологических процессов восстановления и упрочнения деталей // Труды ГОСНИТИ. 2017. Т. 129. С. 169–173.

21. Размерные характеристики бронзового электроэрозионного порошка, полученного в воде / Е. В. Агеева, Е. В. Агеев, В. Ю. Чаплыгин, А. А. Горохов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. № 1 (18). С. 30–35.

22. Элементный состав частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердого сплава марки ВК8 / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, Г. Р. Латыпова, А. Ю. Алтухов, Е. В. Агеева // Электротехнология. 2017. № 11. С. 26–31.

23. 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.

24. 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.

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

26. 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.

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

References

1. Rakhadilov B. K., Zhurerova L. G., Scheffler M., Khassenov A. K. Change in high temperature wear resistance of high speed steel by plasma nitriding. *Vestnik Karagandinskogo*

universiteta. Seriya: Fizika = Bulletin of the Karaganda University. Physics Series, 2018, no. 3 (91), pp. 59–65.

2. Rakhadilov B. K., Wieleba W., Kylyshkanov M. K., Kenesbekov A. B., Maulet M. Structure and phase composition of high-speed steels. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya: Fizika = Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*, 2020, no. 2 (98), pp. 83–92.

3. Guryev A. M., Ivanov S. G., Guryev M. A., Berdychenko A. A., Chernykh E. V. Vliyanie rezhimov termicheskoi obrabotki na strukturu i fiziko-mekhanicheskie svoistva bystrorezhushchei stali [The influence of heat treatment modes on the structure and physico-mechanical properties of high-speed steel]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya = Fundamental problems of modern materials science*, 2018, vol. 15, no. 1, pp. 103–108.

4. Guryev A. M., Ivanov S. G., Guryev M. A., Berdychenko A. A. Vliyanie termicheskoi obrabotki na strukturu i svoistva bystrorezhushchei stali [The influence of heat treatment on the structure and properties of high-speed steel]. *Polzunovskii al'manakh = Polzunovsky Almanac*, 2017, no. 4-5, pp. 128–132.

5. Zhachkin S. Yu., Boldyrev A. I., Boldyrev A. A., Penkov N. A., Mikhailov V. V., Sidorkin O. A. Uprochnenie kontaktnykh poverkhnostei instrumenta iz bystrorezhushchikh staley dispersno-uprochnennym kompozitnym khromovym pokrytiem [Hardening of the contact surfaces of tools made of high-speed steels with a dispersed-hardened composite chrome coating]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2017, no. 12 (156), pp. 572–574.

6. Lavro V. N. Issledovanie i razrabotka tekhnologii naneseniya iznosostoikikh ionno-plazmennyykh pokrytii na rezhushchii instrument iz bystrorezhushchei stali [Research and development of technology for applying wear-resistant ion-plasma coatings to cutting tools made of high-speed steel]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2017, no. 6 (14), pp. 36–41.

7. Malushin N. N., Valuev D. V., Osipov E. G. Vozmozhnost' primeneniya pri mnogoslainoi naplavke effekta kineticheskoi plastichnosti v bystrorezhushchikh stalyakh pri martensitnom i beinitnom prevrashchenii [The possibility of applying the effect of kinetic plasticity in high-speed steels during martensitic and bainitic transformation during multilayer surfacing]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2017, no. 7 (15), pp. 53–57.

8. Shabalin V. N. Struktura i svoistva bystrorezhushchei stali, mikrolegirovannoi borom pri EShP otkhodov instrumenta [Structure and properties of high-speed steel microalloyed with boron at the ESP of tool waste]. *Polzunovskii al'manakh = Polzunovsky Almanac*, 2017, no. 1, pp. 58–63.

9. Baykov A. M., Baranova L. I., Kupalova I. K. Karbidy tipy MS v vol'framomolibdenovykh bystrorezhushchikh stalyakh [Carbides types of MS in tungsten-molybdenum high-speed steels]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallovedenie and heat treatment of metals*, 1974, no. 6, pp. 72–74.

10. Morozov S. I. Primenenie sovremennykh programmnykh sredstv dlya rascheta protsessa kristallizatsii bystrorezhushchikh stali [Application of modern software tools for calculating the crystallization process of high-speed steels]. *Elektrometallurgiya = Electro-metallurgy*, 2015, no. 9, pp. 19–21.

11. Krukovich V. V., Borisova L. G. Izmenenie struktur i svoystv bystrorezhushchikh stali v rezul'tate legirovaniya i slozhnoi termicheskoi obrabotki [Changing the structures and properties of high-speed steels as a result of alloying and complex heat treatment]. *Nauchnyi forum. Sibir' = Scientific Forum. Siberia*, 2016, vol. 2, no. 1, pp. 19–20.

12. Kharaev Yu. P., Greshilov A. D. Issledovaniya karbidnoi fazy litoi bystrorezhushchei stali [Studies of the carbide phase of cast high-speed steel]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii = Modern high-tech technologies*, 2007, no. 11, pp. 47–48.

13. Chaus A. S. Strukturnye i fazovye prevrashcheniya pri termicheskoi obrabotke litoi bystrorezhushchei stali s povyshennym sodержaniem khroma [Structural and phase transformations during heat treatment of cast high-speed steel with a high chromium content]. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of metals and metallurgy*, 2008, vol. 106, no. 1, pp. 85–92.

14. Kutz V. V., Ivakhnenko A. G., Ageeva E. V. Stroenie i svoystva poroshkovoi bystrorezhushchei stali, poluchenoii elektroerozionnym dispergirovaniem v vode [Structure and properties of high-speed powder steel obtained by electroerosive dispersion in water]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2017, no. 5 (13), pp. 50–54.

15. Ageeva E. V., Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Yu., Karpenko V. Yu. Kharakteristiki elektroiskrovykh pokrytii, poluchennykh elektrodami iz elektroerozionnykh poroshkov bystrorezhushchei stali [Characteristics of electric spark coatings obtained by electrodes from high-speed steel electroerosion powders]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2015, no. 2, pp. 62–65.

16. Ageeva E. V., Altukhov A. Yu., Pikalov S. V. Issledovanie mikroverdosti sintezirovannoi poroshkovoi bystrorezhushchei stali iz elektroerozionnykh poroshkov, poluchennykh v vodnoi srede [Investigation of microhardness of synthesized high-speed powder steel from electroerosive powders obtained in an aqueous medium]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2015, no. 1 (1), pp. 13–16.

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

18. Ageev E. V., Karpenko V. Yu. Issledovanie svoystv spechennykh zagotovok iz poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov bystrorezhushchei stali [Investigation of the properties of sintered blanks from powders obtained by electroerosive dispersion of high-speed steel waste]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2016, no. 4 (7), pp. 10–16.

19. Ageev E. V., Altukhov A. Yu., Vorobyev E. A. Primenenie elektroerozionnogo poroshka bystrorezhushchei stali pri vosstanovlenii iznoshennykh detalei avtomobilei [The use of high-speed steel electroerosion powder in the restoration of worn-out car parts]. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Bryansk State Technical University*, 2016, no. 4 (52), pp. 192–198.

20. Ageeva E. V., Zubarev M. V. Ustanovka dlya polucheniya poroshkovykh materialov, prigodnykh dlya tekhnologicheskikh protsessov vosstanovleniya i uprochneniya detalei [Installation for obtaining powder materials suitable for technological processes of restoration and hardening of parts]. *Trudy GOSNITI = Works of GOSNITI*, 2017, vol. 129, pp. 169–173.

21. Ageeva E. V., Ageev E. V., Chaplygin V. Yu., Gorokhov A. A. Razmernye kharakteristiki bronzovogo elektroerozionnogo poroshka, poluchennogo v vode [Dimensional characteristics of bronze electroerosion powder obtained in water]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwestern State University. Series: Engineering and Technology*, 2016, no. 1 (18), pp. 30–35.

22. Latypov R. A., Ageev E. V., Latypova G. R., Altukhov A. Yu., Ageeva E. V. Elementnyi sostav chastits poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdogo splava marki VK8 [Elemental composition of powder particles obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste of the VK8 brand]. *Elektrometallurgiya = Electrometallurgy*, 2017, no. 11, pp. 26–31.

23. 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.

24. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of 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.

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

26. Ageev E. V., Semenikhin B. A., Ageeva E. V., Latypov R. A. Issledovanie khimicheskogo sostava poroshkov, poluchennykh elektroerozi-onnym dispergировaniem tverdogo сплава [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.

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

Информация об авторах / Information about the Authors

Пикалов Сергей Владимирович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: drevojog@gmail.com, ORCID: 0000-0001-9173-5704

Sergey V. Pikalov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: drevojog@gmail.com, ORCID: 0000-0001-9173-5704

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

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

Агеева Анна Евгеньевна, ученица МБОУ СОШ № 53, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageevaanna2004@yandex.ru

Anna E. Ageeva, Student MBOU Secondary school No. 53, Kursk, Russian Federation, e-mail: ageevaanna2004@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-68-77>

Исследование проливаемости литейной формы при проектировании литниковой системы отливки корпуса

О. С. Зубкова¹ ✉, Е. И. Яцун¹, С. С. Болотов¹, Д. А. Зубков¹

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

✉ e-mail: zubkova-oksana@bk.ru

Резюме

Цель исследования – определение размеров и конфигурации литниковой системы для предотвращения грубых дефектов отливок, связанных с недостаточной проливаемостью формы, при получении отливки корпуса способом литья по выплавляемым моделям.

Методы. Исследования проводились методами компьютерного моделирования процесса литья по выплавляемым моделям, базирующегося на методе конечных элементов, и виртуального инжиниринга.

Для достижения поставленной цели построена 3D-модель отливки с несколькими вариантами литниковой системы. Моделирование процесса литья проводилось в программном комплексе PROCAST, при работе в котором были автоматически устранены дефекты чертежа и построены 2D- и 3D-сетки, что позволяет максимально учитывать конфигурацию отливки в процессе моделирования. В результате симуляции процесса литья были построены эпюры заполнения формы расплавом и определены места появления возможных грубых дефектов.

Результаты. По результатам компьютерного моделирования процесса литья по выплавляемым моделям корпуса с различной конфигурацией и размерами литниковой системы были определены варианты выполнения литниковой системы, обеспечивающие отсутствие грубых дефектов, связанных с недостаточной проливаемостью формы. Также учитывалась равномерность процесса кристаллизации отливки.

Заключение. Применение современных методов компьютерного моделирования позволяет существенно сократить время технологической подготовки производства, оперативно вносить изменения в конфигурацию отливок и литниковых систем, прогнозировать появление возможных дефектов и оперативно разрабатывать мероприятия по их устранению. Широкое применение в инженерной практике программных комплексов моделирующих различные литейные процессы, позволяет повысить качество выпускаемых изделий и их конкурентоспособность.

Ключевые слова: отливка; компьютерное моделирование; литье; выплавляемые модели; литниковая система.

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

Для цитирования: Исследование проливаемости литейной формы при проектировании литниковой системы отливки корпуса / О. С. Зубкова, Е. И. Яцун, С. С. Болотов, Д. А. Зубков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 4. С. 68–78. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-68-77>

Поступила в редакцию 29.10.2021

Подписана в печать 19.11.2021

Опубликована 17.12.2021

© Зубкова О. С., Яцун Е. И., Болотов С. С., Зубков Д. А., 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(4): 68–77

Investigation of the Spillability of the Casting Mold in the Design of the Gating System of the Body Casting

Oksana S. Zubkova¹ ✉, Elena I. Yatsun¹, Sergey S. Bolotov¹, Dmitry A. Zubkov¹

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

✉ e-mail: zubkova-oksana@bk.ru

Abstract

The purpose of the study is to determine the size and configuration of the gating system to prevent gross defects of castings associated with insufficient mold spillage when obtaining the body casting by the casting method.

Methods. The research was carried out using computer modeling of the casting process based on the finite element method and virtual engineering.

To achieve this goal, a 3D model of the casting with several variants of the gate system was built. Modeling of the casting process was carried out in the PROCAST software package, when working in which drawing defects were automatically eliminated and 2D and 3D grids were built, which allows you to take into account the casting configuration as much as possible during the modeling process. As a result of the simulation of the casting process, diagrams of filling the mold with melt were constructed and the places of possible gross defects were determined.

Results. Based on the results of computer modeling of the casting process for the body models with different configurations and sizes of the gating system, the variants of the gating system were determined to ensure the absence of gross defects associated with insufficient mold spillage. The uniformity of the casting crystallization process was also taken into account.

Conclusion. The use of modern computer modeling methods can significantly reduce the time of technological preparation of production, promptly make changes to the configuration of castings and gate systems, predict the appearance of possible defects and promptly develop measures to eliminate them. The widespread use in engineering practice of software complexes modeling various foundry processes makes it possible to improve the quality of manufactured products and their competitiveness.

Keywords: casting; computer modeling; casting; melting models; gating system.

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

For citation: Zubkova O. S., Yatsun E. I., Bolotov S. S., Zubkov D. A. Investigation of the Spillability of the Casting Mold in the Design of the Gating System of the Body Casting. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(4): 68–77. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-68-77>

Received 29.10.2021

Accepted 19.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Литейное производство является базой для машиностроения, авиастроения, военной отрасли. Главными направлениями развития современного литейного производства являются улучшение

качества отливок, повышение их надежности и точности, совершенствование литейных сталей и сплавов, снижение себестоимости изделий.

Применение компьютерного моделирования и визуального инжиниринга является одним из условий развития

предприятий машиностроения и широко распространено как в инженерной практике, так и при проведении исследований различного уровня. В качестве примеров можно привести работы [1–10]. Обзор программных продуктов, позволяющих моделировать различные литейные технологии, представлен в работах [11; 12].

Одним из перспективных направлений литейного производства является литье по выплавляемым моделям, позволяющее получать отливки высокого качества [13–15].

Целью проводимого исследования являлось проектирование литниковой системы, исключающей грубые дефекты

отливки из-за недостаточного заполнения литейной формы при выполнении отливки корпуса способом литья по выплавляемым моделям.

Материалы и методы

Отливка представляет собой тонкостенный корпус достаточно сложной конфигурации, выполненный из стали 20Л ГОСТ 977-88. Конструкция отливки корпуса представлена на рисунке 1. Так как способом выполнения отливки является литье по выплавляемым моделям, при проектировании были учтены рекомендации источников [16–18]. Вес отливки составляет 0,345 кг.

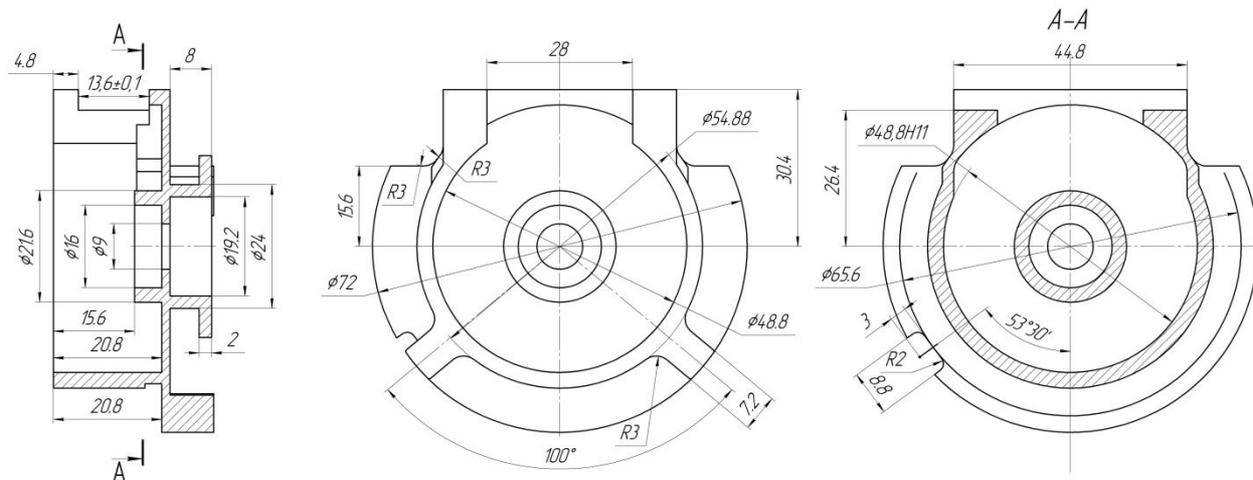


Рис. 1. Конструкция отливки корпуса

Fig. 1. Construction of the body casting

Моделирование процесса литья выполнялось в программном продукте PROCAST, для чего была создана 3D модель отливки с литниковой системой. После экспорта данной 3D модели была проведена генерация 2D- и 3D-конечно-элементной сетки (рис. 2) и проведено

автоматическое исправление ошибок модели. Более подробно основные этапы моделирования в системе PROCAST рассмотрены в работах [19–21].

Исследования выполнялись для температуры расплава 1600°C с нагревом формы до температуры 900°C.

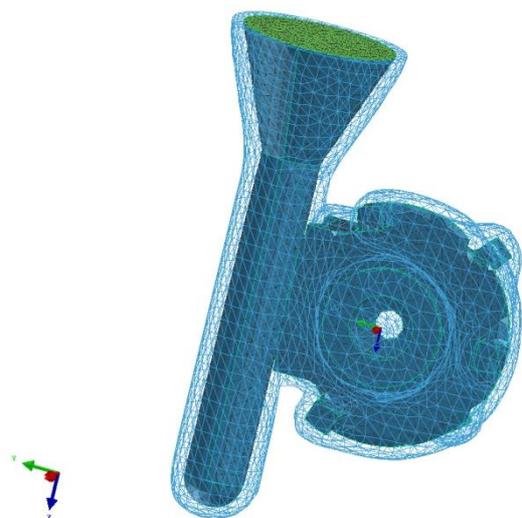


Рис. 2. Отливка с литниковой системой после построения 3D-сетки

Fig. 2. Casting with a gating system after building a 3D grid

Результаты и их обсуждение

В ходе исследования было рассмотрено четыре варианта исполнения литниковой системы отливки.

В первом варианте было выбрано вертикальное расположение отливки относительно хвостовика с узким щелевидным литниковым каналом. Размеры

стояка при этом составили $\varnothing 22$ мм с высотой 134 мм, литниковая чаша с максимальным диаметром $\varnothing 56$ мм и высотой 45 мм. В результате компьютерного моделирования была получена эпюра проливаемости формы (рис. 3, а), на которой видно, что заполнения формы не происходит и кристаллизация начинается раньше, чем происходит заполнение полости отливки.

Во втором варианте было выполнено увеличение размеров литниковой чаши с целью увеличения давления расплава в литниковой системе. Увеличение проходило до размеров $\varnothing 155$ мм \times 85 мм. Проливаемость при таком изменении размеров улучшилась (рис. 3, б), но происходит недолив в верхней части отливки с высокой вероятностью получения в этом месте значительного дефекта. Таким образом, изменение размеров литейной чаши без коррекции остальных элементов литниковой системы признано нерациональным.

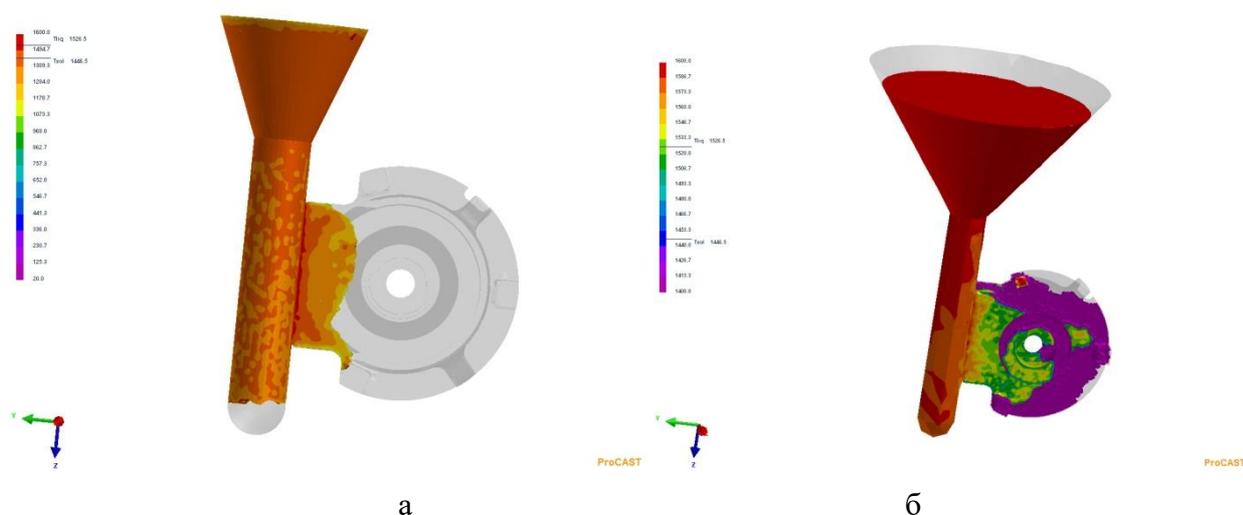


Рис. 3. Фрагмент эпюры проливаемости: а – для исполнения 1; б – для исполнения 2

Fig. 3. Fragment of the spill plot: а – for execution 1; б – for execution 2

В третьем исполнении литниковой системы приняты размеры стояка $\varnothing 32 \text{ мм} \times 140 \text{ мм}$. Также проводилось увеличение площади поперечного сечения литникового канала.

Анализ эпюры проливаемости позволяет сделать вывод о заполнении полости отливки и начале процесса кристаллизации от периферии отливки к стояку, что снижает вероятность появления усадочных раковин в теле отливки (рис. 4, а). Однако широкий щелевидный литевой канал затрудняет отделение отливки от стояка. К недостаткам данного

исполнения можно отнести и увеличенные размеры литниковой чаши.

В четвертом исполнении отливка располагается под углом к стояку, используется узкий щелевой литниковый канал трапецевидальной формы. Размеры стояка $\varnothing 22 \text{ мм} \times 140 \text{ мм}$, литниковой чаши $\varnothing 80 \text{ мм} \times 50 \text{ мм}$. Заливка полости отливки происходит в полном объеме (рис. 4, б). Изменение температуры в различных точках формы в процессе заливки и в процессе кристаллизации позволяет признать этот вариант лучшим из рассмотренных.

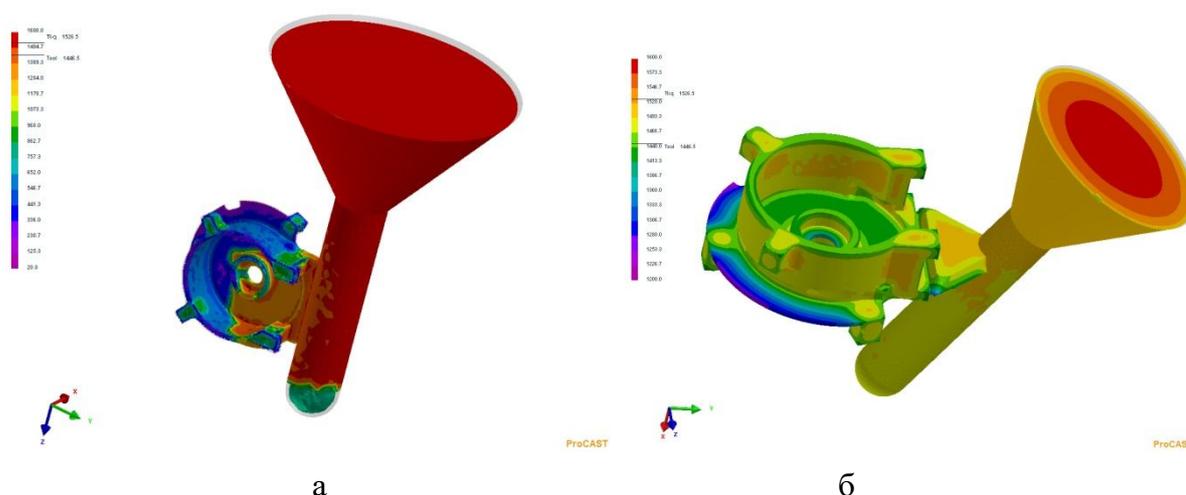


Рис. 4. Фрагмент эпюры проливаемости: а – для исполнения 3; б – для исполнения 4

Fig. 4. Fragment of the spill plot: а – for execution 3; б – for execution 4

Выводы

В ходе проведенного исследования были рассмотрены четыре варианта выполнения литниковой системы для отливки корпуса, проведено компьютерное моделирование процесса литья по выплавляемым моделям.

На основании полученных эпюр проливаемости выбран оптимальный вариант с наклонным расположением отливки относительно стояка и с узким щелевым литниковым каналом трапецевидальной формы.

Предложенная конфигурация литниковой системы позволит избежать по-

явления грубых дефектов отливки корпуса и может быть использована

для проведения более детальных исследований.

Список литературы

1. Яковлев А. Д., Пустовалов Д. О., Овчинников А. М. Оптимизация литниково-питающей системы для отливки «Корпус» с применением 3D-твердотельного моделирования и системы PROCAST // *Master's Journal*. 2013. № 1. С. 37–41.

2. Применение методов компьютерного моделирования при изготовлении сложно-контурной отливки / В. А. Дуюнова, С. В. Молодцов, А. А. Леонов, А. В. Трапезников // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). С. 3–11.

3. Компьютерное моделирование распределения температуры на поверхности формы и внутри отливки при высокоградиентной направленной кристаллизации / Ю. А. Бондаренко, А. Б. Ечин, В. Е. Баженов, А. В. Колтыгин // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2017. № 4. С. 53–61.

4. Тонкович А. А., Скворцов А. А. Расчет вертикальных литниковых систем с использованием стандартных элементов // *Литье и металлургия*. 2016. № 1 (82). С. 136–150.

5. Колтыгин А. В., Баженов В. Е. Об особенностях расчета усадочных дефектов в отливках с использованием программного пакета PROCAST // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2009. № 5. С. 36–38.

6. Стариков В. С., Зубкова О. С., Зубков Д. А. Моделирование процесса литья в оболочковую форму для детали «корпус» в САПР SOLIDWORKS // *Современные материалы, техника и технологии*. 2019. № 6 (27). С. 23–26.

7. Сулова И. В. Моделирование линейных процессов заливки и кристаллизации с применением программного обеспечения "PROCAST" // *Актуальные вопросы систем качества и экологизации производства: материалы Всероссийской научно-практической конференции*. Курган: Курган. гос. ун-т, 2020. С. 190–192.

8. Пустовалов Д. О. Оптимизация конструкции прибылей для стальных отливок сложной конфигурации с последующим анализом в программном комплексе PROCAST // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2012. Т. 14, № 3. С. 63–67.

9. Перфилова В. Ю., Широких Э. В. Снижение уровня брака отливок с помощью компьютерного моделирования литейного процесса в PROCAST // *Комплексные проблемы развития науки, образования и экономики региона*. 2014. № 2 (5). С. 106–111.

10. Трапезников Н. В., Шумков А. А., Матыгуллина Е. В. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния керамического стержня в процессе проковки // *Теория и технология металлургического производства*. 2020. № 4 (35). С. 29–34.

11. Никаноров А. В. Сравнительный анализ компьютерных программ для моделирования литейных процессов // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22, № 11 (142). С. 209–218.
12. Использование современных систем моделирования и контроля для производства отливок ответственного назначения / К. А. Батышев, В. А. Кателин, К. Г. Семенов, С. Н. Панкратов, С. В. Колосков, А. В. Васияров // Современные материалы, техника и технологии. 2018. № 1 (16). С. 4–10.
13. Родионова М. П. Рекомендации по устранению дефектов при литье по выплавляемым моделям // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2016. Т. 2, № 12. С. 202–203.
14. Вдовин К. Н., Феоктистов Н. А., Овчинникова М. В. Компьютерное моделирование физического питания отливки «колесо» в литье по выплавляемым моделям // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. 2018. № 17. С. 98–101.
15. Леушина, Л. И., Ульянов В. А., Нищенков А. В. Инновационные технические решения повышения трещиностойкости оболочковых форм литья по выплавляемым моделям // Теория и технология металлургического производства. 2013. № 1 (13). С. 48–49.
16. Шкленник Я. И. Литье по выплавляемым моделям / под ред. Я. И. Шкленника и В. И. Озерова. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1971. 436 с.
17. Литейное производство / под ред. И. Б. Куманина. М.: Машиностроение, 1971. 319 с.
18. Озеров В. А., Гаранин В. О. Литье повышенной точности по разовым моделям. М.: Высшая школа, 1988. 85 с.
19. Основные этапы моделирования процесса литья по выплавляемым моделям заготовки корпуса в программном комплексе PROCAST / О. С. Зубкова, В. С. Стариков, Д. А. Зубков, С. С. Болотов // Техника и технологии: пути инновационного развития: сборник научных трудов 9-й Международной научно-практической конференции: в 2-х т. Курск: Университетская книга, 2020. С. 185–190.
20. Абдуллин А. Д. Новые возможности программного комплекса PROCAST 2017 в области моделирования литейных процессов // Металлург. 2017. № 6. С. 20–25.
21. Кучин П. С. Использование программного комплекса PROCAST // Литейное производство. 2007. № 7. С. 27–30.

References

1. Yakovlev A. D., Pustovalov D. O., Ovchinnikov A. M. Optimizatsiya litnikovo-pitayushchei sistemy dlya otlivki "Korpus" s primeneniem 3D tverdotel'nogo modelirovaniya i sistemy PROCAST [Optimization of Gating-feeding system for the casting of a "Case" with the use of 3D solid modeling and system PROCAST]. *Master's Journal*, 2013, no. 1, pp. 37–41.

2. Duyunova V. A., Molodtsov S. V., Leonov A. A., Trapeznikov V. A. *Primenenie metodov komp'yuternogo modelirovaniya pri izgotovlenii slozhnokonturnoi otlivki* [Application of computer simulation techniques in the manufacture of selenocentric castings]. *Trudy VIAM = Works of VIAM*, 2019, no. 11 (83), pp. 3–11.

3. Bondarenko Yu. A., Echin A. B., Bazhenov V. E., Koltygin A. V. *Komp'yuternoe modelirovanie raspredeleniya temperatury na poverkhnosti formy i vntri otlivki pri vysokogradientnoi napravlennoi kristallizatsii* [Computer modeling of the temperature distribution on the mold surface and inside the casting with highly gradient directed crystallization]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tsvetnaya metallurgiya = Izvestia of higher educational institutions. Non-ferrous metallurgy*, 2017, no. 4, pp. 53–61.

4. Tonkovich A. A., Skvortsov A. A. *Raschet vertikal'nykh litnikovyykh sistem s ispol'zovaniem standartnykh elementov* [Calculation of vertical gate systems using standard elements]. *Lit'e i metallurgiya = Casting and metallurgy*, 2016, no. 1 (82), pp. 136–150.

5. Bazhenov V. E. *Ob osobennostyakh rascheta usadochnykh defektov v otlivkakh s ispol'zovaniem programmnoho paketa PROCAST* [On the features of calculating shrinkage defects in castings using the PROCAST software package]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tsvetnaya metallurgiya = Izvestiya vse. Non-ferrous metallurgy*, 2009, no. 5, pp. 36–38.

6. Starikov V. S., Zubkova O. S., Zubkov D. A. *Modelirovanie protsessa lit'ya v obolochkovuyu formu dlya detali "korpuz" v SAPR SOLIDWORKS* [Modeling of the process of casting into a shell mold for the "housing" part in CAD SOLIDWORKS]. *Sovremennyye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2019, no. 6 (27), pp. 23–26.

7. Suslova I. V. [Modeling of linear pouring and crystallization processes using PROCAST software]. *Aktual'nye voprosy sistem kachestva i ekologizatsii proizvodstva. Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Current issues of quality systems and greening of production. Materials of the All-Russian Scientific and practical Conference]. Kurgan, Kurgan. Univ. Publ., 2020, pp. 190–192. (In Russ.)

8. Pustovalov D. O. *Optimizatsiya konstruksii pribylei dlya stal'nykh otlivok slozhnoi konfiguratsii s posleduyushchim analizom v programmnom komplekse PROCAST* [Optimization of the profit structure for steel castings of complex configuration with subsequent analysis in the PROCAST software package]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie = Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Mechanical engineering, materials science*, 2012, vol. 14, no. 3, pp. 63–67.

9. Perfilova V. Yu., Shirokikh E. V. *Snizhenie urovnya braka otlivok s pomoshch'yu komp'yuternogo modelirovaniya liteinogo protsessa v PROCAST* [Reduction of the level of castings defects using computer modeling of the casting process in PROCAST]. *Kompleksnyye*

problemy razvitiya nauki, obrazovaniya i ekonomiki regiona = Complex problems of the development of science, education and economy of the region, 2014, no. 2 (5), pp. 106–111.

10. Trapeznikov N. V., Shumkov A. A., Matygullina E. V. Matygullina E. V. Matematicheskoe modelirovanie napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya keramicheskogo sterzhnya v protsesse prokalki [Mathematical modeling of the stress-strain state of a ceramic rod during calcination]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva = Theory and technology of metallurgical production*, 2020, no. 4 (35), pp. 29–34.

11. Nikanorov A. V. Sravnitel'nyi analiz komp'yuternykh programm dlya modelirovaniya liteinykh protsessov [Comparative analysis of computer programs for modeling foundry processes]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Irkutsk State Technical University*, 2018, vol. 22, no. 11 (142), pp. 209–218.

12. Batyshev K. A., Katelin V. A., Semenov K. G., Pankratov S. N., Koloskov S. V., Vasiyarov A. V. Ispol'zovanie sovremennykh sistem modelirovaniya i kontrolya dlya proizvodstva otlivok otvetstvennogo naznacheniya [The use of modern modeling and control systems for the production of castings of responsible purpose]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern materials, equipment and technologies*, 2018, no. 1 (16), pp. 4–10.

13. Rodionova M. P. Rekomendatsii po ustraneniyu defektov pri lit'e po vyplavlyaemym modelyam [Recommendations for the elimination of defects in casting by melting models]. *Aktual'nye problemy aviatsii i kosmonavтики = Actual problems of aviation and cosmonautics*, 2016, vol. 2, no. 12, pp. 202–203.

14. Vdovin K. N., Feoktistov N. A., Ovchinnikova M. V. Komp'yuternoe modelirovanie fizicheskogo pitaniya otlivki "koleso" v lit'e po vyplavlyaemym modelyam [Computer modeling of the physical power of the casting "wheel" in casting by smelted models]. *Tekhnologii metallurgii, mashinostroeniya i materialoobrabotki = Technologies of metallurgy, mechanical engineering and material processing*, 2018, no. 17, pp. 98–101.

15. Leushina L. I., Ulyanov V. A., Nischenkov A. V. Innovatsionnye tekhnicheskie resheniya povysheniya treshchinostoikosti obolochkovykh form lit'ya po vyplavlyaemym modelyam [Innovative technical solutions for increasing the crack resistance of shell casting forms according to smelted models]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva = Theory and technology of metallurgical production*, 2013, no. 1 (13), pp. 48–49.

16. Lit'e po vyplavlyaemym modelyam [Casting by smelted models]; ed. by Ya. I. Shklennik and V. I. Ozerov. 2th ed., revised and supplemented. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1971. 436 p.

17. Kumanin I. B. Liteinoe proizvodstvo [Foundry production]; ed. by I. B. Kumanin. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1971. 319 p.

18. Ozerov, V. A., Garanin V. O. Lit'e povyshennoi tochnosti po razovym modelyam [Casting of increased accuracy according to one-time models]. Moscow, Vyshaya shkola Publ., 1988. 85 p.

19. Zubkova O. S., Starikov V. S., Zubkov D. A., Bolotov S. S. [The main stages of modeling the casting process by melting models of the body billet in the PROCAST software package]. *Tekhnika i tekhnologii: puti innovatsionnogo razvitiya. Sbornik nauchnykh trudov 9-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Technique and technology: ways of innovative development. Collection of scientific papers of the 9th International Scientific and Practical Conference]. Kursk, Universitetskaya kniga Publ., 2020, pp. 185–190. (In Russ.)
20. Abdullin A. D. Novye vozmozhnosti programmnoho kompleksa PROCAST 2017 v oblasti modelirovaniya liteinykh protsessov [New capabilities of the PROCAST 2017 software package in the field of modeling foundry processes]. *Metallurg = Metallurg*, 2017, no. 6, pp. 20–25.
21. Kuchin P. S. Ispol'zovanie programmnoho kompleksa PROCAST [Using the PROCAST software package]. *Liteinoe proizvodstvo = Foundry production*, 2007, no. 7, pp. 27–30.

Информация об авторах / Information about the Authors

Зубкова Оксана Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры машиностроительных технологий и оборудования, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zubkova-oksana@bk.ru
ORCID: 0000-0002-5818-8785

Oksana S. Zubkova, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Machine-Building Technologies and Equipment, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zubkova-oksana@bk.ru
ORCID: 0000-0002-5818-8785

Яцун Елена Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры машиностроительных технологий и оборудования, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: el.yatsun@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7633-6489

Elena I. Yatsun, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Machine-Building Technologies and Equipment, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: el.yatsun@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7633-6489

Болотов Сергей Сергеевич, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: bolotoff.sereja2015@yandex.ru

Sergey S. Bolotov, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: bolotoff.sereja2015@yandex.ru

Зубков Дмитрий Андреевич, студент, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: dmitrij.zubkov.2000@bk.ru

Dmitry A. Zubkov, Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: bolotoff.sereja2015@yandex.ru

Исследования физико-химических свойств аблированных наночастиц диоксида церия при фотокаталитическом процессе

В. А. Мамонтов¹, А. Ю. Рыженкова¹, М. А. Пугачевский¹, Ф. Ф. Ниязи¹ ✉

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

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Изучение влияния размерного фактора на ширину запрещенной зоны наночастиц диоксида церия и исследование антиоксидантных свойств нанодисперсных растворов аблированных частиц диоксида церия в условиях окислительной деградации органического красителя метиленового синего при протекании фотокаталитической реакции в зависимости от их размерных характеристик и pH среды растворов.

Методы. Характеризация аблированных наночастиц диоксида церия проводилась с помощью сканирующей электронной микроскопии; выполнялось исследование в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектров поглощения образцов с помощью оптического спектрофотометра. Изучалась антиоксидантная активность аблированных наночастиц в окислительной фотокаталитической реакции на примере органического красителя метиленового синего в зависимости от размерного состава наночастиц диоксида церия и pH среды систем. Методом лазерной абляции получены наночастицы диоксида церия, обладающие выраженными антиоксидантными свойствами.

Результаты. Методом сканирующей электронной микроскопии выявлено, что в водном растворе частицы диоксида церия агрегируют. После процесса центрифугирования количество агрегатов в верхних слоях раствора с нанометровым размером порядка 10 нм увеличивается. Установлено, что при увеличении скорости центрифугирования нанодисперсных растворов растёт ширина запрещённой зоны наночастиц диоксида церия. Определены зависимости антиоксидантной активности наночастиц диоксида церия от их размерных характеристик. При увеличении pH среды растворов идёт рост интенсивности процесса инактивирования активных форм кислорода, образующихся в процессе фотокаталитической реакции.

Заключение. Наночастицы диоксида церия, аблированные импульсным лазерным излучением, являются новыми наноматериалами, представляющими собой антиоксиданты, способные инактивировать активные формы кислорода в окислительных процессах фотокаталитической реакции. Данные свойства наночастиц диоксида церия определяются содержанием на их поверхности дефектов типа кислородная вакансия.

Ключевые слова: нанодисперсный раствор; диоксид церия; лазерная абляция; ширина запрещённой зоны; кислородная вакансия; антиоксидантные свойства; фотокаталитическая реакция.

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

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-02-00599, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (з/з 2020 № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213).

Для цитирования: Исследования физико-химических свойств аблированных наночастиц диоксида церия при фотокаталитическом процессе / В. А. Мамонтов, А. Ю. Рыженкова, М. А. Пугачевский, Ф. Ф. Ниязи // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 78–94. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-78-94>

Поступила в редакцию 10.10.2021

Подписана в печать 16.11.2021

Опубликована 17.12.2021

Research of the Physical and Chemical Properties of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in the Photocatalytic Process

Vladimir A. Mamontov¹, Anna Yu. Ryzenkova¹, Maksim A. Pugachevskii¹ ✉,
Farukh F. P. Niyazi¹

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

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Abstract

Purpose of the study. Investigation of the antioxidant properties of nanodispersed solutions of ablated particles of cerium dioxide under conditions of oxidative degradation of an organic dye methylene blue during a photocatalytic reaction, depending on their size characteristics and the pH-environment of solutions.

Methods. The ablated cerium dioxide nanoparticles were characterized using scanning electron microscopy; a study was carried out in the visible and ultraviolet ranges of the absorption spectra of the samples using an optical spectrophotometer. The antioxidant activity of ablated nanoparticles in the oxidative photocatalytic reaction was studied using the example of the organic dye methylene blue, depending on the size composition of cerium dioxide nanoparticles and the pH environment of the systems. Cerium dioxide nanoparticles with pronounced antioxidant properties have been obtained by laser ablation.

Results. Scanning electron microscopy revealed that cerium dioxide particles agglomerate in an aqueous solution. After the centrifugation process, the number of agglomerates in the upper layers of the solution with a nanometer size of the order of 10 nm increases. Dependences of the antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles on their size characteristics have been determined. The data obtained during the research indicate the highest antioxidant properties of solutions with cerium dioxide nanoparticles, which were centrifuged at a speed of 13400 rpm. With an increase in the pH-medium of solutions, the intensity of the process of inactivation of reactive oxygen species formed during the photocatalytic reaction increases.

Conclusion. Cerium dioxide nanoparticles ablated by pulsed laser radiation are new nanomaterials that are antioxidants capable of inactivating reactive oxygen species in oxidative processes of a photocatalytic reaction. These properties of cerium dioxide nanoparticles are determined by the content of defects of the oxygen vacancy type on their surface.

Keywords: cerium dioxide nanodispersed solution, laser ablation, oxygen vacancy, antioxidant properties, photocatalytic reaction.

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

Funding: The research was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Fundamental Research within the framework of scientific project No. 20-02-00599, as well as with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (g/w 2020 No. 0851-2020-0035), as part of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority 2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

For citation: Mamontov V. A., Ryzhenkova A. Yu., Pugachevskii M. A., Niyai F. F. Research of the Physical and Chemical Properties of Ablated Cerium Dioxide Nanoparticles in the Photocatalytic Process. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(4): 78–94. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-78-94>

Received 10.10.2021

Accepted 16.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Диоксид церия и его физико-химические свойства представляют интерес для фундаментальной и прикладной науки и имеют широкий спектр применения в различных областях, таких, например, как пирокатализ, солнечное экранирование, твердотельная энергетика [1–3], и в биомедицинском направлении в качестве антиоксидантов в биологических системах [4–6]. При переходе в нанометровый диапазон значительно варьируются физико-химические свойства диоксида церия: претерпевают изменения ширина запрещенной зоны и температура плавления, происходит увеличение величины удельной поверхности. Нанодисперсные растворы диоксида церия инактивируют активные формы кислорода в различных окислительных процессах, таких как реакция Фентона [7]. Также наноразмерный диоксид церия способен проявлять антиокислительные и противоопухолевые свойства [8–9], т. е. существует перспектива применения наночастиц диоксида

церия для решения биомедицинских задач.

Обуславливают антиокислительные свойства наночастиц диоксида церия их структурные дефекты типа кислородные вакансии. В результате перехода в нанокристаллическое состояние на поверхности частиц диоксида церия возникает кислородная нестехиометрия за счет восстановления ионов Ce^{4+} до ионов Ce^{3+} . Проведены исследования, указывающие, что на поверхности наноразмерного диоксида церия реализуется управляемый антиоксидантный цикл – основная причина инактивации активных форм кислорода [10–12].

Метод лазерной абляции является одним из перспективных способов наноструктурирования вещества. Этим методом возможно получать наночастицы оксидов переходных металлов, обогащенные поверхностными структурными дефектами, что значительно повышает эффективность их функциональных, в частности антиоксидантных, свойств [13–19].

В данной работе приводятся результаты исследований антиоксидантных свойств нанодисперсных центрифугированных растворов аблированного диоксида церия в зависимости от частоты вращения центрифуги и рН среды растворов.

Материалы и методы

Получение наночастиц диоксида церия производилось методом лазерной абляции. С помощью иттербиевого волоконного импульсного лазера, активированного диодной накачкой IPG Photonics с опцией HighContrast (длина волны излучения 1,06 мкм, интенсивность лазерного излучения ориентировочно 10^9 Вт/м², длительность импульсов 200 мкс, частота следования импульсов до 1 кГц), слои наночастиц диоксида церия наносились на кремниевую пластину. Под действием сфокусированного лазерного излучения диоксид церия взрывообразно распылялся, образуя поток аблированных частиц. Время распыления составляло от 1 до 10 мин.

Далее полученные частицы диспергировались в ультразвуковой ванне не менее 40 минут. После диспергирования нанодисперсный раствор диоксида церия центрифугировался на различных скоростях в диапазоне от 800 до 13400 об/мин. В дальнейшем проводилась характеристика частиц диоксида церия с помощью сканирующей электронной микроскопии и ставились эксперименты для исследования антиокси-

дантных свойств нанодисперсных растворов CeO₂ с помощью спектрофотометрического метода в диапазоне от 550 до 750 нм.

Характеризация наночастиц диоксида церия выполнялась методом сканирующей электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа JEOL 6610LV. Подготовка образцов выполнялась следующим образом: после процесса лазерной абляции частицы диоксида церия диспергировали в водном растворе 40 минут, и в дальнейшем часть дисперсного раствора центрифугировалась на микроцентрифуге со скоростью 13400 об/мин в течение 5 минут. После центрифугирования из микропробирки объёмом 2 мл набирались шприцом 80% раствора от общего его объёма. Полученные образцы диспергированного и центрифугированного дисперсного раствора диоксида церия капельным путём наносились на кремниевые подложки в количестве одной капли на каждую подложку.

Для исследования зависимости значений ширины запрещённой зоны наночастиц диоксида церия от скорости центрифугирования их дисперсных растворов были сняты и обработаны спектры поглощения растворов. Центрифугирование проводилось в диапазоне скоростей от 800 до 13400 об/мин. Далее выполнялась оценка значений ширины запрещённой зоны.

Для исследования влияния размерного фактора частиц диоксида церия на эффективность их антиоксидантных

свойств был выполнен следующий эксперимент. Суть эксперимента заключалась в проведении фотокаталитической реакции в присутствии частиц оксида цинка и центрифугированных на различных частотах центрифуги частиц диоксида церия в водном растворе. Реакция проводилась на органическом веществе метиленовом синем. Исследование проводилось спектрофотометрическим методом следующим образом. После аблирования наночастицы диоксида церия диспергировались в водном растворе не менее 40 минут. Диспергированию подвергался и водный раствор с оксидом цинка в таком же временном диапазоне. В дальнейшем выполнялось центрифугирование нанодисперсных растворов диоксида церия в микропробирках объемом 2 мл в диапазоне скоростей центрифугирования от 2000 до 13400 об/мин. Дисперсный раствор оксида цинка центрифугировался 5 минут со скоростью 1000 об/мин. Далее из микропробирок с поверхности растворов шприцом набиралось 1,6 мл растворов. Предполагалось, что, несмотря на то, что в нецентрифугированном нанодисперсном растворе диоксида церия частиц больше, чем в центрифугированном, антиоксидантные свойства наночастиц CeO_2 проявляются эффективнее после процесса центрифугирования. Обусловлено это тем, что в центрифугированном растворе больше частиц с нанометровым распределением по размеру, а именно их размер не менее 30 нм. В работе [7] по-

казано, что с увеличением скорости центрифуги при центрифугировании нанодисперсных растворов диоксида церия идёт рост и их антиокислительных возможностей в реакции Фентона, т. е. более эффективное инактивирование гидроксильного радикала.

После процесса центрифугирования проводилась фотокаталитическая реакция в присутствии частиц оксида цинка массой $5 \cdot 10^{-3}$ г. Фотокаталитическая реакция проводилась 100 мин. В эксперименте использовались 8 водных систем, находящихся в кюветах. В первой кювете находился только метиленовый синий, во второй – метиленовый синий в присутствии частиц оксида цинка без наночастиц диоксида церия, в третьей – метиленовый синий в присутствии частиц оксида цинка и нецентрифугированных наночастиц диоксида церия, с четвёртой по восьмую – метиленовый синий в присутствии частиц оксида цинка и центрифугированных на различных скоростях наночастиц диоксида церия.

Для выявления зависимости антиоксидантных возможностей нанодисперсного раствора диоксида церия от pH среды растворов был поставлен следующий эксперимент. На органическом соединении метиленовом синем проведена реакция фотокатализа с присутствием частиц оксида цинка и дисперсного раствора диоксида церия с различными значениями pH в системах. Спектрофотометрическим методом фиксировались

спектры поглощения метиленового синего в процессе фотокаталитической реакции. Аблорированные частицы диоксида церия и частицы оксида цинка диспергировались не менее 40 минут. Далее растворы центрифугировались со скоростью центрифуги 1000 об/мин в течение 5 минут для частиц оксида цинка и 5000 об/мин, 10 минут для частиц диоксида церия. Процесс центрифугирования проводился с целью увеличения эффективности их фотокаталитических и антиоксидантных свойств за счёт увеличения количества в растворе частиц с нанометровым размером. Растворы диоксида церия и оксида цинка после цен-

трифугирования сливались в один стакан и разливались по кюветам. Всего в опыте были задействованы 18 систем (кюветы объёмом 2 мл). В дальнейшем в кюветы добавляли кислоту и щёлочь для различного значения pH среды растворов. Потом добавляли метиленовый синий и проводили фотокаталитическую реакцию не менее 120 минут.

Результаты и их обсуждение

Исследования сканирующей электронной микроскопии (JEOL 6610LV) показали (рис. 1), что размерный состав исходных объектов включает в себя размеры от 10 нм до 180 нм.

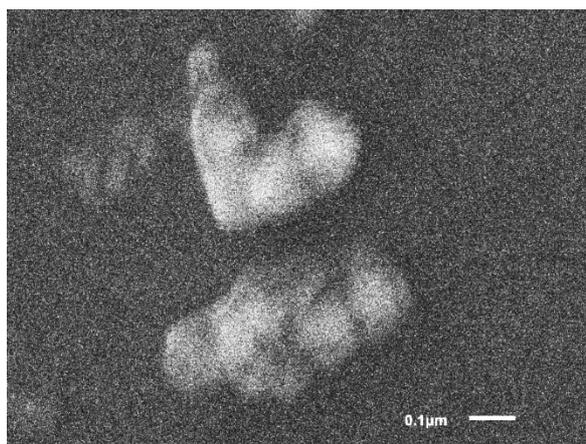


Рис. 1. Изображение сканирующей электронной микроскопии нецентрифугированных частиц диоксида церия

Fig. 1. Images on a scanning electron microscopy of non-centrifuged particles of cerium dioxide

На снимках сканирующей электронной микроскопии наблюдаются объекты, ограниченные, вероятно, водной плёнкой, внутри которых находятся частицы диоксида церия (см. рис. 1). Причиной появления таких структур является агломерация частиц диоксида церия в водном растворе. Наблюдается уменьшение размеров агломератов в процессе

центрифугирования, что указывает на эффективность данного процесса при получении агломератов или частиц с нанометровым диапазоном. В работе [20] установлено, что, используя метод центрифугирования, можно получить коллоидные системы аблорированных наночастиц CeO_2 нанодисперсного состава.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения нанодисперсных растворов аблированных частиц диоксида церия, центрифугированных при различных скоростях.

На спектрах поглощения наблюдается уменьшение оптической плотности водных систем наночастиц диоксида церия и смещение $\lambda_{гр}$ в коротковолновую

область при увеличении частоты центрифуги для нанодисперсных растворов частиц диоксида церия. В таблице представлены значения ширины запрещённой зоны для аблированных наночастиц диоксида церия при различных скоростях центрифугирования их растворов в результате обработки спектров поглощения.

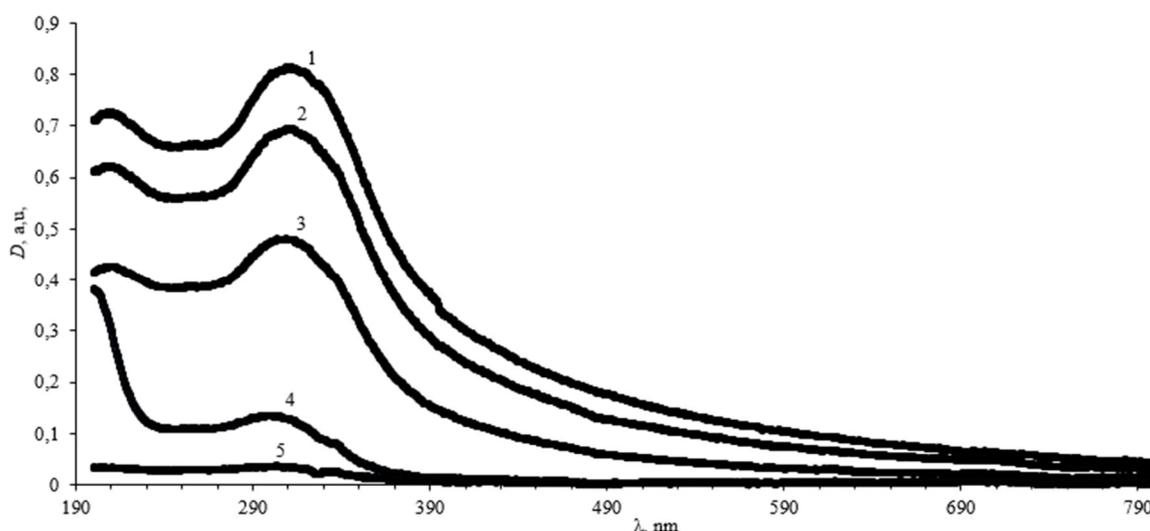


Рис. 2. Спектры поглощения нанодисперсных растворов аблированных частиц диоксида церия, которые подверглись центрифугированию при различных скоростях: 1 – нецентрифугированные; 2 – 1000 об/мин; 3 – 2000 об/мин; 4 – 5000 об/мин; 5 – 13400 об/мин

Fig. 2. Absorption spectra of nanodispersed solutions of ablated cerium dioxide, which were centrifuged at different speeds: 1 - non-centrifuged; 2 - 1000 rpm; 3 - 2000 rpm; 4 - 5000 rpm; 5 - 13400 rpm

Таблица. Значения ширины запрещённой зоны для аблированных наночастиц диоксида церия при различных скоростях центрифугирования их растворов

Table. The values of the band gap for ablated nanoparticles of cerium dioxide at different speeds of centrifugation of their solutions

ν , об/мин / ν , rpm	0	1000	2000	5000	13400
E , эВ / E , eV	2,6	2,8	3	3,2	3,5

Из таблицы видно, что происходит рост величины значений ширины запрещённой зоны аблированных наночастиц диоксида церия при увеличении скоро-

сти центрифугирования их нанодисперсных растворов. Предполагается, что данный рост обусловлен увеличением количества структурных дефектов типа кис-

лородная вакансия на поверхности частиц, т. к. в процессе центрифугирования уменьшается нанометровый диапазон частиц их размеров в растворах.

В экспериментах по окислительной дегградации органического красителя метиленового синего в процессе фотокаталитической реакции было установлено снижение оптической плотности растворов пропорционально времени облучения УФ-излучением исследуемых растворов.

В работе также были проанализированы антиоксидантные свойства наночастиц диоксида церия в зависимости от скорости центрифугирования водных растворов на их основе. На рисунке 3 представлены графики концентрации раствора метиленового синего от времени фотокатализа в присутствии наночастиц CeO_2 и частиц ZnO .

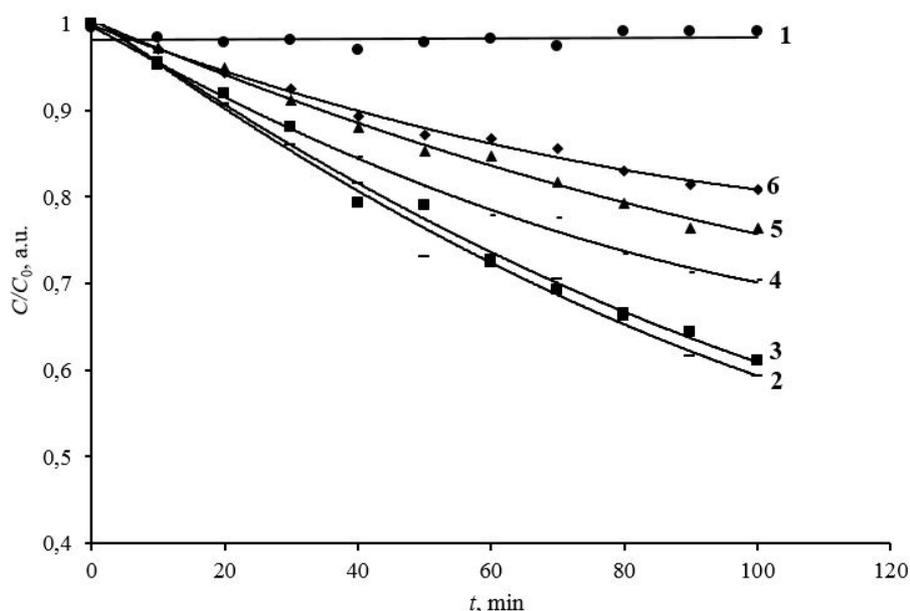


Рис. 3. Кинетические кривые метиленового синего в процессе фотокатализа: 1 – без присутствия наночастиц диоксида церия и частиц оксида цинка; 2 – без присутствия наночастиц диоксида церия и с присутствием частиц оксида цинка; 3 – с присутствием нецентрифугированных наночастиц диоксида церия и частиц оксида цинка; 4 – с присутствием центрифугированных на скорости 2000 об/мин наночастиц диоксида церия и частиц оксида цинка; 5 – с присутствием центрифугированных на скорости 5000 об/мин наночастиц диоксида церия и частиц оксида цинка; 6 – с присутствием центрифугированных на скорости 13400 об/мин наночастиц диоксида церия и частиц оксида цинка; сплошные линии – аппроксимирующие кривые

Fig. 3. Kinetic curves of methylene blue during photocatalysis: 1 - without the presence of cerium dioxide nanoparticles and zinc oxide particles; 2 - without the presence of cerium dioxide nanoparticles and with the presence of zinc oxide particles; 3 - with the presence of non-centrifuged cerium dioxide nanoparticles and zinc oxide particles; 4 - with the presence of cerium dioxide nanoparticles and zinc oxide particles centrifuged at a speed of 2000 rpm; 5 - with the presence of cerium dioxide nanoparticles and zinc oxide particles centrifuged at a speed of 5000 rpm; 6 - with the presence of cerium dioxide nanoparticles centrifuged at a speed of 13400 rpm, and zinc oxide particles, solid lines - approximating curves

Результаты экспериментов свидетельствуют, что наибольшая антиоксидантная активность проявляется в нанодисперсных растворах, центрифугированных при скорости 13400 об/мин. При нормировании полученных значений на остаточную концентрацию частиц CeO_2 после центрифугирования антиоксидантный эффект оказывается еще более выраженным.

Высокая антиоксидантная активность наночастиц, центрифугированных при скорости 13400 об/мин, может определяться большим содержанием функциональных дефектов на поверхности частиц нанодисперсного состава. Как показано в наших экспериментах [20] и работах других авторов [21–22], с уменьшением размеров частиц диоксида церия концентрация структурных дефектов в них (в частности вакансий кислорода) увеличивается. Поскольку при

центрифугировании со скоростью 13400 об/мин предельный размер частиц CeO_2 в водных растворах уменьшается до 30 нм [20], то полученные частицы должны содержать наибольшее число структурных дефектов, что в конечном итоге определяет их отличительные антиоксидантные свойства. Кроме того, резко неравновесные условия лазерной абляции, в которых происходит формирование аблированных наночастиц, способствует повышенному обогащению их поверхностными структурными дефектами [23–25].

В работе выявлена зависимость антиоксидантных свойств наночастиц диоксида церия от pH среды растворов. На рисунке 4 представлен спектр поглощения метиленового синего в процессе фотокатализа при различных значениях pH среды систем.

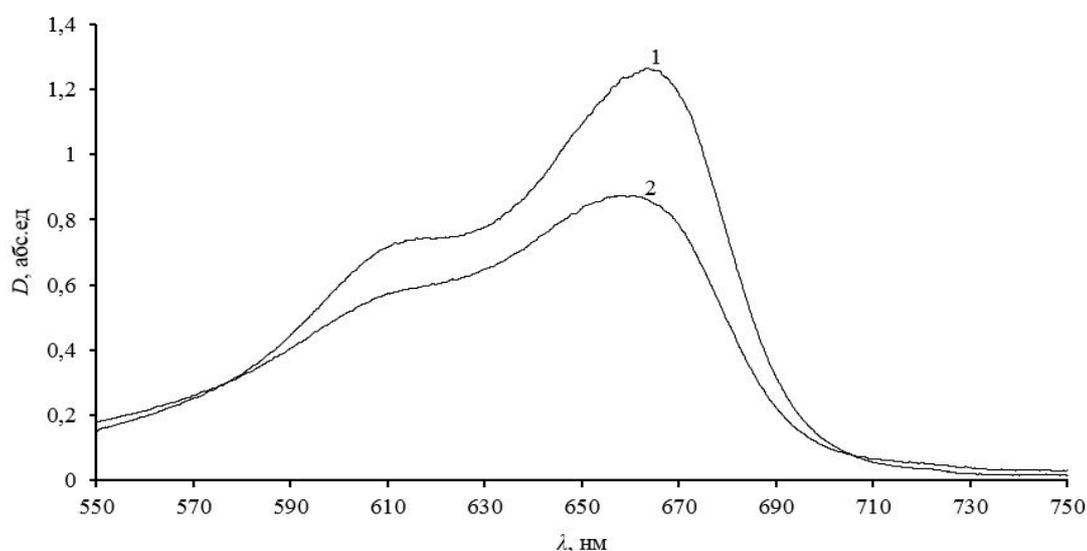


Рис. 4. Спектр поглощения раствора красителя метиленового синего в процессе проведения фотокаталитической реакции при различных значениях pH среды систем: 1 – pH = 9,07; 2 – pH = 5,5

Fig. 4. Absorption spectrum of methylene blue dye solution during the photocatalytic reaction at different pH-environment values of the systems: 1 - pH = 9,07; 2 - pH = 5,5

По представленным спектрам поглощения метиленового синего (см. рис. 4) наблюдается, что чем ближе среда растворов приближается к значениям щелочной, тем процесс деградации метиленового синего происходит менее интенсивно, чем при низких рН значениях систем, за счёт эффективного проявления антиоксидантных свойств наночастиц диоксида церия. По результатам эксперимента были построены кинетические кривые метиленового синего от величины значений рН среды систем (кювет). Далее каждая кривая аппроксимировалась линейной функцией, где скорость окислительной реакции метиленового синего в процессе фотокатализа является одним из коэффициентов линейного уравнения. В дальнейшем строился график зависимости скорости деградации метиленового синего от значений рН среды. При увеличении значений рН среды в системах с присутствием частиц оксида цинка и диоксида церия антиоксидантные свойства последних увеличиваются, т. е. эффективно ингибируют активные формы кислорода. В работе других авторов [26] установлено, что уменьшается оптическое поглощение в диапазоне 300...320 нм суспензий наночастиц диоксида церия после добавления перекиси водорода при $\text{pH} < 5$. Это может быть вызвано тем, что в кислой среде церий не восстанавливается до Ce^{3+} , а переходит в Ce^{4+} .

Наночастицы оксида церия могут служить эффективным антиоксидантом окислительных процессов, препятствуя деградации органических соединений. В результате окислительно-восстановительных реакций степень окисления церия в CeO_2 может варьироваться между Ce^{3+} и Ce^{4+} , что сопровождается появлением кислородных вакансий на поверхности и в объеме материала. Как было отмечено, эффективность работы окислительно-восстановительных циклов увеличивается с ростом количества кислородных вакансий на поверхности CeO_2 . На основе обратимого перехода между CeO_2 и Ce_2O_3 на поверхности наночастиц диоксида церия реализуется антиоксидантный цикл, эффективно устраняющий губительные для живых организмов активные формы кислорода (АФК), такие как супероксид O_2^- , пероксид водорода H_2O_2 , а также высокореакционный короткоживущий гидроксильный радикал OH^* .

Представленные результаты указывают, что наночастицы CeO_2 , полученные методом лазерной абляции, обладают хорошими антиоксидантными свойствами. При этом установлено, что с уменьшением размерного состава агрегатов аблированных частиц их антиоксидантная активность значительно увеличивается, а также в щелочной среде антиоксидантная активность нанодисперсного раствора диоксида церия выше, чем в нейтральной и кислой средах.

Выводы

1. По результатам экспериментальных данных установлено, что при увеличении скорости центрифугирования нанодисперсных растворов растёт ширина запрещённой зоны аблированных наночастиц диоксида церия.

2. Наночастицы диоксида церия, полученные методом лазерной абляции, проявляют антиоксидантные свойства в процессах окислительной деградации органического красителя метиленового синего в процессе фотокаталитической реакции.

3. Наибольшая антиоксидантная активность проявляется в нанодисперсных

растворах частиц CeO_2 , обработанных в микроцентрифуге при скорости 13400 об/мин.

4. Высокие антиоксидантные свойства нанодисперсных растворов диоксида церия проявляются при значениях величины рН выше 7,5. В щелочной среде идёт активное ингибирование активных форм кислорода аблированными наночастицами диоксида церия.

5. Высокая антиоксидантная активность наночастиц определяется большим содержанием функциональных дефектов на поверхности наночастиц, полученных в резко неравновесных условиях лазерной абляции.

Список литературы

1. Cerium oxide (CeO_2): synthesis, properties and applications / E. Aneggi, C. de Leitenburg, M. Boaro, P. Fornasiero, A. Trovarell; ed. by S. Scirè, L. Palmisan. Elsevier Science, 2020. P. 45–108, 109–167.

2. Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films / S. Logothetidis, P. Patsalas, E. K. Evangelou, N. Konofaos, I. Tsiaoussis, N. Frangis // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. 109. P. 69–73. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.048/>

3. Patsalas P., Logothetidis S., Metaxa C. Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 466–468. <http://doi.org/10.1063/1.1494458/>

4. Vazirov R. A., Sokovnin S. Y., Ulitko M. Radiomodification of cell cultures of line Hela by cerium oxide nanoparticles to X-ray irradiation // Radiation and Applications. 2017. Vol. 2, is. 2. P. 139–141. <http://doi.org/10.21175/RadJ.2017.02.029>.

5. Antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles and nanorods in scavenging hydroxyl radicals / A. Filippi, F. Liu, J. Wilson [et al.] // RSC Advances. 2019. Vol. 9. P. 11077–11081. <http://doi.org/10.1039/C9RA00642G>.

6. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement / P. Eriksson, A. A. Tal, A. Skallberget [et al.] // Sci. Rep. 2018. Vol. 8(1). P. 1–12. <http://doi.org/10.1038/s41598-018-25390-2>.

7. Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия 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.

8. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles / R. A. Vazirov, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, I. N. Bazhukova, N. Pizurova, M. V. Kuznetsov // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1115, is. 3. P. 1–6. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032094>.

9. The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria / E. G. Heckert, A. S. Karakoti, S. Seal, W. T. Self // Biomaterials. 2008. Vol. 29, is. 18. P. 2705–2709. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.03.014>.

10. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria / A. B. Barancvicov, O. S. Ivanova, V. K. Ivanov, Y. D. Tretyakov // CrystEngComm. 2010. No. 12. P. 3531–3533. <http://doi.org/10.1039/c0ce00245c>.

11. Oxygen-vacancy engineering of cerium-oxide nanoparticles for antioxidant activity / C. Gunawan, M. S. Lord, E. Lovell [et al.] // ACS Omega. 2019. Vol. 4, 5. P. 473–9479. <http://doi.org/10.1021/acsomega.9b00521>.

12. Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application / K. RB. Singh, V. Nayak, T. Sarkar, R. P. Singh // Royal Society of Chemistry. 2020. Vol. 10(45). P. 27194–27214. <http://doi.org/10.1039/d0ra04736h>.

13. Antibacterial and cytotoxic activities of cerium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in liquid / S. A. Abid, A. A. Taha, R. A. Ismail, M. H. Mohsin // Environmental Science and Pollution Research. 2020. Vol. 27(24). P. 30479–30489. <http://doi.org/10.1007/s11356-02009332-9>.

14. Lapin I. N., Shabalina A. V., Svetlichnyi V. A. Synthesis and characterization of CeO₂ // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 683. P. 281–287. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.281>.

15. Yoshihiro T., Fumitaka M. Formation of wide bandgap cerium oxide nanoparticles by laser ablation in aqueous solution // Chemical Physics Letters. 2014. Vol. 599. P. 110–115. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.03.026>

16. Synthesis routes of CeO₂ nanoparticles dedicated to organophosphorus degradation: a benchmark / I. Trenque, G. C. Magnano, Bárta J. [et al.] // CrystEngComm. 2020. Vol. 22. P. 1725–1737. <http://doi.org/10.1039/c9ce01898k>.

17. Аунг Ней Вин, Мамонтов В. А., Пугачевский М. А. Формирование наночастиц CeO₂ методом лазерной абляции // Нанотехнологии: образование, наука, инновации: сборник статей X Всероссийской научно-практической конференции / отв. ред. П. А. Белов. Курск: Курск. гос. ун-т, 2019. С. 132–134.

18. Пугачевский М. А. Формирование структурных дефектов в наночастицах CeO_2 при лазерной абляции // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43, В. 15. С. 28–33. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2017.15.44867.16821>.
19. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A Review / К. Myungjoon, O. Saho, K. Taesung, H. Hidenori, S. Takafumi // KONA Powder and Particle Journal. 2017. Is. 34. P. 80–90. <http://doi.org/10.14356/kona.2017009>.
20. Получение аблированных частиц CeO_2 с нанодисперсным распределением по составу / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, Ней Вин Аунг, А. С. Чекаданов, А. П. Кузьменко // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. В. 20. С. 38–41. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286>.
21. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size / L. J. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, M. Suenaga // Phys. Rev. B. 2004 Vol. 69 P. 125415-1. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125415>.
22. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide / S. Deshpande, S. Patil, S. V. N. T. Kuchibhatla, S. Seal // Appl. Phys. 2005. Vol. 87. P. 133113. <http://doi.org/10.1063/1.2061873>.
23. Theoretical and experimental studies of structural defects in CeO_2 nanoparticles / М. А. Pugachevskii, A. N. Chibisov, A. P. Kuzmenko, A. S. Fedorov // Solid state phenomena. 2020. Vol. 312. P. 68–73. <http://doi.org/10.4028/www.sceintific.net/SSP.312.68>.
24. Пугачевский М. А., Панфилов В. И. Оптические свойства наночастиц HfO_2 , аблированных лазерным излучением // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С. 586–589.
25. Pugachevskii M. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium dioxide nanoparticles // Technical Physics Letters. 2013. Vol. 39, No. 1. P. 36–38. <http://doi.org/10.1134/s1063785013010239>.
26. Вазиров Р. А., Соковнин С. Ю., Ильвес В. Г. Антиоксидантные свойства наночастиц диоксида церия // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвузовский сборник научных трудов / под общ. ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. Вып. 10. С. 196–203. <http://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.196>.

References

1. Aneggi E., de Leitenburg C., Boaro M., Fornasiero P., Trovarell A. Cerium oxide (CeO_2): synthesis, properties and applications; ed. by S. Scirè, L. Palmisan. Elsevier Science, 2020, pp. 45–108, 109–167.

2. Logothetidis S., Patsalas P., Evangelou E. K., Konofaos N., Tsiaoussis I. and Frangis N. Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films. *Mater. Sci. Eng.*, 2004, vol. 109, pp. 69–73. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.048>.
3. Patsalas P., Logothetidis S. and Metaxa C. Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, pp. 466–468. <http://doi.org/10.1063/1.1494458>.
4. Vazirov R. A., Sokovnin S. Y., Ulitko M. Radiomodification of cell cultures of line Hela by cerium oxide nanoparticles to X-ray irradiation. *Radiation and Applications*, 2017, vol. 2, is. 2, pp. 139–141. <http://doi.org/10.21175/RadJ.2017.02.029>.
5. Filippi A., Liu F., Wilson J., eds. Antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles and nanorods in scavenging hydroxyl radicals. *RSC Advances*, 2019, vol. 9, pp. 11077–11081. <http://doi.org/10.1039/C9RA00642G>.
6. Eriksson P., Tal A. A., Skallberget A., eds. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement. *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8(1), pp. 1–12. <http://doi.org/10.1038/s41598-018-25390-2>.
7. Pugachevsky M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Neruchev Yu. A. Issledovanie antioksidantnykh svoystv ablirovannykh nanochastic dioksida ceriya v okislitel'noj reakcii Fentona [Investigation of the 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 Technology*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 61–74.
8. Vazirov R. A., Sokovnin S. Y., Ilves V. G., Bazhukova I. N., Pizurova N., Kuznetsov M. V. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1115, is. 3, pp. 1–6. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032094>.
9. Heckert E.G., Karakoti A.S., Seal S., Self W. T. The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria. *Biomaterials*, 2008, vol. 29, is. 18, pp. 2705–2709. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.03.014>.
10. Barancvicov A. B., Ivanova O. S., Ivanov V. K., Tretyakov Y. D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria. *CrystEngComm*, 2010, no. 12, pp. 3531–3533. <http://doi.org/10.1039/c0ce00245c>.
11. Gunawan C., Lord M.S., Lovell E., eds. Oxygen-vacancy engineering of cerium-oxide nanoparticles for antioxidant activity. *ACS Omega*, 2019, vol. 4/5, pp. 473–9479. <http://doi.org/10.1021/acsomega.9b00521>.
12. Singh K.R.B., Nayak V., Sarkar T., Singh R.P. Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application. *Royal Society of Chemistry*, 2020, vol. 10(45), pp. 27194–27214. <http://doi.org/10.1039/d0ra04736h>.

13. Abid S.A., Taha A.A., Ismail R.A., Mohsin M.H. Antibacterial and cytotoxic activities of cerium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in liquid. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27(24), pp. 30479–30489. <http://doi.org/10.1007/s11356-02009332-9>.
14. Lapin I. N., Shabalina A. V., Svetlichnyi V. A. Synthesis and characterization of CeO₂. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 683, pp. 281–287. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.281>.
15. Yoshihiro T., Fumitaka M. Formation of wide bandgap cerium oxide nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 2014, vol. 599 pp. 110–115. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.03.026>.
16. Trenque I., Magnano G. C., Bárta J., eds. Synthesis routes of CeO₂ nanoparticles dedicated to organophosphorus degradation: a benchmark. *CrystEngComm*, 2020, vol. 22, pp. 1725–1737. <http://doi.org/10.1039/c9ce01898k>.
17. Aung Ney Vin, Mamontov V. A., Pugachevskii M. A. [Formation of CeO₂ nanoparticles by laser ablation]. *Nanotekhnologii: obrazovaniye, nauka, innovatsii. Sbornik statey X Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Nanotechnologies: education, science, innovations. Collection of articles of the X All-Russian Scientific and Practical Conference]; ed. by P. A. Belov. Kursk, Kursk St. Univ. Publ., 2019, pp. 132–134. (In Russ.)
18. Pugachevsky M. A. Formirovanie strukturnykh defektov v nanochastitsah CeO₂ pri lazernoy ablyatsii [Formation of structural defects in CeO₂ nanoparticles during laser ablation]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Letters to the Journal of Technical Physics*, 2017, vol. 43, B. 15, pp. 28–33. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2017.15.44867.16821>
19. Myungjoon K., Saho O., Taesung K., Hidenori H., Takafumi S. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: a review. *KONA Powder and Particle Journal*, 2017, is. 34, pp. 80–90. <http://doi.org/10.14356/kona.2017009>.
20. Pugachevsky M. A., Mamontov V. A., Nei Vin Aung, Chekadanov A. S., Kuzmenko A. P. Polucheniye ablirovannykh chastits CeO₂ s nanodispersnym raspredeleniyem po sostavu [Preparation of ablated CeO₂ particles with nanodisperse distribution by composition]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Letters to the Journal of Technical Physics*, 2020, vol. 46, B. 20, pp. 38–41. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286>
21. Wu L. J., Wiesmann H. J., Moodenbaugh A. R., Klie R. F., Zhu Y., Welch D. O., Suenaga M. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size. *Phys. Rev. B.*, 2004, vol. 69, p. 125415-1. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125415>.
22. Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S. V. N. T., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Appl. Phys.*, 2005, vol. 87, pp. 133113. <http://doi.org/10.1063/1.2061873>.

23. Pugachevskii M. A., Chibisov A. N., Kuzmenko A. P., Fedorov A. S. Theoretical and experimental studies of structural defects in CeO₂ nanoparticles. *Solid State Phenomena*, 2020, vol. 312, pp. 68–73. <http://doi.org/10.4028/www.sceintific.net/SSP.312.68>.

24. Pugachevskii M. A., Panfilov V. I. Opticheskiye svoystva nanochastits HfO₂, ablirovannykh lazernym izlucheniym [Optical properties of HfO₂ nanoparticles ablated by laser radiation]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii = Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, no. 4, pp. 586–589.

25. Pugachevskii M. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium dioxide nanoparticles. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, no. 1, pp. 36–38. <http://doi.org/10.1134/s1063785013010239>.

26. Vazirov R. A., Sokovnin S. Yu., Ilves V. G. [Antioxidant properties of cerium dioxide nanoparticles]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Mezhevuzovskii sbornik nauchnykh trudov* [Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials: interuniversity collection of scientific papers]; ed. by V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov. Tver, Tver St. Publ. Univ., 2018, vol. 10, pp. 196–203. (In Russ.) <http://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.196>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Мамонтов Владимир Александрович, магистрант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0592-3851

Vladimir A. Mamontov, Undergraduate of the Department of the of Nanotechnology and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru ORCID: 0000-0003-0592-3851

Рыженкова Анастасия Юрьевна, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: anna.ryzhenkova25@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8353-9682

Anna Y. Ryzhenkova, Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: anna.ryzhenkova25@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8353-9682

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

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

Ниязи Фарух Фатехович, доктор химических наук, профессор, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: farukhniyazi@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-3881-8521

Farukh F. Niyazi, Dr. of Sci. (Chemical), Professor, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: farukhniyazi@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-3881-8521

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-95-107>



Физические закономерности деформирования и разрушения двухслойного композиционного соединения полимер – нанокристаллическая металлическая пленка в условиях локального нагружения пирамидкой Виккерса

И. В. Ушаков¹ ✉, А. Д. Ошоров¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский проспект 4, г. Москва 119049, Российская Федерация

✉ e-mail: ushakoviv@mail.ru

Резюме

Цель. Определение механических свойств поверхности двухслойного композиционного покрытия твёрдые нанокристаллические плёнки – эластичный полимерный композит, а также развитие методики механических испытаний.

Методы. Механические свойства определяли за счет локального нагружения многослойных композиционных соединений без углеродных нанотрубок и армированных углеродными нанотрубками. Определена зависимость микротвёрдости H_V композита от величины нагрузки и глубины вдавливания.

Результаты. Описана методика создания многослойных композиционных соединений. Определены значения микротвёрдости композиционных соединений. Выявлена специфика использования метода микроиндентирования для случая многослойного композиционного соединения твёрдые нанокристаллические плёнки – эластичный полимерный композит.

Заключение. Добавление нанотрубок в полимерный композит оказывает разупрочняющий эффект, что связано с формированием конгломератов нанотрубок, вокруг которых формируются поры. Добиться повышения прочности возможно при увеличении диспергирования УНТ. При малых нагрузках, не превышающих 1 Н, микротвёрдость определяется влиянием тонкой и твердой нанокристаллической пленки. Следовательно, использование стандартной схемы механических испытаний при нагрузках до 0,5–1 Н позволяет измерять микротвёрдость. При нагрузках более 1,5 Н корректно говорить об измерении микротвёрдости пленки, подложки и второй нанокристаллической пленки. В случае увеличения нагрузки до значения более 1,5–2 Н корректно говорить об измерении микротвёрдости композиционного состава в целом, с доминирующей ролью подложки. Предложена методика определения коэффициента вязкости микроразрушения двухслойных композиционных соединений, основанная на определении суммарной длины трещин на поверхности площадью с отпечатком от пирамидки Виккерса в центре.

Ключевые слова: нанокристаллическая тонкая пленка; углеродные нанотрубки; многослойный композит; микротвёрдость.

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

Для цитирования: Ушаков И. В., Ошоров А. Д. Физические закономерности деформирования и разрушения двухслойного композиционного соединения полимер – нанокристаллическая металлическая пленка в условиях локального нагружения пирамидкой Виккерса // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 95–107. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-95-107>

Поступила в редакцию 27.09.2021

Подписана в печать 12.11.2021

Опубликована 17.12.2021

Physical Patterns of Deformation and Destruction of a Two-Layer Composite Compound Polymer - Nanocrystalline Metal Film under Local Loading by the Vickers Pyramid

Ivan V. Ushakov¹✉, Ayur D. Oshorov¹

¹ National University of Science and Technology "MISIS"
4 Leninsky aven., Moscow 119049, Russian Federation

✉ e-mail: ushakoviv@mail.ru

Abstract

The purpose. Determination of the mechanical properties of two-layer composites surface coating hard brittle films - elastic polymer, as well as the development of mechanical testing methods.

Methods. Mechanical tests of a multilayer composite compounds without carbon nanotubes and reinforced with carbon nanotubes were carried out by the method of local loading. The dependence of microhardness H_v on the magnitude of the load and the depth of indentation is determined.

Results. The method of creating multilayer composite compounds is described. The values of microhardness for composite compounds are determined. The specificity of the standard method of mechanical testing for a multilayer composite compound is revealed.

Conclusion. The addition of nanotubes to the polymer composite has a weakening effect, which is associated with the formation of nanotube conglomerates, around which pores are formed. It is possible to achieve a growth of strength with an increase in the dispersion of carbon nanotubes. At low loads not exceeding 1 N, the microhardness is determined by the influence of a thin and hard nanocrystalline film. Therefore, the usage of a standard scheme of mechanical tests for loads from 0.5 N to 1 N allows us to define the value of microhardness of thin composite film and polymer. If loads are more than 1.5 N, it is more correctly to say, that we define the value of microhardness of the composite film, polymer and the second nanocrystalline film. If the load increases 1.5-2 N, it is correct say, that we define the microhardness of the composite as a whole. A method for determining the micro-fracture viscosity coefficient of two-layer composite compounds based on determining the total length of cracks on a surface area S , with an imprint from the Vickers pyramid in the center, is proposed.

Keywords: nanocrystalline thin films; carbon nanotubes; multilayer composite; microhardness.

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

For citation: Ushakov I. V., Oshorov A. D. Physical Patterns of Deformation and Destruction of a Two-Layer Composite Compound Polymer - Nanocrystalline Metal Film Under Local Loading by the Vickers Pyramid. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(4): 95–107. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-95-107>

Received 27.09.2021

Accepted 12.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

В современных физических лабораториях разрабатываются материалы с уникальными физическими свойствами [1–4]. Такие материалы представляют большой интерес инновационной промышленности. Создание новых материалов требует постоянного контроля их свойств, в том числе механических [4–8]. Учитывая уникальность физико-механических свойств новых материалов, традиционных механических испытаний часто оказывается недостаточно для объективного выявления комплекса их эксплуатационных характеристик. Развитие методов механических испытаний позволит устранить эту проблему [8–13]. Это, в свою очередь, позволит корректировать режимы изготовления и обработки материалов.

Данная работа посвящена определению механических свойств поверхности двухслойного композиционного покрытия твёрдые нанокристаллические плёнки – эластичный полимерный композит, а также совершенствованию методики определения коэффициента вязкости микроразрушения (КВМ) многослойного композита [13–21]. При изготовлении части композиционных соединений использовали углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ являются перспективными материалами и могут эффективно использоваться при создании композиционных соединений. Они обладают комплексом уникальных физико-механических свойств. Для ряда практических приложений существенно, что

УНТ обладают низким удельным весом. Эти отличительные особенности обеспечивают УНТ широкий спектр практического применения [12].

Материалы и методы

Использовали сплав 82К3ХСР, находящийся в аморфном состоянии. Толщина ленты 30 мкм, состав вес. %: Со 83,7 + Fe 3,7 + Cr 3,2 + Si 9,4. Для формирования многослойного композиционного соединения пленки – полимер был использован полиэфирный среднезернистый полимер марки НВ BODY PRO F 211. Преимуществами данного полимера являются: отсутствие выраженного изменения вязкости данного материала до момента добавления затвердителя; затвердевание полимера происходит при комнатной температуре; удается добиться хорошей воспроизводимости при изготовлении образцов.

Для формирования нанокристаллической структуры использовали образцы аморфного сплава с размерами 20×10 мм. Образцы переводили в наноструктурное состояние изотермическим отжигом при температурах 700°K и 750°K по методу, описанному в работе [7]. Данные образцы характеризуются аморфно-нанокристаллической структурой, которая выявлялась рентгеноструктурным анализом [11].

Формировали двухслойное композиционное соединение: твердые нанокристаллические пленки – композитный

полимер без УНТ, по следующему алгоритму. Для начала два отоженных при одной температуре образца аморфного сплава склеивали друг с другом с помощью полимера HB BODY PRO F 211. Установили толщину слоя склеивающего полимера в 50 мк.

Далее склеенные образцы размещали на полимерном композите. Полимерный композит наносили на металлическую пластину толщиной 2 мм, шириной 25 мм, длиной 35 мм. Помещали ее в форму высотой 4 мм так, чтобы металлическое основание плотно сидело в ней, сверху заливали жидкий раствор полимера. На центр полимерного раствора устанавливали склеенные образцы. Полученный композит придавливали стеклом с обезжиренной поверхностью с силой примерно в 5 Н и оставляли в таком виде до полного затвердевания полимера. После застывания полиэфирный композит имел микротвёрдость ниже микротвёрдости материала (приблизительно 3,6 мкПа).

Образцы с УНТ подготавливали по аналогичному алгоритму, кроме того, жидкий раствор полимера смешивали с углеродными нанотрубками в пропорции 95% к 5% по объему.

Были подготовлены образцы четырех серий. Образцы серий 1 и 2 выполнены без использования УНТ, тогда как образцы серий 3 армированы УНТ. Для образцов серий 1 использовали аморфную нанокристаллическую пленку,

отоженную при 750 К, а серии 2 и 3 – при 700 К.

Механические испытания проводили на микротвердомере марки ПМТ-3. В качестве индентора использовалась алмазная пирамидка Виккерса.

Результаты и их обсуждение

Зависимость микротвёрдости от величины нагрузки четко проявляется на композиционных соединениях состоящих из толстой полимерной подложки, поверх которой нанесены две твердые нанокристаллические пленки, разделенные прослойкой полимера толщиной 50 мк.

На рисунке 1 показаны зависимости микротвёрдости от нагрузки для образцов 1, 2 и 3 серий. Величина микротвёрдости измерялась при нагрузках от 0,98 Н до 2,94 Н с шагом в 0,49 Н, и конечное измерение проводилось при нагрузке 3,14 Н.

Для образцов 1 и 2 серий увеличение нагрузки с 0,98 Н до 1,47 Н сопровождается увеличением значения величины микротвёрдости, что может быть обусловлено тем, что по мере роста глубины отпечатка алмазной пирамидки Виккерса возрастает сопротивление его внедрению. При некоторой нагрузке наблюдается выход значения микротвёрдости на некоторое максимальное значение, за которым отмечается снижение микротвёрдости.

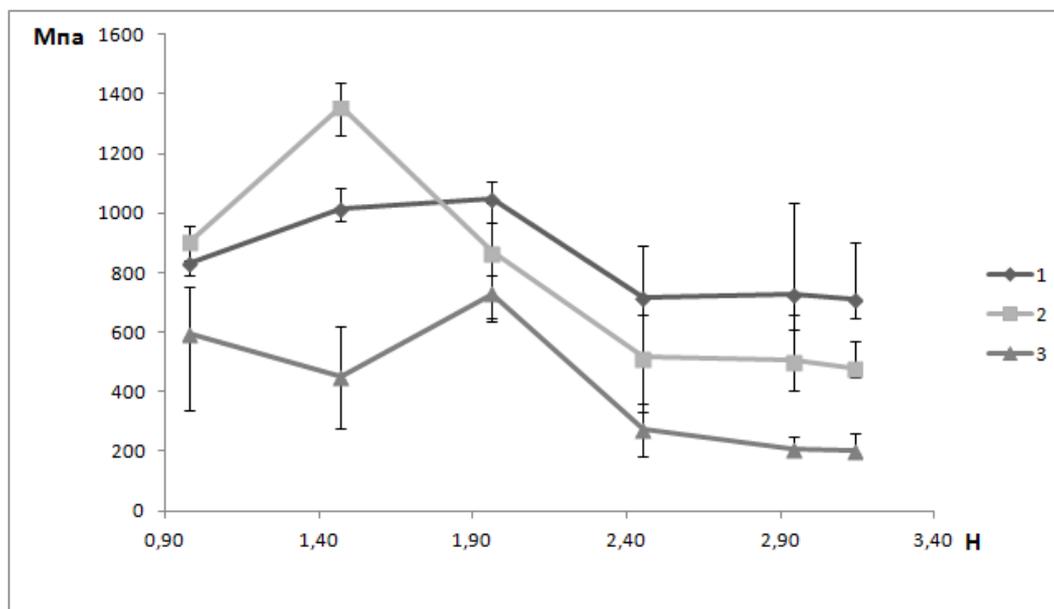


Рис. 1. Зависимости микротвёрдости от нагрузки: образцы серии 1, 2 и 3

Fig. 1. Relationships of microhardness from value of load: series 1, 2 and 3

Далее с увеличением нагрузки происходит снижение значения микротвёрдости. Столь значительное снижение может быть связано с упругим прогибом полимерной подложки и аморфно-нанокристаллической пленки. Также при данных нагрузках часто происходит откол пленки в области вокруг отпечатка Виккерса, и при этом формируются радиальные трещины, проходящие через центр области нагружения. Выход микротвёрдости на плато связано с увеличением упругого прогиба плёнки. Разница в микротвёрдости образцов первой и второй серий обусловлена разницей температуры отжига.

В образцах серии 3 подложка была армирована углеродными нанотрубками. Представленные на рисунке 1 зависимости демонстрируют характерное снижение микротвёрдости образца при

включении в состав полимерных прослоек углеродных нанотрубок. Добавление углеродных нанотрубок приводит к двум взаимоисключающим процессам. Углеродные нанотрубки могут упрочнять материал подложки, в то же время они могут снижать прочность, что может быть обусловлено тем, что нанотрубки неравномерно распределены в полимерном композите, в результате чего образуются их скопления. Скопления углеродных нанотрубок имеют низкую плотность и прочность по причине того, что в них содержится большое количество пор.

Соотношение углеродных включений с исходным полимером в конечных полимерах примерно 5% на 95%. Видно, что даже незначительное добавление УНТ в полимерную структуру способствует разупрочнению образцов.

При переходе в диапазон индентирования с нагрузками ≥ 2 Н наблюдается схожая динамика изменения микротвёрдости в зависимости от прилагаемой к индентору нагрузки. Снижение величины H_V происходит вплоть до значения нагрузки 2,45 Н. Микротвёрдость композиционных соединений, имеющих в своём составе УНТ, ниже по сравнению с композитами без УНТ.

На рисунке 1 наблюдается большой разброс значений микротвёрдости. Это может означать, что при определенных нагрузках на значение микротвёрдости влияет вторая пленка, в которой также

формируются трещины. Данный процесс случайным образом зависит как от свойств композита с конгломератами нанотрубок, так и от свойств металлической пленки в локальном участке.

В работе [13] предложена модель, в которой микротвёрдость покрытия рассчитывается по формуле

$$H_f = H_{Scomp} + \frac{H_{comp} - H_{Scomp}}{2C_2 r/h - C_2^2 (r/h)^2}, \quad (1)$$

где H_{Scomp} – микротвердость полимерного композита (или армированного или не армированного УНТ); H_{comp} – микротвердость композита; r – толщина пленки; h – глубина вдавливания.

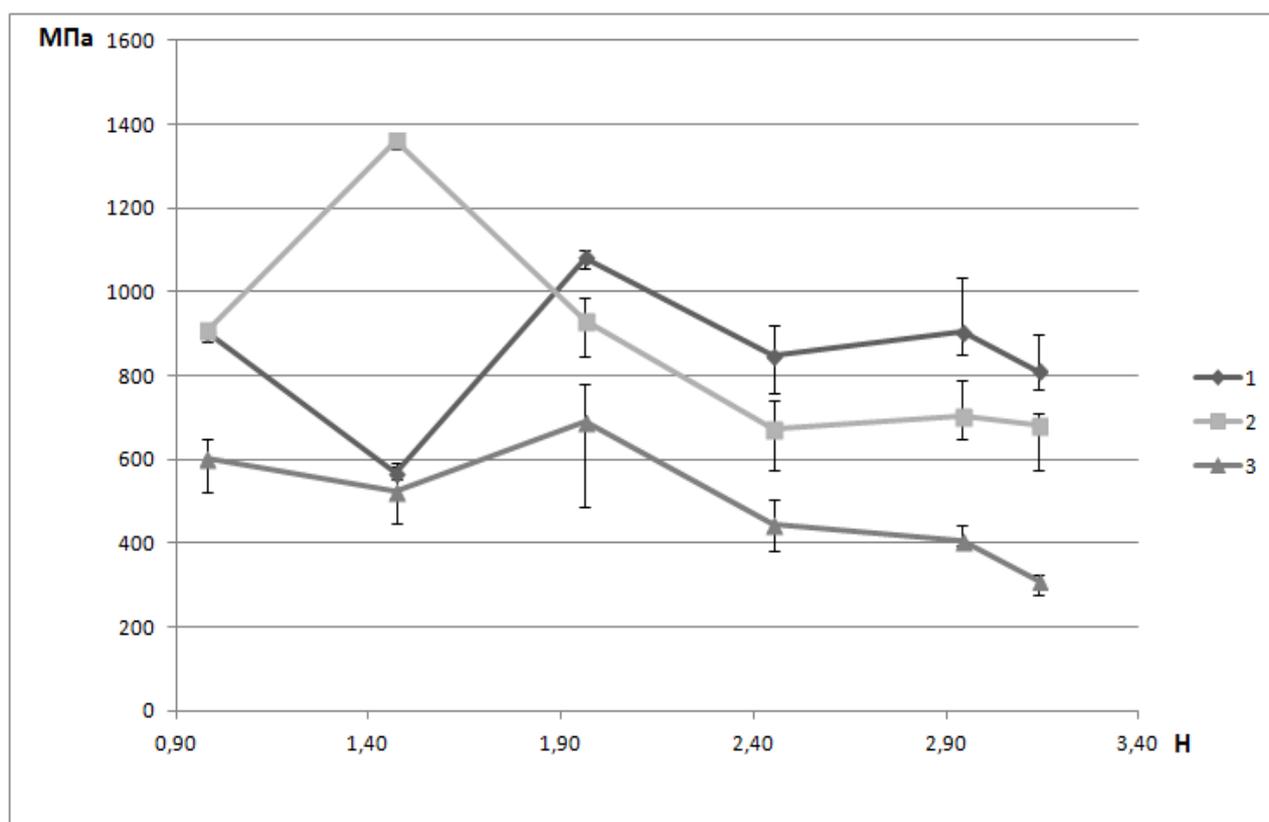


Рис. 2. Зависимости микротвёрдости покрытия от нагрузки: образцы серий 1, 2 и 3

Fig. 2. Relationships of microhardness from value of load: series 1, 2 and 3

Зависимости, показанные на рисунке 2, построены по формуле (1), предназначенной для материалов, имеющих однослойное покрытие. Ход зависимостей несколько отличается. Корреляции для зависимостей рисунков 1 и 2 существенно отличаются, особенно при нагрузках 1,5 Н. Экспериментальные результаты показывают, что предложенные в работе [9] расчетные формулы могут давать некорректные результаты для двухслойных композиционных соединений.

Для достаточно малых нагрузок (до 1 Н) микротвёрдость в основном опреде-

ляется влиянием тонкой и твердой нанокристаллической пленки. Таким образом, при испытаниях двухслойных композиционных соединений, изготовленных по указанной выше методике, допустимо использование стандартных механических испытаний и формулы (1) при нагрузках 0,5–1 Н. При больших нагрузках необходимо уточнение формулы.

На рисунке 3 показаны микрокартины разрушения (1 и 2 серии образцов), содержащие радиальные и кольцевые трещины. Описанные в патенте № 2561788 микротрещины не возникали [2]. Возможно, для их возникновения требуются большие нагрузки.

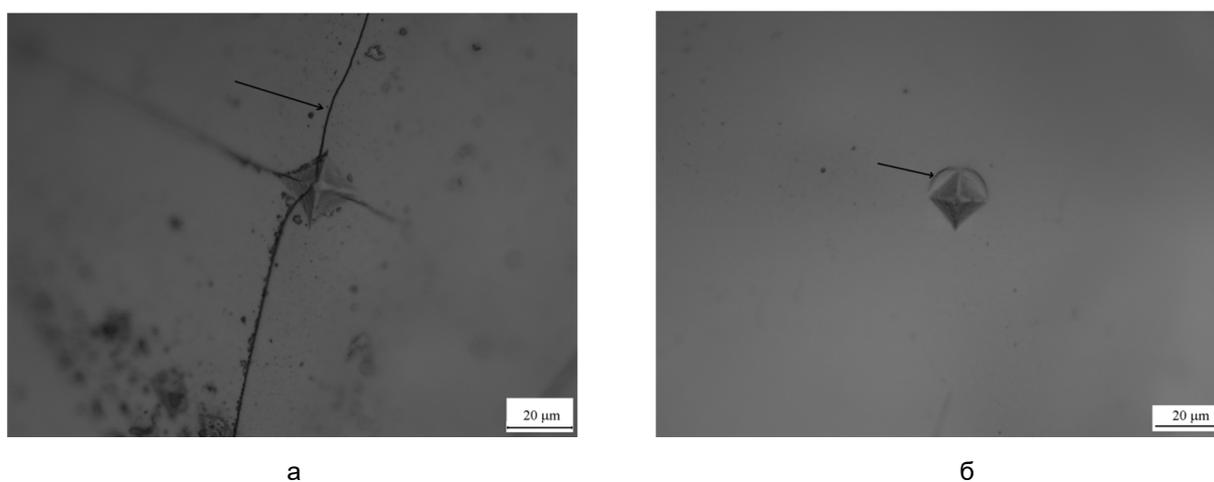


Рис. 3. Микротрещины, возникшие при микроиндентировании: а – образец первой серии (стрелкой указана радиальная трещина); б – образец второй серии (стрелкой показана кольцевая трещина)

Fig. 3. These microcracks were occurred during microindentation: а – sample of the first series (the arrow indicates a radial crack; б – sample of the second series (the arrow shows a semi-circular crack)

Для исследования тонких и хрупких пленок предложена методика определения пластичности микроиндентированием на подложках. В работе [2] предложена формула для определения КВМ на

основе анализа системы трещин, образующих характерные фигуры в виде вложенных квадратов:

$$\varepsilon = \frac{(d - h)}{h}, \quad (2)$$

где h – толщина покрытия/упрочненного слоя; d – диаметр окружности достроенной по результатам измерения фигуры, образованной группой трещин после нагружения пирамидкой Виккерса.

Определить КВМ по данной формуле не представляется возможным ввиду отсутствия характерных трещин микроразрушения.

Для определения КВМ многослойных композиционных соединений пленка – полимер предлагается использовать следующую формулу. КВМ связан с длинами трещин, возникающих в результате индентирования. Для ее определения необходимо найти отношение сумм длин трещин p на некоторой площади; S – площадь фигуры, которая определяется следующим образом. Центром квадрата будет отпечаток от пирамидки Виккерса S_1 , сторона квадрата будет равна 5 диагоналям отпечатка k , и при этом площадь отпечатка Виккерса не учитывается. В итоге получаем площадь

$$S = S_2 - S_1 = 25 \cdot k^2 - \frac{k^2}{2} = 24,5k^2, \quad (3)$$

где S – площадь фигуры; S_2 – площадь всего квадрата; S_1 – площадь отпечатка Виккерса; k – диагональ отпечатка Виккерса.

Далее рассчитываем поверхностную площадь трещин, для этого общую длину трещин делим на высчитанную площадь:

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{S}, \quad (4)$$

где M – поверхностная плотность трещин; p_i – длина трещин.

КВМ ψ_V определим как отношение между работой A , затраченной при вдавлении индентора в образец, и поверхностной плотностью трещин M :

$$\psi_V = \frac{A}{M} = A \frac{24,5k^2}{\sum_{i=1}^n p_i}. \quad (5)$$

Уравнение основано на определении общей длины трещин на определенной поверхности, окружающей отпечаток пирамиды Виккерса.

Выводы

Добавление нанотрубок в полимерную структуру оказывает разупрочняющий эффект, что связано с формированием конгломератов нанотрубок, вокруг которых формируются поры. Добиться повышения прочности возможно при увеличении диспергирования УНТ.

При малых нагрузках, не превышающих 1 Н, микротвёрдость определяется влиянием тонкой и твердой нанокристаллической пленки. Следовательно, использование стандартной схемы механических испытаний при нагрузках до 0,5–1 Н позволяет измерять микротвёрдость нанокристаллической пленки.

При нагрузках более 1,5 Н корректно говорить об измерении микротвёрдости нанокристаллической пленки, полимера и второй нанокристаллической пленки. В случае увеличения нагрузки

до значения более 1,5–2 Н корректно говорить об измерении микротвёрдости композиционного состава в целом, с доминирующей ролью подложки.

Предложена методика определения коэффициента вязкости микроразруше-

ния двухслойных композиционных соединений, основанная на определении суммарной длины трещин на поверхности площадью S , с отпечатком от пирамидки Виккерса в центре.

Список литературы

1. Safronov I., Ushakov A. Effect of simultaneous improvement of plasticity and microhardness of an amorphous-nanocrystalline material based on Co, as a result of laser processing of nanosecond duration // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 38(4). P. 1516–1520. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.141>.

2. Патент 2561788 Российская Федерация, МПК В82У 35/00. Способ определения коэффициента вязкости микроразрушения тонких пленок из многокомпонентных аморфно-нанокристаллических металлических сплавов / Ушаков И. В., Батомункуев А. Ю.; патентообладатель НИТУ «МИСиС». № 2014124459/28; заявл. 17.06.2014; опубл. 10.09.2015, Бюл. № 25.

3. Shinkin V. N. Springback coefficient of round steel beam under elastoplastic torsion // *CIS Iron and Steel Review*. 2018. Vol. 15. P. 23–27. <https://doi.org/10.17580/cisistr.2018.01.05>.

4. Shinkin V. N. Simple analytical dependence of elastic modulus on high temperatures for some steels and alloys // *CIS Iron and Steel Review*. 2018. Vol. 15. P. 32–38. <http://dx.doi.org/10.17580/cisistr.2018.01.07>

5. Ушаков И. В. Закономерности локального деформирования и разрушения тонких лент металлического стекла 82К3ХСР при импульсной лазерной обработке // *Физика и химия обработки материалов*. 2006. № 5. С. 24–28.

6. Ушаков И. В., Поликарпов В. М. Механические испытания тонких лент металлического стекла инденторами различной геометрической формы // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 69, № 7. С. 43–47.

7. Патент 2494039 Российская Федерация, МПК В82У 35/00, G01N 3/42. Способ определения пластических характеристик пленок многокомпонентных аморфно-нанокристаллических металлических сплавов / Ушаков И. В., Сафронов И. С.; патентообладатель НИТУ «МИСиС». № 2012116406/28; заявл. 21.04.2012; опубл. 27.09.2013, Бюл. № 27.

8. Lawn B. R., Marshall D. B. Hardness, Toughness, and Brittleness: an indentation analysis // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 62(7). P. 347–350. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19075.x>
9. Jönsson B., Hogmark S. Hardness measurements of thin films // *Thin. Solid Films*. 1984. Vol. 114. P. 257–269. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90123-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90123-8).
10. Ушаков И. В. Метод механических испытаний металлического стекла, обработанного лазером, инденторами с различной геометрией // *Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering*. 2007. Vol. 6597. С. 181–185.
11. Revealing of qualitative correlation between mechanical properties and structure of amorphous-nanocrystalline metallic alloy 82K3XCP by microindentation on substrates and x-ray powder diffraction / A. E. Kalabushkin, I. V. Ushakov, V. M. Polikarpov, Y. F. Titovets // *Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering*. 2007. Vol. 6597. P. 65970P1–65970P6.
12. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е. Аморфные металлические сплавы // *Успехи физических наук*. 1990. Т. 160, № 9. С. 75–110.
13. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / под ред. Ц. Масумото. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
14. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение-1, 2003. 112 с.
15. Глезер А. М., Молотилев Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 208 с.
16. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
17. Цао Гочжун, Ван Ин. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. М.: Научный мир, 2012. 515 с.
18. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 192 с.
19. Овидько И. А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах // *Институт проблем машиноведения РАН. СПб.*, 2009. № 8. С. 174–199.
20. Аморфные сплавы / А. И. Манохин, Б. С. Митин, В. А. Васильев, А. В. Ревякин. М.: Металлургия, 1984. 160 с.
21. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.

References

1. Safronov I., Ushakov A. Effect of simultaneous improvement of plasticity and micro-hardness of an amorphous-nanocrystalline material based on Co, as a result of laser processing of nanosecond duration. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 38(4), pp. 1516–1520. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.141>
2. Ushakov I. V., Batomunkuev A. Yu. Sposob opredeleniya koeffitsiyenta vyazkosti mikro razrusheniya tonkikh plenok iz mnogokomponentnykh amorfno-nanokristallicheskikh metallicheskikh splavov [Method for determining the coefficient of micro-fracture viscosity of thin films from multicomponent amorphous-nanocrystalline metal alloys]. Patent RF, no. 2561788, 2015.
3. Shinkin V. N. Springback coefficient of round steel beam under elastoplastic torsion. *CIS Iron and Steel Review*, 2018, vol. 15, pp. 23–27. <https://doi.org/10.17580/cisisr.2018.01.05>.
4. Shinkin V. N. Simple analytical dependence of elastic modulus on high temperatures for some steels and alloys. *CIS Iron and Steel Review*, 2018, vol. 15, pp. 32–38. <http://dx.doi.org/10.17580/cisisr.2018.01.07>.
5. Ushakov I. V. Zakonomernosti lokal'nogo deformirovaniya i razrusheniya tonkikh lent metallicheskogo stekla 82K3KHSR pri impul'snoy lazernoy obrabotke [Regularities of local deformation and destruction of thin strips of metallic glass 82K3KhSR during pulsed laser processing]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Material Processing*, 2006, no. 5, pp. 24–28.
6. Ushakov I. V., Polikarpov V. M. Mekhanicheskiye ispytaniya tonkikh lent metallischeskogo stekla indentorami razlichnoy geometricheskoy formy [Mechanical testing of thin strips of metal glass with indenters of various geometric shapes]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Factory laboratory. Diagnostics of materials*, 2007, vol. 69, no. 7, pp. 43–47.
7. Ushakov I. V., Safronov I. S. Sposob opredeleniya plasticheskikh kharakteristik plenok mnogokomponentnykh amorfno-nanokristallicheskikh metallicheskikh splavov [Method for determining the plastic characteristics of films of multicomponent amorphous-nanocrystalline metal alloys]. Patent RF, no. 2494039, 2013.
8. Lawn B. R., Marshall D. B. Hardness, toughness, and brittleness: an indentation analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 62(7), p. 347–350. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19075.x>.
9. Jönsson B., Hogmark S. Hardness measurements of thin films. *Institute of Technology, Uppsala University*, 1984, pp. 257–269. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90123-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90123-8).

10. Ushakov I. V. Metod mekhanicheskikh ispytaniy metallicheskogo stekla, obrabotannogo lazerom, indentorami s razlichnoy geometriyey [Method of mechanical testing of laser-treated metal glass with indenters with various geometries]. *Proceedings of SPIE. The International Society of Optical Engineering*, 2007, vol. 6597, pp. 181–185.
11. Kalabushkin A. E., Ushakov I. V., Polikarpov V. M., Titovets Y. F. Revealing of qualitative correlation between mechanical properties and structure of amorphous-nanocrystalline metallic alloy 82K3XCP by microindentation on substrates and X-ray powder diffraction. *Proceedings of SPIE. The International Society of Optical Engineering*, 2007, vol. 6597, pp. 65970P1–65970P6.
12. Zolotukhin I. V., Kalinin Yu. E. Amorfnyye metallicheskiye splavy [Amorphous metal alloys]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in physical sciences*, 1990, vol. 160, no. 9, pp. 75–110.
13. Suzuki K., Fujimori H., Hashimoto K. Amorfnyye metally [Amorphous metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, p. 328.
14. Golovin Yu. I. Vvedeniye v nanotekhnologiyu [Introduction to nanotechnology]. Moscow, Mashinostroenie Publ. 2003. 112 p.
15. Glezer A. M., Molotilov B. V. Struktura i mekhanicheskiye svoystva amorfnykh splavov [Structure and mechanical properties of amorphous alloys]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1992. 208 p.
16. Pomogailo A. D., Rosenberg A. S., Uflyand I. E. Nanochastitsy metallov v polimerakh [Metal nanoparticles in polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 672 p.
17. Guozhong Cao, Wang Ying. Nanostruktury i nanomaterialy. Sintez, svoystva i primeneniye [Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, properties and application]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2012. 515 p.
18. Andrievsky R. A., Ragul A. V. Nanostrukturnyye materialy [Nanostructural materials]. Moscow, Akademiya Publ., 2005. 192 p.
19. Ovidko I.A. Teorii rosta zeren i metody yego podavleniya v nanokristallicheskikh i polikristallicheskikh materialakh [The theory of grain growth and methods of its suppression in nanocrystalline and polycrystalline materials]. *Institut problem mashinovedeniya RAN = Institute of Mechanical Engineering Problems of the Russian Academy of Sciences*, 2009, no. 8, pp. 174–199.
20. Manokhin A. I., Mitin B. S., Vasiliev V. A., Revyakin A. V. Amorfnyye splavy [Amorphous alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 160 p.
21. Felz A. Amorfnyye i stekloobraznyye neorganicheskiye tverdyye tela [Amorphous and glassy inorganic solids]. Moscow, Mir Publ., 1986. 558 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Ушаков Иван Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры физики, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: ushakoviv@mail.ru, Researcher ID: I-9828-2017

Ivan V. Ushakov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor of the Department of Physics, National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russian Federation, e-mail: ushakoviv@mail.ru, Researcher ID: I-9828-2017

Ошоров Аюр Дашеевич, аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: oshorovayur@gmail.com

Ayur D. Oshorov, Post-Graduate Student, National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russian Federation, e-mail: oshorovayur@gmail.com

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-108-122>



Характеризация и фотокаталитические свойства синтезированных при низких температурах наночастиц диоксида титана

И. В. Егельский¹, М. А. Пугачевский¹ ✉, В. А. Мамонтов¹, Ю. А. Миргород¹

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

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Определение размерных характеристик, элементного, фазового и химического состава наночастиц диоксида титана, синтезированных гидротермальным методом, при использовании низких температур до 100°C, а также исследование их фотокаталитической активности.

Методы. Характеризация синтезированных наночастиц диоксида титана с помощью сканирующей электронной микроскопии с приставкой энергодисперсионного анализа, структурного химического анализа с применением инфракрасной Фурье-спектроскопии с целью выявления органических примесей и определения эффективных способов декарбонизации путем сравнения результатов анализа образцов после промывания различными полярными и неполярными растворителями и отжига; изучение фотокаталитической активности синтезированных наночастиц на примере фотодеградациии раствора метиленового синего.

Результаты. Гидротермальным методом синтеза при использовании низких температур с последующим промыванием полярными и неполярными растворителями и последующим термическим отжигом были получены частицы диоксида титана в виде нанопорошка. Согласно спектральному анализу и данным сканирующей электронной микроскопии после промывания растворителями и декарбонизации (путем отжига) достигается снижение примесей углеродистых соединений в веществе с 68% до 4%. Обнаружено, что синтезированные частицы обладают средним размером 24 нм. Доказана высокая фотокаталитическая активность синтезированных наночастиц в реакции деградации красителя метиленового синего при ультрафиолетовом облучении.

Заключение. В результате комплексного анализа наноинструментальными методами была проведена характеристика наночастиц диоксида титана, полученных гидротермальным методом при низких температурных режимах до 100°C. Доказана эффективность комбинированного промывания полярными и неполярными растворителями от органических остатков, а также термического отжига. Наночастицы проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессах фотодеградациии метиленового синего при ультрафиолетовом облучении. Возрастание скорости реакции фотокатализа достигается увеличением концентрации частиц в растворе и уменьшением их размера.

Ключевые слова: диоксид титана; гидротермальнй синтез; режим низких температур; наночастицы.

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

© Егельский И. В., Пугачевский М. А., Мамонтов В. А., Миргород Ю. А., 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(4): 108–122

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00599. Работа выполнена также при поддержке Министерства образования и науки РФ (з/з 2020 № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213).

Для цитирования: Характеризация и фотокаталитические свойства синтезированных при низких температурах наночастиц диоксида титана / И. В. Егельский, М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, Ю. А. Миргород // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 108–122. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-108-122>

Поступила в редакцию 11.10.2021

Подписана в печать 16.11.2021

Опубликована 17.12.2021

Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles at Low Synthesis Temperatures

Iliia V. Egelskii¹, Maksim A. Pugachevskii¹ ✉, Vladimir A. Mamontov¹,
Yuriy A. Mirgorod¹

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

✉ e-mail: pmaximal@mail.ru

Abstract

Purpose of the study. Determination of the dimensional characteristics, elemental, phase and chemical composition of titanium dioxide nanoparticles synthesized by the hydrothermal method using low temperatures up to 100 °C, as well as the study of their photocatalytic activity.

Methods. Characterization of titanium dioxide nanoparticles synthesized at low-temperature conditions using scanning electron microscopy with an energy dispersive analysis attachment, structural chemical analysis using infrared Fourier spectroscopy to identify organic impurities, and determine efficient decarbonization methods by comparing the analysis results of samples after washing with different polar and non-polar solvents; a study of the photocatalytic activity of synthesized powders of titanium dioxide nanoparticles using the example of photodegradation of methylene blue solution depending on the concentration and the size characteristics of the particles.

Results. Titanium dioxide particles in the form of nanopowder were obtained by the hydrothermal synthesis method using low temperatures followed by washing with polar and non-polar solvents and subsequent thermal annealing. According to spectral analysis and scanning electron microscopy data, after washing with solvents and the decarbonization methods used, a decrease in impurities of carbon compounds in the substance from 68% to 4% is achieved. The synthesized particles had spherical and ellipsoidal shapes with an average size of 24 nm. The high photocatalytic activity of the synthesized nanoparticles was proved by the example of methylene blue degradation under ultraviolet radiation.

Conclusion. As a result of complex analysis by nanoinstrumental methods, titanium dioxide nanoparticles obtained by the hydrothermal method at low-temperature conditions up to 100 °C were characterized. The particles have an average size of 24 nm and a rounded shape. The efficiency of combined washing from organic impurities with polar and non-polar solvents and thermal annealing of the synthesized samples for decarbonization has been proven. Upon annealing, the anatase structure of the crystal lattice was preserved. Nanoparticles exhibit high photocatalytic activity in the photodegradation of methylene blue under ultraviolet irradiation. Acceleration of the reaction rate of photocatalysis contributes to the achievement of concentration in the solution and a decrease in their size.

Keywords: titanium dioxide; hydrothermal synthesis; low temperature regime; nanoparticles; photocatalytic activity.

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

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-02-00599 A. This work was also supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state assignment 2020 No. 0851-2020-0035 and as part of the implementation of the program of strategic academic leadership "Prioritet-2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213).

For citation: Egelskii I. V., Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Mirgorod Y. A. Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles at Low Synthesis Temperatures. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(4): 98–112. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-108-122>

Received 11.10.2021

Accepted 16.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Наночастицы переходных металлов востребованы во многих сферах деятельности. В частности, одним из часто используемых оксидов является TiO_2 : его применяют в медицине, светодиодной технике, солнечных батареях, косметологии, строительных работах, очистительных сооружениях [1–5]. В зависимости от способа получения и обработки частицы будут обладать различными размерами, пространственными структурами и свойствами [6–7].

В настоящее время активно применяются такие способы синтеза наночастиц, как золь-гель-метод, микроэмульсионный и гидротермальный, а также метод осаждения. Метод гидротермального синтеза идеально подходит для приготовления наноматериалов и удобен для получения различных форм наноструктур, т. е. наночастиц/нано-

стержней/нанотрубок и т. д. [8–10] Параметрами процесса для получения таких наноструктур являются температура реакции, время реакции, давление в автоклаве, тип растворителя. Кроме того, морфология и кристалличность частиц также могут быть адаптированы к химическому составу, pH раствора и времени выдержки [10–11]. Этот метод позволяет получать мелкие частицы с их уникальными физическими свойствами по сравнению с другими химическими способами. В зависимости от химии прекурсора и условий синтеза этот метод обеспечивает гибкость для настройки композиционных и микроструктурных свойств наночастиц. По сравнению с золь-гель-методом сольвотермический метод дает не только большую удельную площадь поверхности наноматериалов, но и высокую степень кристалличности [10–11], поэтому одним из перспективных способов получения наночастиц диоксида

титана является гидротермальный синтез.

Существуют три полиморфные модификации окиси титана при нормальных условиях: брукит, рутил и анатаз. Наиболее каталитически активной является анатазная модификация, однако при нагревании анатаз необратимо переходит в рутил при температурах от 450 до 650°C [12–15].

Полупроводниковые наночастицы диоксида титана обладают уникальными оптическими и электронными свойствами, благодаря чему являются перспективными в процессе фотокатализа [16–19]. Также диоксид титана является востребованным материалом в солнечных элементах, в очистителях воды, биосенсорных пигментах, химических сенсорах, производстве биодизельного топлива и т. д. [16; 17]

В данной работе был изучен способ гидротермального синтеза (ГТС) наночастиц диоксида титана с использованием низких температур (до 100°C), а также была осуществлена характеристика строения, размерных параметров и физико-химических свойств частиц, получаемых в результате синтеза и последующей обработки [20].

Материалы и методы

Получение наночастиц диоксида титана происходило гидротермальным ме-

тодом синтеза в автоклаве OLT-PH Xiamen Ollital Technology объемом 50 мл с максимальной рабочей температурой 350°C, максимальным давлением 20 МПа и встроенной магнитной мешалкой со скоростью до 2000 об/мин.

Синтез проходил по следующей методике: в стерильный стакан автоклава добавлялись 7,5 мл тетрабутоксититана, 15 мл триэаноламина и 22,5 мл дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивали со скоростью 1000 об/мин в течение 15 минут. В дальнейшем устанавливались параметры гидротермального синтеза: наночастицы выдерживались в автоклаве при низком температурном режиме (до 100°C со скоростью нагрева 5°C/мин при давлении не более 1 МПа) с последующим временем изотермической реакции до 24 часов.

На начальном этапе продукты реакции, синтезированные в автоклаве, промывали с помощью полярного растворителя этанола. Для эффективности обработки интенсивное перемешивание осуществляли в магнитной мешалке со скоростью 1000 об/мин. Затем проводилась сепарация раствора с помощью микроцентрифуги "Microspin Eppendorf" при 5000 об/мин в течение 10 минут, после чего содержимое высушивалось на электроплитке при 120°C. Описанный процесс промывания и высушивания повторялся с другими растворителями: поляр-

ным изопропиловым спиртом и неполярным гексаном. На последнем этапе обработанные субстраты подвергались термическому отжигу в термокамере комплекса пробоподготовки ТЕМОС-ЭКСПРЕСС ТЭ-1 при 500°C в течение 2 и 6 часов. Как результат обработки растворителями и термического отжига были получены порошки диоксида титана с различным остаточным содержанием органических соединений.

Размерные характеристики и морфология образцов исследовались на сканирующем электронном микроскопе JSM-6610LV. Эффективность очистки наночастиц диоксида титана от других продуктов гидротермального синтеза определялась спектральным анализом на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iSO50 и количественным элементным исследованием с помощью приставки энергодисперсионного анализа Oxford Instruments X-Max Silicon Drift Detector сканирующего электронного микроскопа. Кристаллическая структура образцов исследовалась на рентгеновском дифрактометре GBC EMMA в диапазоне угла 2θ от 20° до 70°.

Каталитические свойства наночастиц диоксида титана исследовались реакцией фотокаталитической деградации красителя метиленового синего (МС) под воздействием ультрафиолетового излучения. Эксперименты проводились

в сравнении с порошком наночастиц диоксида титана, полученного по золь-гель-технологии (ЗГТ). Данный образец обладал рутильной полиморфной модификацией и средним размером 38 нм. Для определения остаточной концентрации красителя в процессе фотокаталитической реакции использовали спектрофотометр СФ-2000 со спектральным диапазоном 190–1100 нм. На длине волны 664 нм фиксировалось значение оптической плотности раствора после воздействия ультрафиолетовым излучением мощностью 30 Вт в ПЦР-боксе БАВ-ПЦР-«Ламинар-С» продолжительностью 5, 15, 30, 60, 120 и 180 мин. Скорость снижения оптической плотности позволяла судить о степени фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана.

Результаты и их обсуждение

С помощью ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 1) было установлено, что промывание полярными и неполярными растворителями совместно с отжигом приводит к значительному снижению пиков оптической плотности, что говорит о сокращении содержания органических продуктов в синтезированном порошке [21].

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа синтезированные в автоклаве наночастицы двуокиси титана находились в состоянии анатаза (рис. 2).

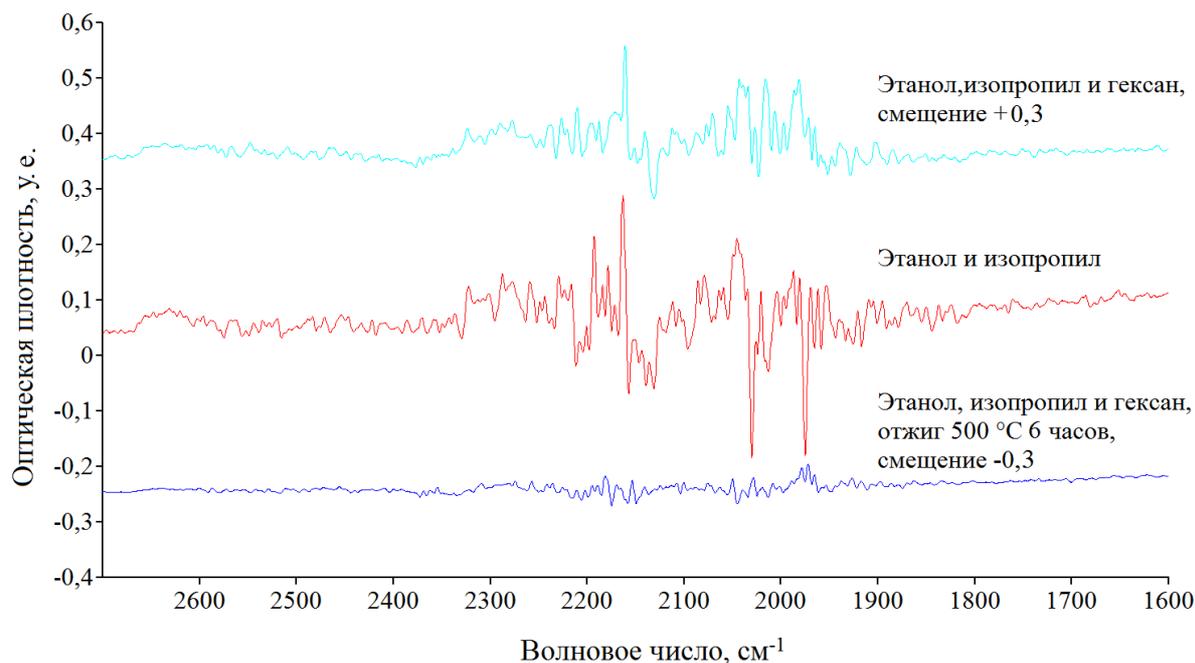


Рис. 1. ИК-Фурье спектроскопия наночастиц диоксида титана после промывания от органических остатков и отжига

Fig. 1. IR-Fourier spectroscopy of titanium dioxide nanoparticles after washing from organic impurities and annealing

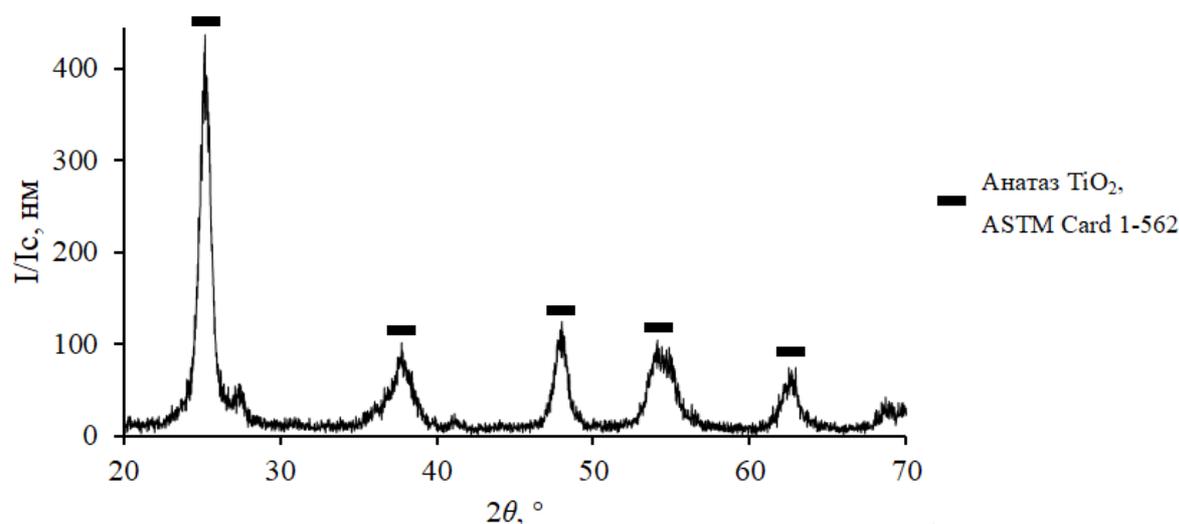


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма нанопорошка диоксида титана после отжига при 500°C

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of titanium dioxide nano powder after annealing at 500°C

По результатам энергодисперсионного анализа и сканирующей электронной микроскопии были получены данные об элементном составе частиц и их

размере. Измерения проводились последовательно: до промывания, затем после промывания в этаноле, изопропанолу и гексане, далее после термического отжига в течение 2 и 6 часов (рис. 3).

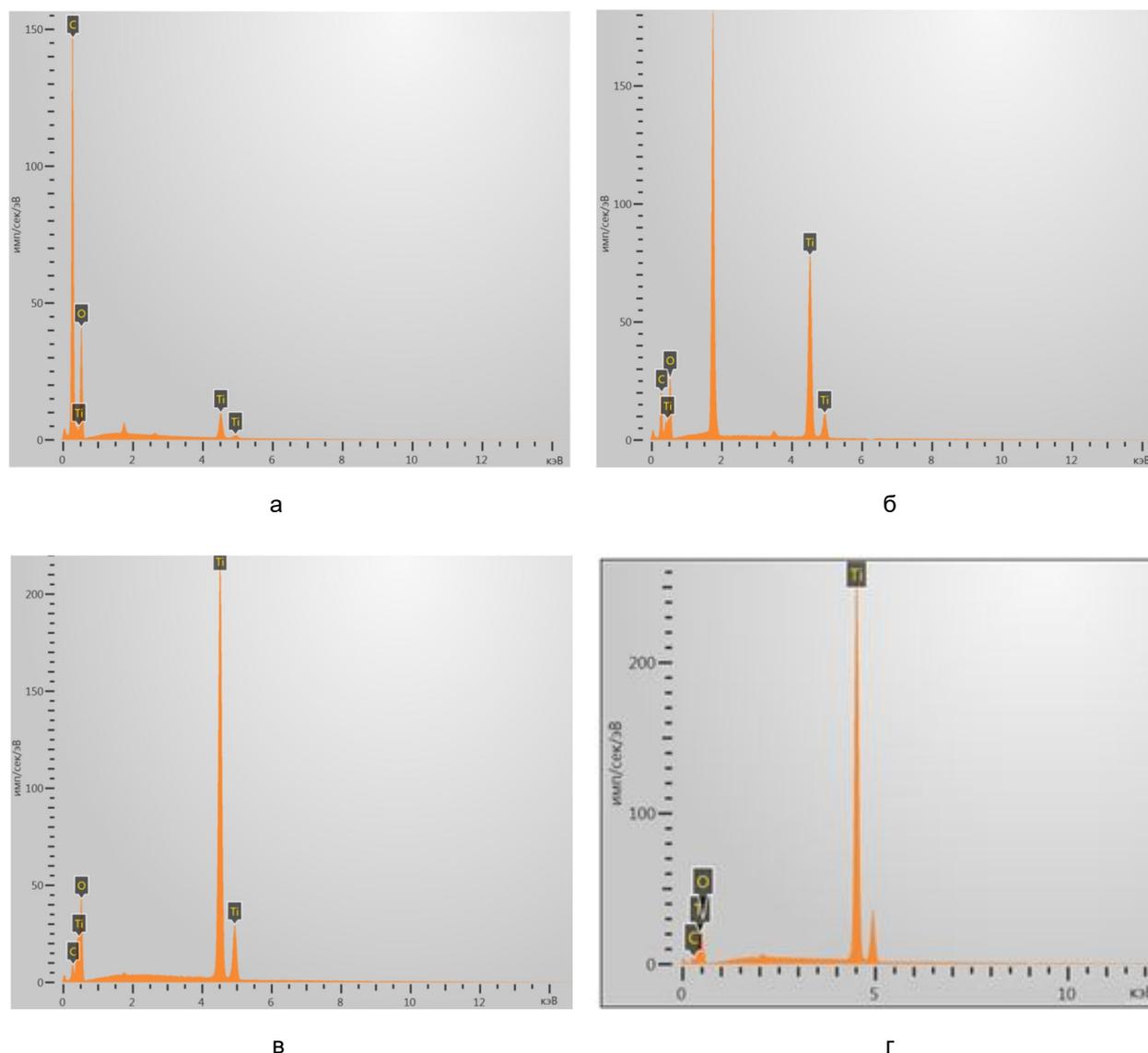


Рис. 3. Элементный состав синтезированного нанопорошка диоксида титана: а – до промывания; б – после промывания в этаноле, изопропанол и гексане; в – после термического отжига при 500°C в течение 2 часов; г – после термического отжига при 500°C в течение 6 часов

Fig. 3. The elemental composition synthesized titanium dioxide powder: а – before washing; б – after washing in ethanol, isopropanol and hexane; в – after thermal annealing at 500°C for 2 hours; г – after thermal annealing at 500°C for 6 hours

В веществе после синтеза в автоклаве без промывания были обнаружены углеродистые соединения, с суммарным содержанием углерода более 68% (табл. 1).

После промывания в этаноле, изопропанол и гексане элементный состав порошка диоксида титана изменился, объем углеродистых соединений уменьшился до 30% (табл. 2).

Таблица 1. Процентное содержание элементов в синтезированном нанопорошке до промывания**Table 1.** The percentage of elements in the synthesized powder before washing

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %
C	К серия	61,01	68,89
O	К серия	35,54	30,13
Ti	К серия	3,45	0,98

Таблица 2. Процентное содержание элементов в синтезированном нанопорошке после промывания растворителями**Table 2.** The percentage of elements in the synthesized powder after washing with solvents

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %
C	К серия	18,14	30,53
O	К серия	41,52	52,45
Ti	К серия	40,34	17,02

После отжига при 500°C в течение 2 и 6 часов объем углеродистых соединений уменьшился до 8% и 4% соответственно (табл. 3).

В ходе дополнительного эксперимента было установлено, что темпера

туры отжига ниже 500°C способствуют неполному сгоранию твердых веществ на синтезируемых частицах, что сопровождалось их обугливанием.

Таблица 3. Процентное содержание элементов в синтезированном порошке после промывания и отжига**Table 3.** The percentage of elements in the synthesized powder after washing and annealing

Время отжига		2 часа		6 часов	
Элемент	Тип линии	вес. %	атом. %	вес. %	атом. %
C	К серия	3,89	8,14	1,81	4,36
O	К серия	39,47	62,10	30,29	54,69
Ti	К серия	56,64	29,76	67,89	40,94

Согласно изображению (рис. 4), полученному при помощи сканирующего

электронного микроскопа, размеры некоторых частиц не превышают 30 нм.

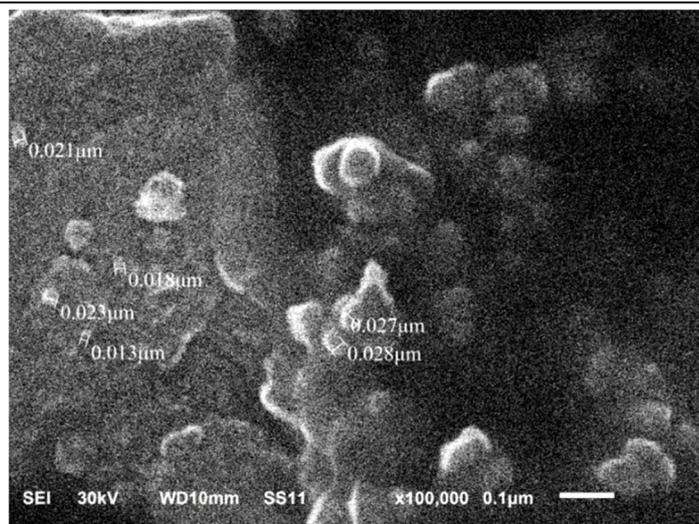


Рис. 4. Изображение наночастиц диоксида титана, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа

Fig. 4. Image of titanium dioxide nanoparticles, obtained using a scanning electron microscope

Проведенное сравнительное исследование наночастиц диоксида титана, полученных золь-гель-технологией и синтезируемых в автоклаве, позволило определить фотокаталитическую активность при различных условиях концен-

трации и способах получения образцов. Было установлено снижение оптической плотности растворов с содержанием катализатора TiO_2 под воздействием ультрафиолетового излучения (рис. 5).

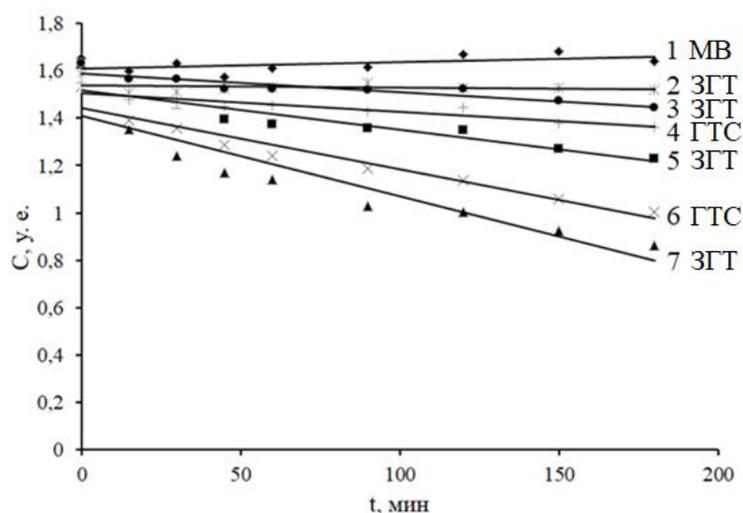


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации метиленового синего от времени облучения: 1 – МС; 2 – TiO_2 ЗГТ (10 мг, 13400 об/мин); 3 – TiO_2 ЗГТ (50 мг, 13400 об/мин); 4 – TiO_2 ГТС (50 мг, 13400 об/мин); 5 – TiO_2 ЗГТ (10 мг, 0 об/мин); 6 – TiO_2 ГТС (50 мг, 0 об/мин); 7 – TiO_2 ЗГТ (50 мг, 0 об/мин)

Fig. 5. Dependence of the residual concentration of methylene blue on the exposure time: 1 – Methylene blue (MB), 2- TiO_2 sol-gel technology (SGT) (10 mg, 13400 rpm); 3- TiO_2 SGT (50 mg, 13400 rpm); 4- TiO_2 hydro-thermal synthesis (HTS) (50 mg, 13400 rpm); 5- TiO_2 SGT (10 mg, 0 rpm); 6 – TiO_2 HTS (50 mg, 0 rpm); 7 – TiO_2 SGT (50 mg, 0 rpm)

Деградация метиленового синего проявилась больше всего у образцов без центрифугирования. Однако содержание частиц в данных растворах значительно выше, чем в образцах, центрифугированных при скорости 13400 об/мин. При этом размер частиц уменьшался в процессе центрифугирования с 41 до 21 нм и с 38 до 20 нм для синтезированных гидротермальным методом и золь-гель-технологией соответственно. Для адекватного сравнения фотокаталитической активности частиц, центрифугированных при различных скоростных режимах, оценивалась константа скорости реакции $k = \log \frac{C_0}{C}$, где C_0 и C – это остаточное содержание красителя метиленового синего в фотокаталитической реакции в начальный и текущий моменты времени соответственно. Расчитанные значения скорости k нормировались на содержание наночастиц диоксида титана в растворе $k_{\text{норм}}$.

Известно, что облучение ультрафиолетовым излучением за счет поглощения УФ-фотонов приводит к генерации электрон-дырочных пар в частицах диоксида титана. Миграция данных носителей заряда на поверхность позволяет участвовать им в окислительно-восстановительных реакциях с растворенным кислородом и молекулами воды, в результате которых формируются активные формы кислорода (АФК), такие как супероксид анион и коротко-

живущий гидроксильный радикал. АФК приводят к активной деградации органического красителя, что проявляется высвечиванием раствора. Таким образом, чем выше скорость обесцвечивания метиленового синего, тем больше фотокаталитическая активность частиц диоксида титана в коллоидном растворе.

В результате проведенных исследований было установлено, что образцы растворов с синтезированными гидротермальным методом при низких температурных режимах наночастицами диоксида титана проявляют большую фотокаталитическую активность, чем полученные золь-гель-методом (табл. 4). При этом максимальная активность наблюдается у синтезированных наночастиц, центрифугированных при максимальной скорости 13400 об/мин.

Полученные результаты объясняются тем, что с увеличением скорости центрифугирования в коллоидном растворе уменьшается предельный размер частиц, а также сокращается ширина размерного распределения. Уменьшение размеров частиц приводит к значительному увеличению их удельной поверхности, поэтому в удельном отношении выход активных форм кислорода, генерируемых на поверхности частиц диоксида титана, также растет. Это приводит к активному разложению органического красителя метиленового синего и, как следствие, к быстрому обесцвечиванию раствора.

Таблица 4. Константа скорости реакции k фотокаталитической деградации метиленового синего с наночастицами диоксида титана**Table 4.** Reaction rate constant k of photocatalytic degradation of methylene blue with titanium dioxide nanoparticles

Показатели	Образец					
	2	3	4	5	6	7
Скорость центрифугирования, об/мин	13400			0		
$k \cdot 10^5$, мин ⁻¹	2,52	22,38	23,89	32,51	92,09	128,79
$k_{\text{норм}}$, мин ⁻¹	3,63	38,47	43,46	32,51	32,31	21,57

Примечание. Образцы: 2 – TiO₂ ЗГТ (10 мг, 13400 об/мин); 3 – TiO₂ ЗГТ (50 мг, 13400 об/мин); 4 – TiO₂ ГТС (50 мг, 13400 об/мин); 5 – TiO₂ ЗГТ (10 мг, 0 об/мин); 6 – TiO₂ ГТС (50 мг, 0 об/мин); 7 – TiO₂ ЗГТ (50 мг, 0 об/мин).

Выводы

С помощью гидротермального синтеза при низких температурных режимах были получены наночастицы диоксида титана со средним размером 24 нм. Путем промывания полярными и неполярными растворителями, а также термического отжига удалось добиться высокого уровня декарбонизации с 68 до 4%. Анатазная структура полученных

наночастиц сохраняется при последующей термической обработке до 500°C. Наночастицы проявляют фотокаталитическую активность в процессах фотодegradации метиленового синего при ультрафиолетовом облучении. Большая скорость реакции фотокатализа достигается увеличением концентрации частиц в растворе и уменьшением их размерных характеристик.

Список литературы

1. Mesoporous films prepared from synthesized TiO₂ nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells (DSSCs) / N. Tasić, U. Lačnjevac, G. Brankovic [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 210. P. 606–614.
2. Pugachevskii M. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser ablated titanium dioxide nanoparticles // *Technical Physics Letters*. 2013. Vol. 39(1). P. 36–38.
3. Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine / D. Ziental, B. Czarczynska-Goslinska, D. T. Mlynarczyk [et al.] // *Nanomaterials (Basel)*. 2020. Vol. 10(2). P. 387. <http://doi.org/10.3390/nano10020387>.
4. Zhou Conghua. Titanium dioxide sols synthesized by hydrothermal methods using tetrabutyl titanate as starting material and the application in dye sensitized solar cells // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. P. 4308–4314. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.054>.

5. Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation / Waghmode Meghmala, Gunjal Aparna, Mulla Javed, Patil Neha, Nawani Neelu // *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1(4). P. 1–9. <http://doi.org/10.1007/s42452-019-0337-3>.
6. Yan Xiaodong, Chen Xiaobo. Titanium dioxide nanomaterials // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic*. John Wiley & Sons, 2015. P. 1–37. <http://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2335>.
7. Synthetic methods for titanium dioxide nanoparticles: a review / Pardon Nyamukamba, Omobola Okoh, Henry Mungondori, Raymond Taziwa and Simcelile Zinya // *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. Intech, 2018. <http://doi.org/10.5772/intechopen.75425>.
8. Карпович Н. А. Синтез наночастиц TiO₂ разной морфологии // *Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XV региональной научной конференции*. Благовещенск: Амур. гос. ун-т, 2017. С. 44–46.
9. Nam Chau Thanh, Wein-Duo Yang and Le Minh Duc. Solvothermal synthesis of TiO₂ photocatalysts in ketone solvents with low boiling points // *Journal of Nanomaterials*. 2013. Vol. 36. P. 1–11. <http://doi.org/10.1155/2013/627385>.
10. Sana Sungur. Titanium DIOXIDE NANOPARTICLES // *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*. Springer, Cham., 2020. P. 1–18. http://doi.org/10.1007/978-3-030-36268-3_9.
11. Experimental studies of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel and solvothermal routes for DSSCs application / S. Dubey Raghvendra, Krishnamurthy Katta Venkata, Singh Shyam // *Results in Physics*. 2019. Vol. 14. P. 102390. <http://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102390>.
12. Dubey R. S. Temperature dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method // *Mater Lett*. 2018. Vol. 215. P. 312–317.
13. Electronic and optical properties of anatase TiO₂ / R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman // *Physical review B*. 2000. Vol. 61. P. 7459.
14. Shang Di Mo, Ching W. Y. Electrical and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite // *Physical review B*. 1995. Vol. 51. P. 12023.
15. Muscat J., Swamy V., Harrison N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂ // *Physical review B*. 2002. Vol. 65. P. 224112.
16. Пугачевский М. А., Карпович Н. Ф. Применение спектроскопии характеристических потерь энергии электронов для оценки фотокаталитической активности наночастиц TiO₂ в полимерной пленке // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2015. Т. 82. С. 636–639.
17. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants / D. Dodoo Arhin, F. Paakwan Buabend, J. Mwako Mwabora [et al.] // *Heliyon*. 2018 Vol. 4. <http://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00681>.

18. Stable electrical, morphological and optical properties of titanium dioxide nanoparticles affected by annealing temperature / S. Nadzirah, U. Hashim, M. Kashif [et al.] // *Microsyst Technol.* 2017. Vol. 23. P. 1743–1750.
19. Preparation of photocatalytic brookite thin films / A. Di Paola, M. Addamo, M. Bellardita, E. Cazzanelli, L. Palmisano // *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515. P. 3527–3529.
20. Schmidt H. Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications // *Applied Organometallic Chemistry.* 2001. Vol. 15. P. 331–343.
21. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: Изд. Мос. гос. ун-та, 2012. 54 с.

References

1. Tasić N., Lačnjevac U., Brankovic G. Mesoporous films prepared from synthesized TiO₂ nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 210, pp. 606–614.
2. Pugachevskii M. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser ablated titanium dioxide nanoparticles. *Technical Physics Letters.* 2013, vol. 39 (1), pp. 36–38.
3. Ziental D., Czarczynska-Goslinska B., Mlynarczyk D. T., eds. Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine. *Nanomaterials (Basel)*, 2020, vol. 10 (2), pp. 387. <http://doi.org/10.3390/nano10020387>.
4. Zhou Conghua. Titanium dioxide sols synthesized by hydrothermal methods using tetrabutyl titanate as starting material and the application in dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 4308–4314. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.054>.
5. Waghmode Meghmala, Gunjal Aparna, Mulla Javed, Patil Neha, Nawani Neelu. Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation. *SN Applied Sciences*, 2019, pp. 310, pp. 1–9. <http://doi.org/10.1007/s42452-019-0337-3>.
6. Yan Xiaodong, Chen Xiaobo. Titanium dioxide nanomaterials. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic.* John Wiley & Sons, 2015, pp. 1–37. <http://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2335>.
7. Pardon Nyamukamba, Omobola Okoh, Henry Mungondori, Raymond Taziwa, Simcelile Zinya. Synthetic Methods for titanium dioxide nanoparticles: a review. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment.* Intech, 2018. <http://doi.org/10.5772/intechopen.75425>.
8. Karpovich N. A. [Synthesis of TiO₂ nanoparticles of different morphology]. *Fizika: fundamentalnye i prikladnye issledovaniya, obrazovanie. Materialy XV regionalnoj nauchnoj konferencii* [Physics: fundamental and applied research, and education: materials of the XV regional scientific conference]. Blagoveshchensk, Amur St. Univ. Publ., 2017, pp. 44–46.

9. Nam Chau Thanh, Wein-Duo Yang, Le Minh Duc. Solvothermal synthesis of TiO₂ photocatalysts in ketone solvents with low boiling points. *Journal of Nanomaterials*, 2013, vol. 36, no. 1-11. <http://doi.org/10.1155/2013/627385>.
10. Sana Sungur. Titanium dioxide nanoparticles. Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Springer, Cham, 2020. P. 1–18. http://doi.org/10.1007/978-3-030-36268-3_9.
11. Dubey Raghvendra S., Krishnamurthy Katta Venkata, Singh Shyam. Experimental studies of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel and solvothermal routes for DSSCs application. *Results in Physics*, 2019, no. 14, pp. 102390. <http://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102390>.
12. Dubey R. S. Temperature dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Mater Lett*, 2018, vol. 215, pp. 312–317.
13. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A. J. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. *Physical review B*, 2000, vol. 61, pp. 7459.
14. Shang Di Mo, Ching W. Y. Electrical and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Physical review B*, 1995, vol. 51, pp. 12023.
15. Muscat J., Swamy V., Harrison N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Physical review B*, 2002, vol. 65, pp. 224112.
16. Pugachevsky M. A., Karpovich N. F. Primenenie spektroskopii kharakteristicheskikh poter' energii elektronov dlya otsenki fotokataliticheskoi aktivnosti nanochastits TiO₂ v polimernoi plenke [Application of spectroscopy of characteristic electron energy losses to assess the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles in a polymer film]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii = Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, vol. 82. P. 636–639.
17. Arhin D. Dodoo, Paakwan Buabend F., Mwako Mwabora J., eds. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. *Heliyon*, 2018, vol. 4. <http://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00681>.
18. Nadzirah S., Hashim U., Kashif M., eds. Stable electrical, morphological and optical properties of titanium dioxide nanoparticles affected by annealing temperature. *Microsyst. Technol.*, 2017, vol. 23, pp. 1743–1750.
19. Di Paola A., Addamo M., Bellardita M., Cazzanelli E., Palmisano L. Preparation of photocatalytic brookite thin films. *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, pp. 3527–3529.
20. Schmidt H. Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, vol. 15, pp. 331–343.
21. Tarasevich B. N. IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii [IR spectra of the main classes of organic compounds]. Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 2012. 54 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Егельский Илья Викторович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: ive1996@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-7085-8913

Ilia V. Egelskii, Post-Graduate Student of the Department of the of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: ive1996@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-7085-8913

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: pmaximal@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-5004-0823

Maksim A. Pugachevskii, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: pmaximal@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-5004-0823

Мамонтов Владимир Александрович, магистрант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-0592-3851

Vladimir A. Mamontov, Undergraduate of the Department of the of Nanotechnology and Engineering Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-0592-3851

Миргород Юрий Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: yu_mirgorod@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-0370-2465

Yuriy A. Mirgorod, Dr. of Sci. (Chemistry), Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: yu_mirgorod@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-0370-2465

Механизмы генерации волн Лэмба доменной границей в пластине слабого ферромагнетика

Е. А. Жуков¹, М. Е. Адамова¹, В. И. Жукова², А. П. Кузьменко³ ✉

¹ Тихоокеанский государственный университет
ул. Тихоокеанская 136, г. Хабаровск 680035, Российская Федерация

² Дальневосточный государственный университет путей сообщений
ул. Серышева 47, г. Хабаровск 680021, Российская Федерация

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

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Механизмы генерации волн Рэлея – Лэмба доменной границей в пластине ортоферрита иттрия.

Методы. Для решения уравнений, описывающих упругие смещения в пластине при движении доменной границы, использовался метод Фурье.

Результаты. Для кристалла ортоферрита иттрия удалось оценить амплитуды смещения волн Лэмба отдельно для случаев их генерации за счет объемных и поверхностных напряжений, возникающих при движении доменной границы. Амплитуда деформаций в неограниченном кристалле имеет тот же порядок величины, что и для волн, возбуждаемых поверхностными деформациями 10^{-10} см для теоретической толщины доменной границы $D_3 = 1,1 \cdot 10^{-6}$ м. Определено соотношение между вкладами объемного и поверхностного механизмов в генерацию волн Лэмба доменной стенкой.

Заключение. Для разработки логических и запоминающих устройств на основе доменных границ необходимо полностью исследовать факторы, которые могут влиять на доменную динамику в магнетиках. Одним из таких факторов является торможение доменной границы на волнах Рэлея – Лэмба. Из уравнений, описывающих упругие смещения в пластине кристалла ортоферрита при движении доменной границы, можно заключить, что существуют два независимых механизма генерации волн Рэлея – Лэмба: объемный и поверхностный. Оценка вкладов этих механизмов помогает учесть влияние поверхностей на доменную динамику и может быть использована в будущем для разработки устройств магнитной памяти на основе слабых ферромагнетиков.

Ключевые слова: волны Лэмба; изгибные колебания; ортоферрит иттрия; метод Фурье.

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

Для цитирования: Механизмы генерации волн Лэмба доменной границей в пластине слабого ферромагнетика / Е. А. Жуков, М. Е. Адамова, В. И. Жукова, А. П. Кузьменко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 123–136. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-123-136>

Поступила в редакцию 08.10.2021

Подписана в печать 18.11.2021

Опубликована 17.12.2021

© Жуков Е. А., Адамова М. Е., Жукова В. И., Кузьменко А. П., 2021

Mechanisms of Lamb Wave Generation by Domain Wall in a Plate of Weak Ferromagnetic

Evgenii A. Zhukov¹, Mariya E. Adamova¹, Valentina I. Zhukova²,
Aleksandr P. Kuz'menko³ ✉

¹ Pacific National University
136 Tihookeanskaya st., Khabarovsk 680035, Russian Federation

² Far Eastern State University of Railway Communications
47 Seryshev str., Khabarovsk 680021, Russian Federation

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

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

The purpose of research. Study of the mechanism of Rayleigh-Lamb waves generation by the moving domain wall.

Methods. The equations describing the elastic displacements generated by moving domain wall in the plate were solved by the Fourier method.

Results. For yttrium orthoferrite crystal we've estimated the amplitudes of Lamb waves displacement for two different cases of their generation: due to bulk and surface strains arising from the movement of the domain wall. The amplitude of displacement in an unbounded crystal has the same order of magnitude as for waves excited by surface strains - 10^{-10} cm for the theoretical domain boundary thickness $D_3 = 1.1 \cdot 10^{-6}$ m. The correlation between the contributions of bulk and surface mechanisms in the generation of Lamb waves by the domain wall has been determined.

Conclusion. For development domain wall-based logic and memory devices it is necessary to fully investigate the factors that can affect the domain dynamics in magnetics. One of these factors is the braking of the domain wall on Rayleigh-Lamb waves. From the equations describing the elastic displacements in the orthoferrite crystal plate during the motion of the domain wall, we can conclude that there are two independent mechanisms of Rayleigh-Lamb waves generation - bulk and surface. The evaluation of the contributions of these mechanisms helps to consider the effect of surfaces on the domain dynamics and can be used in the future to develop magnetic memory devices based on weak ferromagnets.

Keywords: Lamb waves; orthoferrite; Fourier method; domain wall.

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

For citation: Zhukov E. A., Adamova M. E., Zhukova V. I., Kuz'menko A. P. Mechanisms of Lamb Wave Generation by Domain Wall in a Plate of Weak Ferromagnetic. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(4): 123–136 (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-123-136>

Received 08.10.2021

Accepted 18.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Развитие современных технологий требует увеличения трафика и скорости передачи информации, поэтому потребность в разработке сверхбыстрых

устройств обработки данных постоянно растет. Альтернативой традиционным полупроводниковым электронным устройствам выступает спинтроника [1],

где для записи информации в функциональных устройствах используется ориентация магнитных моментов. Например, в [2–4] описывают концепцию подобных устройств обработки информации, где движение доменной границы управляется спин-поляризованным током или внешним магнитным полем. Быстродействие таких устройств в значительной степени определяется динамикой магнитной подсистемы, поэтому так важно полное фундаментальное понимание механизмов динамики намагниченности.

Слабые ферромагнетики с их рекордно высокими скоростями движения доменных границ [5] могут рассматриваться как перспективные материалы для сверхбыстрых устройств. В то же время их полевые зависимости скорости доменной границы имеют ряд особенностей – интервалы управляющего магнитного поля, при которых скорость доменной границы остается постоянной [6; 7]. Это можно объяснить торможением доменной границы на характерных скоростях – поперечный и продольный звук, скорость изгибной волны и т. д. В [8] также показано, что ширина участков постоянства скорости доменной границы и их количество в ортоферрите иттрия явно зависит от толщины образцов. Это свидетельствует о том, что торможение доменной границы может происходить не только на объемных, но и на поверхностных волнах. Эти факторы необходимо учитывать при разработке устройств обработки информации, т. к.

они могут напрямую влиять на скорость отклика.

На дозвуковых скоростях поверхностный фактор торможения доменной границы заключается в торможении на волнах Релэя – Лэмба [9]. Эти волны представляют собой суперпозицию независимо распространяющихся поперечной и продольной звуковых волн, между которыми происходит обмен энергией. И на скоростях, отличных от скорости звука, для нулевых мод это приводит к заметному отклонению дисперсионных зависимостей. Кроме того, в [8; 10; 11] были выдвинуты предположения, что волны Релэя – Лэмба являются причиной нелинейности полевой зависимости скорости доменной границы и при сверхзвуковых скоростях.

Поскольку групповые скорости волн Рэля – Лэмба не превышают скорость продольного звука s_l , а фазовые не могут быть меньше скорости поперечного звука s_t , соответственно, их равенство возможно только в диапазоне $s_t \leq v \leq s_l$. Но в этом диапазоне более заметным является торможение доменной границы на объемных звуковых волнах, поэтому наблюдение торможения на волнах Релэя – Лэмба затруднено.

В пластинчатых образцах магнитоупорядоченных сред с сильной магнитоупругой связью движение доменной границы может вызвать сдвиговые или изгибные деформации, а также различные типы других нормальных волн [12–14]. Процесс генерации волн Рэля – Лэмба в

пластине движущейся доменной границей можно представить как совокупность двух независимых механизмов. Вследствие механических деформаций, возникающих при движении доменной границы, внутри пластины генерируются объемные волны. Эти волны, в свою очередь, отражаются от поверхностей пластины и вызывают их деформации, т. е. генерируются волны Рэлея – Лэмба. Второй механизм связан с деформацией свободных поверхностей пластины из-за прямого действия тех же напряжений. Рассмотрим далее вклад каждого из этих механизмов.

Материалы и методы

Объектом исследования для изучения механизмов генерации волн Лэмба доменной границей выбран ортоферрит иттрия. Для этого представителя класса слабых ферромагнетиков характерна сильная магнитоупругая связь, благодаря которой существует возможность

генерации упругих смещения движущейся доменной границей [15, 16].

Для решения динамических уравнений для слабого ферромагнетика, описывающих упругие смещения в пластине при движении доменной границы, использовался метод Фурье. Амплитуды компонент смещений возбуждаемых волн рассчитывались с помощью численных методов по известным параметрам для ортоферрита иттрия.

Генерация волн Лэмба движущейся доменной границей

На рисунке 1 показана геометрия задачи. Из кристалла ортоферрита иттрия перпендикулярно его оптической оси (совпадает с осью z) вырезана плоскопараллельная пластина с гранями $-h/2 \leq z \leq h/2$. Доменная граница ac -типа, расположенная в плоскости yz , движется вдоль оси x со скоростью v . Влияние упругих волн на магнитную подсистему рассматривать не будем.

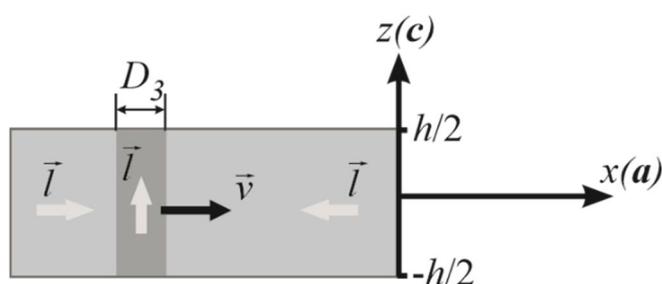


Рис. 1. Расположение доменной границы в образце

Fig. 1. Schematic of sample and domain wall configuration

Парметры волн, возбуждаемых движущейся доменной границей, можно рассчитать с помощью динамических

уравнений для изотропной среды, приведенных в [17], где волна распространяется вдоль осей x и z .

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} - s_l^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - s_t^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} - (s_l^2 - s_t^2) \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} = -\frac{(2\delta_1 + \delta_2)}{\rho} \frac{\partial v}{\partial x} \sin(2v);$$

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} - s_l^2 \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} - s_t^2 \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} - (s_l^2 - s_t^2) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial z} = \frac{\delta_8}{\rho} \frac{\partial v}{\partial x} \cos(2v), \quad (1)$$

где u_x и u_z – компоненты вектора упругого смещения u , в соответствии с выбранной геометрией $u_y = 0$; v – угол отклонения антиферромагнитного вектора от равновесного положения; s_t и s_l – скорости поперечной и продольной звуковой волны, распространяющейся в кристалле; δ_1 , δ_2 и δ_2 – магнитоупругие константы.

Для доменной границы *ac*-типа согласно [6]:

$$\cos v = \operatorname{th} \left(\frac{x - vt}{D_3} \right); \quad \sin v = \operatorname{ch}^{-1} \left(\frac{x - vt}{D_3} \right);$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{1}{D_3 \operatorname{ch} \left(\frac{x - vt}{D_3} \right)},$$

где v – скорость доменной границы; D_3 – параметр ширины движущейся доменной границы.

Уравнения (1) дополняются свободными граничными условиями на поверхностях пластины $z = \pm h/2$, где h – толщина пластины:

$$\sigma_{zz} \Big|_{z=\pm \frac{h}{2}} = 0; \quad \sigma_{xz} \Big|_{z=\pm \frac{h}{2}} = 0. \quad (2)$$

Напряжения σ_{zz} и σ_{xz} определяются из термодинамического потенциала для кристаллов ромбической симметрии

[17]. Поскольку упругие свойства ортоферритов практически не зависят от направления, для изотропной упругой подсистемы получаем:

$$\rho \left(s_l^2 - 2s_t^2 \right) \frac{\partial u_x}{\partial x} + s_l^2 \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \Big|_{z=\pm \frac{h}{2}} = (2\delta_5 + \delta_6) \sin^2(v);$$

$$2\rho s_t^2 \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \Big|_{z=\pm \frac{h}{2}} = -\delta_8 \sin(2v). \quad (3)$$

Линейность уравнений (1) и (3) позволяет выделить два независимых механизма генерации волн. Первый механизм вызывает деформацию u_1 поверхности пластины при отражении объемных волн, генерируемых внутри пластины за счет магнитоупругих напряжений, индуцированных доменной границей, а u_2 – результат деформации свободной поверхности пластины, вызванной прямым действием тех же напряжений.

Методика расчета волн Лэмба

Дисперсионные уравнения нормальных волн Рэлея – Лэмба, получаемые из уравнений (3), имеют как вещественные, так и комплексные корни. При этом набор волн, соответствующих вещественным корням, не является полным [18]. Также необходимо учитывать волны, соответствующие комплексным корням дисперсионного уравнения, которые представляют собой экспоненциально затухающие вдали от источника нераспространяющиеся волны. Таким образом, расчет деформаций пластин, вызванных магнитоупругими напряжениями, представляет собой достаточно

сложную задачу. Дисперсионные зависимости волн Рэлея – Лэмба и их амплитуды, как правило, могут быть рассчитаны только численно [11].

Для оценки только стационарных значений амплитуд волн Лэмба, неограниченных внутри пластины, достаточно ограничиться рассмотрением только вещественных корней. Но при этом теряется информация о смещениях, локализованных вблизи подвижной доменной границы.

При вычислении компонент смещения u_x и u_z , входящих в (2) и (3), будем использовать метод Фурье [19; 20], считая, что скорость доменной границы совпадает с фазовой скоростью нормальных волн:

$$u(x, z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} u_k(z) e^{ik_x(x-vt)} dk_x. \quad (4)$$

Удобно представить смещения u через скалярный φ_0 и векторный A_0 потенциалы поля деформации [20]: $u = \text{grad}(\varphi_0) + \text{rot}(A_0)$, где $A_0 = \{0, A, 0\}$ в соответствии с выбранной геометрией.

Введем также безразмерные параметры, соответствующие напряжениям, индуцированным магнитоупругим эффектом при движении доменной границы:

$$p_l = \frac{1}{\text{ch}^2\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}, \quad p_t = \frac{\text{sh}\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}{\text{ch}^2\left(\frac{x-vt}{D_3}\right)}.$$

Тогда переменные в объемных уравнениях (1) разделяются на продольные и поперечные:

$$\rho \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial t^2} - \rho s_l^2 \left(\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial z^2} \right) = -(2\delta_1 + \delta_2) p_l;$$

$$\rho \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \rho s_t^2 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \right) = \delta_8 p_t, \quad (5)$$

и уравнения (3) сводятся к виду

$$\rho s_l^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial z^2} \right) - 2\rho s_t^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A}{\partial x \partial z} \right) \Bigg|_{z=\pm \frac{h}{2}} = (2\delta_5 + \delta_6) p_l;$$

$$\rho s_t^2 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x \partial z} \right) \Bigg|_{z=\pm \frac{h}{2}} = -\delta_8 p_t. \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

1. Возбуждение волн Лэмба поверхностными деформациями

Чтобы вычислить амплитуды волн Рэлея – Лэмба, генерируемых исключительно поверхностными деформациями, полагаем в уравнениях (5) и (6) правые части равными нулю. Компоненты смещений $u_{x,k}$ и $u_{z,k}$, соответствующие спектральным компонентам A_k и φ_k , можно определить согласно [20].

Уравнения (5), где правая часть положена равной нулю, приводят к дисперсионным соотношениям:

$$k_t^2 = k_x^2 \left(1 - \frac{v^2}{s_l^2} \right); \quad k_t^2 = k_x^2 \left(1 - \frac{v^2}{s_t^2} \right). \quad (7)$$

При подстановке (7) в граничные условия (6) мы получаем две независимые системы уравнений относительно переменных φ_c, A_s и φ_s, A_c , которые соответствуют симметричным и антисимметричным волнам. Эта система из четырех уравнений содержит решения, соответствующие свободным колебаниям,

в случае, когда напряжения, вызванные магнитоупругим эффектом движущейся доменной границы, не учитываются. Антисимметричный набор также содержит нулевую (изгибную) моду, соответствующую изгибным колебаниям, распространяющимся с дозвуковыми скоростями.

Для антисимметричных волн с учетом (7) получаем следующие выражения для спектральных компонент смещений:

$$u_{xk,1}^a = ik_x \varphi_s \operatorname{sh} \left(k_x z \sqrt{1 - \frac{v^2}{s_l^2}} \right) - k_l A_c \operatorname{sh} \left(k_x z \sqrt{1 - \frac{v^2}{s_l^2}} \right);$$

$$u_{zk,1}^a = k_l \varphi_s \operatorname{ch} \left(k_x z \sqrt{1 - \frac{v^2}{s_l^2}} \right) + ik_x A_c \operatorname{ch} \left(k_x z \sqrt{1 - \frac{v^2}{s_l^2}} \right).$$

Далее амплитуды смещения нулевой (изгибной) моды рассчитывались численно по формуле (4). Расчет проводился с параметрами ортоферрита иттрия из [19]:

$$2\delta_1 + \delta_2 = -2,3 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3;$$

$$2\delta_5 + \delta_6 = 6 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3;$$

$$\delta_8 = 5 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3;$$

$$s_l = 4,2 \text{ км/с}, s_t = 7 \text{ км/с}, \rho = 5,6 \text{ г/см}^3.$$

При подстановке теоретического значения ширины доменной границы $D_3 = 1,1 \cdot 10^{-6}$ м [7] полученное значение амплитуды изгибных колебаний имеет величину порядка 10^{-10} см. В реальных же

кристаллах ширина доменной границы превышает теоретическое значение.

2. Возбуждение волн Лэмба объемными волнами

Влияние объемных волн на динамику доменной границы при всех возможных скоростях подробно рассмотрено в [19]. В нашем случае деформации не зависят от координаты z , т. к. влияние поверхностей не рассматривается. Тогда деформации без учета диссипации и в отсутствие обратного влияния упругой подсистемы на магнитную подсистему можно представить в виде

$$u_{x,0} = \frac{2(2\delta_1 + \delta_2)\pi D_3}{\rho(s_l^2 - v^2)} \operatorname{th} \left(\frac{x - vt}{D_3} \right);$$

$$u_{z,0} = \frac{2\delta_8}{\rho(s_l^2 - v^2)} \frac{\pi D_3}{\operatorname{ch} \left(\frac{x - vt}{D_3} \right)}.$$

Амплитуда деформаций в неограниченном кристалле имеет тот же порядок величины, что и для волн, возбуждаемых поверхностными деформациями. В рассматриваемом диапазоне скоростей ($v < s_l$) амплитуда мало изменяется, значительный ее рост наблюдается только при приближении скорости доменной границы к скорости поперечных звуковых волн (рис. 2, а).

Пространственно-временные зависимости компонент смещений в неограниченном кристалле, полученные согласно [19] для доменной границы шириной 10 мкм, приведены на рисунке 2, б.

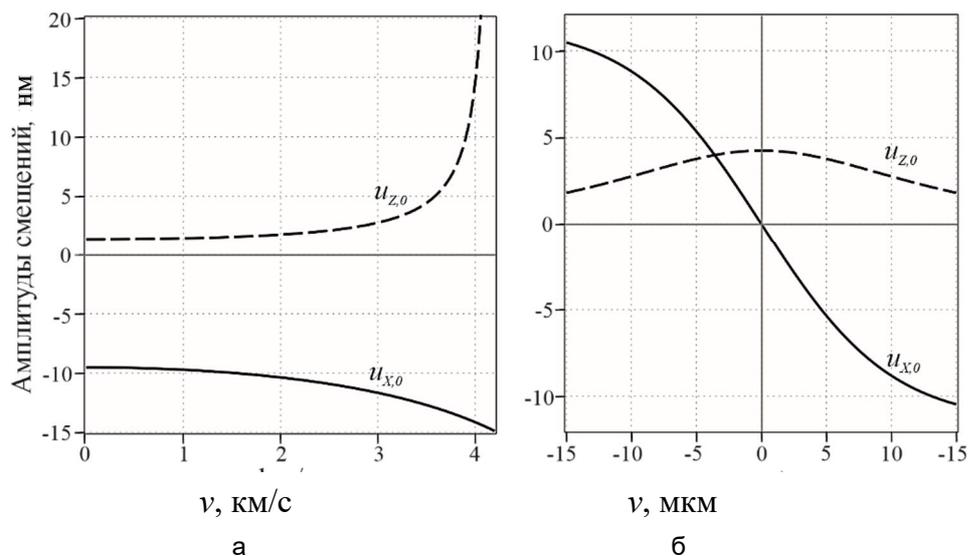


Рис. 2. Зависимости компонент смещений $u_{x,0}$ и $u_{z,0}$ от скорости движения доменной границы (а) и от расстояния до доменной границы (б)

Fig. 2. Dependences of displacements components $u_{x,0}$ and $u_{z,0}$ on the domain wall velocity (а) and on the distance to the domain wall (б)

3. Вклады отдельных механизмов в генерацию волн Лэмба

Чтобы определить объемный и поверхностный вклады в общий механизм генерации волн, необходимо рассмотреть неоднородную систему с неоднородными граничными условиями:

$$\tilde{V}(u) = V; \quad \tilde{S}(u) = S, \quad (8)$$

где $\tilde{V}(u) = V$; $\tilde{S}(u) = S$ – операторы, действующие на вектор смещения в уравнениях объемного (1) и поверхностного (граничного) уравнений (3), соответственно; V и S – векторы, соответствующие правым частям этих уравнений.

Вектор деформации здесь и далее определим как $u = u_1 + u_2'$, где учтен вклад магнитоупругих напряжений на поверхности пластины (u_1) и вклад объемных упругих волн (u_2'). Для этих вкладов справедливы соотношения:

$$\tilde{V}(u_1) = 0; \quad \tilde{S}(u_1) = S,$$

$$\tilde{V}(u_2') = V; \quad \tilde{S}(u_2') = 0.$$

Частное решение u_0 соответствует объемным волнам в неограниченном кристалле. Его подстановка в (8) позволяет определить напряжения на гранях образца:

$$\tilde{V}(u_0) = V; \quad \tilde{S}(u_0) = S_0.$$

Решим вспомогательное уравнение $\tilde{V}(u_2) = 0$; $\tilde{S}(u_2) = -S_0$, чтобы определить вклад объемного механизма u_2' , который представляет собой линейную комбинацию $u_2' = u_0 + u_2$. При этом каждая из волн u_1 и u_2 включает в себя набор симметричных и антисимметричных мод, т. е. $u_{1,2} = u_{1,2}^{(s)} + u_{1,2}^{(a)}$. Тогда полное решение представим как:

$$u = u_0 + u_1^{(s)} + u_1^{(a)} + u_2^{(s)} + u_2^{(a)},$$

где слагаемое u_0 позволяет отдельно учесть деформации, возникающие при учете конечной толщины пластины, по сравнению с неограниченным кристаллом.

Амплитуды результирующих волн, вызванных обоими механизмами, отличаются от $u_1^{(s)}$ и $u_1^{(a)}$ простыми коэффициентами, зависящими от скорости доменной границы.

$$u_1^{(s)} + u_2^{(s)} = \left[1 - \frac{(2\delta_5 + \delta_6)(s_l^2 - 2s_t^2)}{(2\delta_1 + \delta_2)(s_l^2 - v^2)} \right] u_1^{(s)};$$

$$u_1^{(a)} + u_2^{(a)} = \left[1 + \frac{s_t^2}{(s_l^2 - v^2)} \right] u_1^{(a)}.$$

Введем обозначения χ_s и χ_a для слагаемых, определяющих вклад второго (объемного) механизма по отношению к вкладу первого (поверхностного) для симметричных и антисимметричных волн соответственно:

$$\chi_a = -\frac{(2\delta_5 + \delta_6)(s_l^2 - 2s_t^2)}{(2\delta_1 + \delta_2)(s_l^2 - v^2)}; \quad \chi_s = \frac{s_t^2}{s_l^2 - v^2}.$$

Для антисимметричных волн при малых скоростях вклад второго механизма сопоставим со вкладом первого (рис. 3, а). Однако начинает расти при приближении скорости доменной границы к скорости поперечных звуковых волн, что в данном случае не достигается, т. к. согласно [20] максимальной скоростью для низших симметричной и антисимметричной мод является скорость распространения волн Рэлея $v_R \approx 3,85$ км/с. Максимальное отношение вкладов χ_a при этом условии достигает 6.

Для симметричных волн (рис. 3, б) характерно преобладание первого (поверхностного) механизма генерации волн в допустимом интервале $v < v_R$.

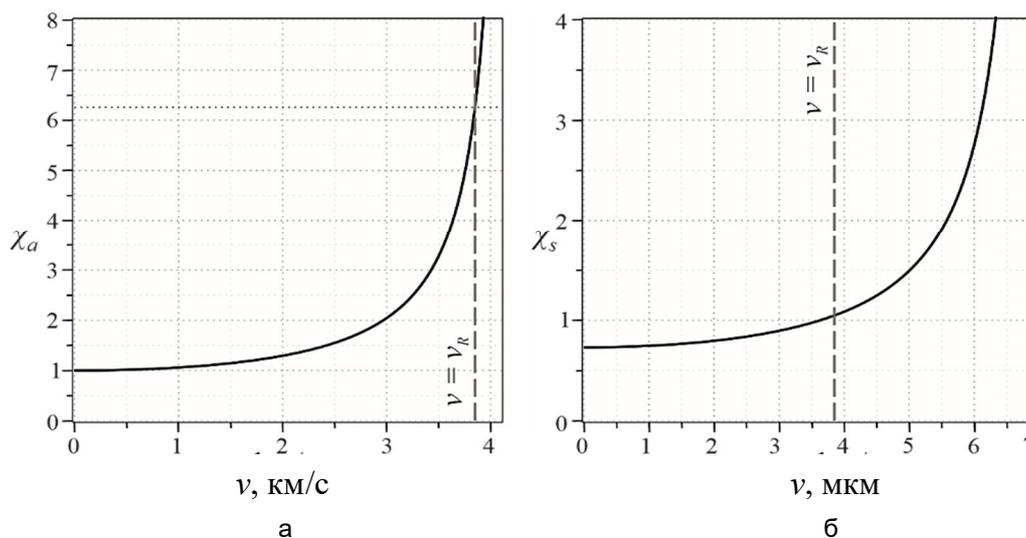


Рис. 3. Зависимости соотношения объёмного и поверхностного механизмов от скорости движения доменной границы для антисимметричных (а) и симметричных волн (б)

Fig. 3. Dependences of the contributions of the bulk and surface mechanisms on the domain wall velocity for antisymmetric (a) and symmetric modes (б)

В работе [10] было рассмотрено взаимодействие доменной границы *ac*-типа с объемными звуковыми волнами, а также рассчитаны амплитуды деформаций (u_{\max}), возникающих в ходе ее движения. Для теоретического значения ширины доменной границы $D_3 \sim 10^3$ см величина этих амплитуд достаточно небольшая (порядка 10^{-12} см), но при приближении к скоростям объемного звука происходит заметное торможение доменной границы за счет обратного влияния магнитоакустической системы. Кроме этого, порядок величины отношения амплитуды деформации к ширине доменной границы совпадает с отношением магнитоакустической энергии к упругой энергии.

При рассмотрении образцов конечных размеров (например, ограниченных по направлению осей y, z) нужно учитывать отражение волн от поверхностей, т. к. при наложении отраженных волн при периодическом движении доменной границы возникают стоячие волны [16].

В этом случае оценить амплитуду деформации при наличии диссипации невозможно на основе имеющихся параметров.

Выводы

На основании уравнений, описывающих упругие смещения в пластине при движении доменной границы, можно сделать вывод, что генерация волн Рэлея – Лэмба содержит два независимых механизма. Определено соотношение между вкладами объемного и поверхностного механизмов в генерацию симметричных и антисимметричных волн Лэмба доменной границей, а также оценены амплитуды симметричных и антисимметричных волн.

Полученные результаты помогают учесть влияние поверхностей на доменную динамику и могут быть использованы в будущем для разработки устройств магнитной памяти на основе слабых ферромагнетиков.

Список литературы

1. Allwood D. A., Cang Xiong, Colm C. Faulkner. Magnetic domain-wall logic // *Science*. 2005. Vol. 309, No. 5741. P. 1688–1692.
2. Parkin S. P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic domain-wall racetrack memory // *Science*. 2008. Vol. 320, No. 5873. P. 190–194.
3. You C. Y. Concept of the field-driven domain wall motion memory // *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2009. Vol. 321, No. 7. P. 888–890.
4. Zheng X., Wang J., Guang Li. Paradigm of magnetic domain wall-based in-memory computing // *ACS Applied Electronic Materials*. 2020. Vol. 2, No. 8. P. 2375–2382.
5. Bar'yakhtar V. G., Ivanov B. A. Domain-wall velocities above the Walker limit // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 1982. Vol. 35. P. 101.

6. Dynamics of topological magnetic solitons: experiment and theory / V. G. Bar'yakhtar, M. V. Chetkin, B. F. Ivanov, S. N. Gadetskii // In Modern Physics. Springer - Verlag, 2006. Vol. 129.

7. Барьяхтар В. Г., Иванов Б. А., Четкин М. В. Динамика доменных границ в слабых ферромагнетиках // Успехи физических наук. 1985. Т. 146, № 7. С. 417–458.

8. Взаимодействие движущейся доменной границы в ортоферрите с волнами Лэмба / М. В. Четкин, А. П. Кузьменко, С. Н. Гадецкий, В. Н. Филатов, А. И. Ахуткина // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1983. Т. 37, № 5. С. 223–226.

9. Иванов Б. А., Лапченко В. Ф., Сукстанский А. Л. Излучение рэлеевских волн и торможение доменных границ в слабых ферромагнетиках // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, № 10. С. 3061–3065.

10. Жуков Е. А., Кузьменко А. П., Щербаков Ю. И. Торможение движущейся доменной границы в слабых ферромагнетиках // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 6. С. 1033–1036.

11. Кузьменко А. П., Жуков Е. А., Щербаков Ю. И. Взаимодействие движущейся доменной границы с поверхностными магнитоупругими волнами в ортоферрите иттрия // Журнал технической физики. 2008. Т. 78, № 11. С. 45–52.

12. Study of the structural and dimensional features of the magnetization reversal in transparent weak ferromagnets / A. P. Kuz'menko, E. A. Zhukov, V. I. Zhukova, T. Li, A. V. Kaminskii // Phys. met. metallogr. 2008. Vol. 106, No. 2. P. 164–172.

13. Барьяхтар В. Г., Иванов Б. А., Сукстанский А. Л. Фононное торможение доменной границы в редкоземельном ортоферрите // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1978. Т. 75, 1978. № 6. С. 12.

14. Туров Е. А., Шавров В. Г. Нарушенная симметрия и магнитоакустические эффекты в ферро- и антиферромагнетиках // Успехи физических наук. 1983. Т. 140, № 7. С. 429–462.

15. Magneto-elastic waves in the orthoferrite plates induced by solitary domain wall / A. P. Kuzmenko, E. A. Zhukov, M. B. Dorbromyslov, A. Kaminskii // Rare Metals. 2007. Vol. 26, No. 5. P. 5–9.

16. Кузьменко А. П., Жуков Е. А., Ли Ц. Резонансное возбуждение магнитоупругих колебаний в ортоферритах одиночной доменной границей // Вестник ТОГУ. 2007. Т. 26, № 5. С. 5–9.

17. Звездин А. К., Мухин А. А. Магнитоупругие уединенные волны и сверхзвуковая динамика доменных границ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1992. Т. 102, № 2. С. 577.

18. Микер Т., Мейтцлер А. Волноводное распространение в протяженных цилиндрах и пластинах // Физическая акустика / под ред. У. Мэзона. Ч. 1А. М.: Мир, 1966. С. 140–203.
19. Звездин А. К., Попков А. Ф. Магнитоупругие аномалии в динамике доменных границ в слабых ферромагнитах / ФИАН СССР. М., 1982. № 108. 65 с.
20. Викторов В. И. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. М.: Наука, 1981. 287 с.

References

1. Allwood D. A., Cang Xiong, Faulkner C. C., eds. Magnetic domain-wall logic. *Science*, 2005, vol. 309, no. 5741, pp. 1688–1692.
2. Parkin S. P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic domain-wall racetrack memory. *Science*, 2008, vol. 320, no. 5873, pp. 190–194.
3. You C. Y. Concept of the field-driven domain wall motion memory. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, no. 7, pp. 888–890.
4. Zheng X., Wang J., Guang Li, eds. Paradigm of magnetic domain wall-based in-memory computing. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, vol. 2, no. 8, pp. 2375–2382.
5. Bar'yakhtar V. G., Ivanov B. A. Domain-wall velocities above the Walker limit. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 1982, vol. 35, pp. 101.
6. Bar'yakhtar V. G., Chetkin M. V., Ivanov B. F., Gadetskii S. N. *Dynamics of topological magnetic solitons: experiment and theory*. In *Modern Physics*. Springer – Verlag, 2006, vol. 129.
7. Bar'yakhtar V. G., Ivanov B. A., Chetkin M. V. Dinamika domennykh granits v slabykh ferromagnetikakh [Dynamics of domain walls in weak ferromagnets]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Successes of physical sciences*, 1985, vol. 28, no. 7, pp. 563.
8. Chetkin M. V., Kuzmenko A. P., Gadetsky S. N., Filatov V. N., Akhutkina A. I. Vzaimodeistvie dvizhushcheisya domennoi granitsy v ortoferrite s volnami Lemba [Interaction of a moving domain wall in an orthoferrite with Lamb waves]. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1983, vol. 37, no. 5, pp. 223–226.
9. Ivanov B. A., Lapchenko V. F., Sukstanskii A. L. Izluchenie releevskikh voln i tormozhenie domennykh granits v slabykh ferromagnetikakh [Rayleigh wave radiation and domain wall friction in weak ferromagnets]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 1983, vol. 25, no. 10, pp. 3061–3065.
10. Zhukov E. A., Kuz'menko A. P., Shcherbakov Yu. I. Tormozhenie dvizhushcheisya domennoi granitsy v slabykh ferromagnetikakh [Retardation of a moving domain wall in weak

11. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Shcherbakov Yu. I. Vzaimodeistvie dvizhushcheisya domennoi granitsy s poverkhnostnymi magnitouprugimi volnami v ortoferrite ittriya [Interaction of a moving domain wall with surface magnetoelastic waves in yttrium orthoferrite]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*, 2008, vol. 53, no. 11, pp. 1433–1440.

12. Kuz'menko A. P., Zhukov E. A., Zhukova V. I., Li T., Kaminskii A. V. Study of the structural and dimensional features of the magnetization reversal in transparent weak ferromagnets. *Phys. met. metallogr.*, 2008, vol. 106, no. 2, pp. 164–172.

13. Baryakhtar V. G., Ivanov B. A., Sukstansky A. L. Fononnoe tormozhenie domennoi granitsy v redkozemel'nom ortoferrite [Phonon braking of the domain wall in rare-earth orthoferrite]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1978, vol. 75, no. 6, pp. 12.

14. Turov E. A., Shavrov V. G. Narushennaya simmetriya i magnitoakusticheskie efekty v ferro-i antiferromagnetikakh [Disrupted symmetry and magnetoacoustic effects in ferro- and antiferromagnetics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in physical sciences*, vol. 140, no. 7, pp. 429–462.

15. Kuzmenko A. P., Zhukov E. A., Dorbromyslov M. B., Kaminskii A. Magneto-elastic waves in the orthoferrite plates induced by solitary domain wall. *Rare Metals*, 2007, vol. 26, no. 5, pp. 5–9.

16. Kuzmenko A. P., Zhukov E. A., Ly T. Rezonansnoe возбуждение магнитоупругих колебаний в ортоферритах одиночной доменной гранитсе [Resonant excitation by a solitary domain wall of magnetoelastic vibrations in orthoferrites]. *Vestnik TOGU = Bulletin of Pacific National University*, 2005, vol no. 1, pp. 9–24.

17. Zvezdin A. K., Mukhin A. A. Magnitouprugie uedinennye volny i sverkhzvukovaya dinamika domennykh granits [Magnetoelastic solitary waves and supersonic domain-wall dynamics]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1992, vol. 75, pp. 306–318.

18. Miker T., Meitsler A. Volnovodnoe rasprostranenie v protyazhennykh tsilindrakh i plastinakh. Fizicheskaya akustika [Waveguide propagation in long cylinders and plates. Physical acoustics]. Moscow, Mir Publ., 1966.

19. Zvezdin A. K., Mukhin A. A., Popkov A. F. Magnitouprugie anomalii v dinamike domennykh granits v slabykh ferromagnitakh [Magnetoelastic anomalies in the dynamics of domain walls in weak ferromagnets]. Moscow, FIAN SSSR, 1982, no. 108, pp. 65.

20. Viktorov I. A. *Zvukovye poverkhnostnye volny v tverdykh telakh* [Sound surface waves in solids]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 287 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Жуков Евгений Александрович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры автоматизации и системотехники, Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: e_a_zhukov@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5196-565X

Evgenii A. Zhukov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Automation and Circuit Design, Pacific National University, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: e_a_zhukov@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5196-565X

Адамова Мария Евгеньевна, старший преподаватель кафедры физики, Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: admaria@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-2292-6176

Mariya E. Adamova, Senior Lecturer of the Department of Physics, Pacific National University, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: admaria@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-2292-6176

Жукова Валентина Ивановна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры высшей математики, Дальневосточный государственный университет путей сообщений, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: v-i-zhukova@yandex.ru

Valentina I. Zhukova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Higher Mathematics, Far Eastern State University of Railway Communications, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: ak13636@mail.ru

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

Aleksandr P. Kuzmenko, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Head of Regional Center for Nanotechnologies, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-137-148>



Динамика магнитных жидкостей, подвергающихся колебательному сдвигу

Е. В. Шельдешова¹ ✉, А. А. Чураев¹, И. А. Шабанова¹, П. А. Ряполов¹

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

✉ e-mail: blackberry@mail.ru

Резюме

Цель работы: изучить динамику объема магнитной жидкости, левитирующего во внешнем магнитном поле, испытывающем колебательный сдвиг.

Методы. Эксперименты проведены на установках, разработанных на основе известных методов и оборудования для магнитных измерений и изготовленных самостоятельно. Исследовались образцы магнитной жидкости на основе магнетита Fe_3O_4 , стабилизированного олеиновой кислотой. Керосин использовался в качестве жидкости-носителя.

Результаты. Рассмотрены образцы магнитной жидкости с различными физическими параметрами, исследована зависимость вязкости от намагниченности магнитного поля. Увеличение вязкости в магнитном поле при воздействии на межфазные границы левитирующего столбика МЖ может быть объяснено увеличением взаимодействий частиц, которые приводят к микроструктурированию МЖ в пристеночном слое. Наибольшее влияние на динамику магнитной жидкости, испытывающей колебательный сдвиг и магнито-вязкостной эффект, оказывают микроструктура образца и наличие крупных магнитных частиц.

Заключение. Произведена оценка магнито-вязкого эффекта в тонком пристеночном слое столбика магнитной жидкости, совершающей колебания в трубке, при наложении сильного магнитного поля. Расчет значения вязкости выполнен по формуле, полученной на основе двух различных теоретических подходов. Результаты работы могут быть использованы для разработки методики экспресс-испытаний образцов магнитной жидкости, а также для разработки датчиков ускорения и вибрации на основе магнитных жидкостей. Этот метод может быть использован для исследования магнитофореза и агрегирования наночастиц. Сведения о магнито-вязком эффекте будут ценны для микрофлюидных технологий, где применяются магнитные жидкости с частицами анизотропной формы, функционализированные различными специфическими ПАВ и протекающие в микроканалах.

Ключевые слова: магнитные жидкости; интеллектуальные материалы; магнитное поле; колебательный сдвиг; магнито-вязкий эффект.

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 в рамках реализации государственного задания (№ 0851-2020-0035).

© Шельдешова Е. В., Чураев А. А., Шабанова И. А., Ряполов П. А., 2021

Для цитирования: Динамика магнитных жидкостей, подвергающихся колебательному сдвигу / Е. В. Шельдешова, А. А. Чураев, И. А. Шабанова, П. А. Ряполов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 137–148. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-137-148>

Поступила в редакцию 22.10.2021

Подписана в печать 18.11.2021

Опубликована 17.12.2021

Dynamics of Magnetic Fluids Undergoing Oscillatory Shear

Elena V. Shel'deshova¹ ✉, Alexander A. Churaev¹, Irina A. Shabanova¹
Petr A. Ryapolov¹

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

✉ e-mail: blackberry@mail.ru

Abstract

The purpose of the work: to study the dynamics of the volume of a magnetic fluid levitating in an external magnetic field experiencing an oscillatory shift.

Methods. The experiments were carried out on installations developed on the basis of known methods and equipment for magnetic measurements and manufactured independently. We study samples of magnetic fluid based on magnetite Fe_3O_4 stabilized with oleic acid. Kerosene was used as a carrier fluid.

Results. Samples of a magnetic fluid with different physical parameters are considered, and the dependence of the viscosity on the magnetization of the magnetic field is investigated. The increase in viscosity in a magnetic field upon the action of a levitating MF column on the interface can be explained by an increase in particle interactions, which lead to MF microstructuring in the near-wall layer. The microstructure of the sample and the presence of large magnetic particles exert the greatest influence on the dynamics of a magnetic fluid, which undergoes an oscillatory shift and magnetoviscous effect.

Conclusion. An assessment of the viscous magnetism effect in a thin near-wall layer of a column of magnetic fluid vibrating in a tube is made when a strong magnetic field is applied. The calculation of the viscosity value is carried out according to the formula obtained on the basis of two different theoretical approaches. The results of the work can be used to develop a method for express testing of magnetic fluid samples, as well as to develop acceleration and vibration sensors based on magnetic fluids. This method can be used to study magnetophoresis and aggregation of nanoparticles. Information on the viscous magnetic effect will be valuable for microfluidic technologies, where magnetic fluids with anisotropic particles, functionalized with various specific surfactants and flowing in microchannels, are used.

Keywords: magnetic fluids; smart materials; magnetic field; oscillatory shear; magnetoviscous effect.

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

Funding: The publication was carried out the part of the implementation of the program of strategic academic leadership "Priority-2030" (Agreements No. 075-15-2021-1155 and No. 075-15-2021-1213) and as part of the implementation of the state task (No 0851-2020-0035).

For citation: Shel'deshova E. V., Churaev A. A., Shabanova I. A., Ryapolov P. A. Dynamics of Magnetic Fluids Undergoing Oscillatory Shear. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(4): 137–148. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-137-148>

Received 22.10.2021

Accepted 18.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Нанодисперсные магнитные жидкости (МЖ) – это коллоидная система магнитных наночастиц с размером от 5 до 20 нм, которые покрываются мономолекулярным слоем поверхностно-активного вещества (ПАВ) в жидком носителе. На свойства МЖ влияет размер магнитных наночастиц, их концентрация и тип ПАВ [1–4]. Введение Рональдом Розенцвейгом в фундаментальные уравнения гидродинамики магнитных сил для квазиоднородной намагниченной жидкой среды послужило основой для создания нового научного направления: «феррогидродинамика» [1–3]. Описаны термомагнитная конвекция, неустойчивость поверхности, магнитная левитация и другие явления [5; 6]. Позднее была найдена зависимость вязкости ферромагнитной жидкости от магнитного поля (магнитовязкий эффект (МВЭ)) [7], экспериментально выявлен ротационный эффект [1].

Новый виток интереса к изучению МВЭ в стабильных МЖ возник в связи с исследованиями Оденбаха [8; 9]. В его работах обсуждалось увеличение вязкости в насыщенных магнитных жидкостях при больших скоростях сдвига. В исследованиях с возрастанием напряженности магнитного поля проявлялся рост вязкости, отклоняющийся от нормы, т. к. сильно превосходил теорию.

Данное явление объясняется диполь-дипольными связями и образованием структур и агрегатов в магнитной жидкости.

В работах А. Ю. Зубарева [10–12] обсуждалось, что на магнитовязкий эффект в большей степени оказывает влияние образование цепочечных структур, им теоретически было показано, что увеличения МВЭ можно добиться путем манипулирования структурой МЖ, их физическими и химическими свойствами. Влияние концентрации магнитных наночастиц в МЖ рассмотрено в [13], где показано, что с увеличением концентрации частиц взаимосвязь между ними усиливается, что приводит к увеличению скачкообразной вязкости. В [14; 15] обсуждались бидисперсные структуры на базе МЖ с добавкой микронных частиц. Здесь увеличение вязкости составило 92% от вязкости ненамагниченной МЖ.

Однако при высоких скоростях сдвига сильный поток разрывает цепочки, и вязкость не зависит от дипольных взаимодействий. Характеристика динамического поведения магнитной жидкости может быть проведена путем изучения вязкоупругих свойств феррожидкости при колебательном сдвиге [16–19]. В [20] описано наличие магнитовязкого эффекта в сдвиговом течении,

однако остался вопрос влияния структуры магнитной жидкости, а именно наличия крупных агрегатов частиц, а также влияние избыточного количества поверхностно-активного вещества.

Материалы и методы

В этой работе мы использовали установку, схема которой показана на рисунке 1 [21].

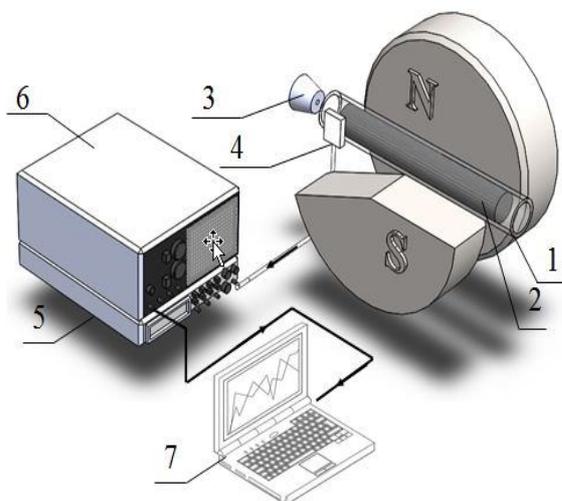


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Scheme of the experimental setup

В эксперименте был задействован электромагнит ФЛ-1 (диаметр полюсов 100 мм). Механизм электромагнита ФЛ-1 описан в [22]. Между полюсами расположена трубка 1 (диаметр $d = 12$ мм), сделанная из оргстекла. Когда поле электромагнита достигнет 100 кА/м, трубка наполняется магнитной жидкостью 2 (длина столбика жидкости равна 115 мм), чтобы МЖ захватилась полем и повисла в нем. В исходном состоянии столбик

МЖ находится равноудаленно от центров полюсов. Колебания возбуждаются при помощи поршня 3. Между трубкой и полюсом электромагнита стоит катушка индуктивности 4 (5000 витков медного провода $d = 0,071$ мм намотаны на каркас из оргстекла). Сигнал с катушки передается на усилитель 5 Selective Nanovoltmeter type 237. Затем сигнал поступает на осциллограф 6 GwInstek GOS-72074, а потом на компьютер 7 для обработки. Обработка происходит при помощи программы NI LabView, в которой рассчитывались такие характеристики колебаний, как частота и коэффициент затухания.

В работе рассматривалась магнитная жидкость на основе магнетита Fe_3O_4 , стабилизированного олеиновой кислотой. Керосин использовался в качестве жидкости-носителя. Образец МЖ-1 изготовлен в Ивановском государственном энергетическом университете. Образец МЖ-3 изготовлен в Юго-Западном государственном университете. Образцы МЖ-1 и МЖ-3 были разбавлены керосином и получены жидкости МЖ-2 и МЖ-4 соответственно. Физические параметры образцов представлены в таблице. Вязкость сдвига η измерена на вискозиметре Brookfield DV2T. На рисунке 2 приведены кривые намагничивания образцов.

Таблица 1. Физические свойства образцов МЖ

Table 1. Physical properties of MF samples

Свойства / Features	МЖ-1/ MF-1	МЖ-2/ MF-2	МЖ-3/ MF-3	МЖ-4/ MF-4
Плотность МЖ ρ , кг/м ³ / MF density ρ , kg/m ³	1245	1058	1245	985
Концентрация объемная ϕ , % / Volume concentration ϕ , %	11,02	6,62	11,06	4,9
Намагниченность насыщения M_s , кА/м / Saturation magnetization M_s , kA/m	43,3	20,7	33	14,7
Вязкость МЖ, мПа·с / MF viscosity, mPa·s	31,8	4,15	4,05	2,45

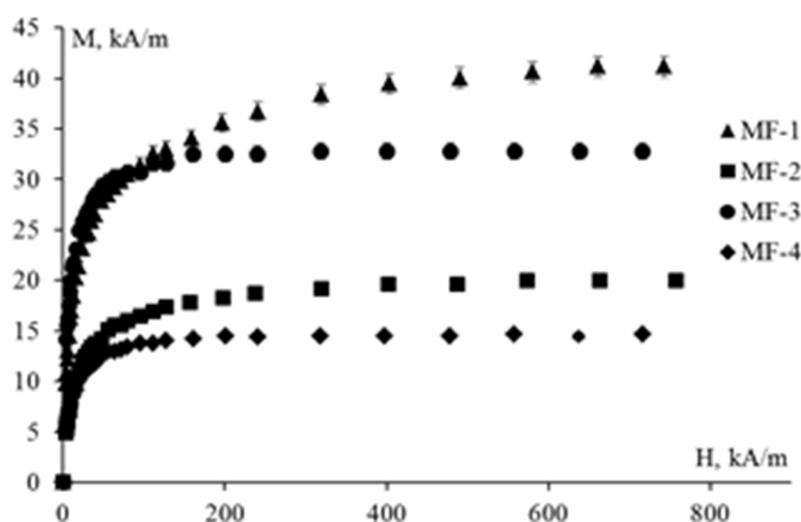


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов

Fig. 2. Curves of magnetization of samples

Результаты и их обсуждение

С учетом поправки на течение вязкой жидкости в работе [23] дается выражение

$$\pi^3 v^2 \rho b d^2 + b d \sqrt{\pi^7 v^3 \eta \rho} = \mu_0 \frac{\pi d^2}{2} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \right)_{z=b/2}, \quad (1)$$

где μ_0 – магнитная проницаемость; M_x – намагниченность поля; $\partial H_x / \partial z$ – градиент напряженности поля; d – диаметр

трубки; b – длина столбика МЖ; ρ – плотность МЖ; η – вязкость МЖ; v – частота колебаний МЖ-столбика.

В этой же работе [23] описана формула, оценивающая добавку δ_η на вязкое трение магнитной жидкости в трубке в сдвиговом потоке. Она позволяет сделать анализ «сверху» (наибольшая величина за четверть периода), при этом коэффициент вязкой упругости k_η представляется как «среднее полупериод-

ное» от наибольшей величины гармонической функции, а именно $k_{\eta} = \frac{2}{\pi} \delta_{\eta}$.

С учетом этого

$$k_{\eta} = -2bd\sqrt{\pi^5 v^3 \eta_H \rho}, \quad (2)$$

поэтому выражение (1) можно записать в виде

$$\pi^3 v^2 \rho b d^2 + 2bd\sqrt{\pi^5 v^3 \eta_H \rho} = \mu_0 \frac{\pi d^2}{2} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \right)_{z=b/2}. \quad (3)$$

Из данной формулы получаем

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

Полученное выражение дает оценку вязкости МЖ в пристеночном слое в случае сдвиговых колебаний объема МЖ во внешнем магнитном поле.

В выражении в скобках уменьшаемое определяется пондеромоторной упругостью системы, вычитаемое определяется характером колебаний системы. Запишем уравнение (4) в виде

$$\eta_H = 1/v^3 [B - C]^2, \quad (5)$$

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

$$C = \frac{\sqrt{\pi\rho} \cdot d \cdot v^2}{2}.$$

Параметр B отражает магнитную составляющую системы, а параметр C отражает упругую составляющую системы. По данным о градиенте внешнего

магнитного поля, частоте колебаний и геометрических размерах МЖ были получены зависимости параметров B и C от напряженности магнитного поля (рис. 3).

В свою очередь, на графике показана аппроксимация данных зависимостей, представлены уравнения аппроксимационных линий с погрешностями менее 1%. Разность параметров B и C ставит существенные ограничения на величину погрешности, когда производится вычисление вязкости, поэтому для получения зависимости вязкости от магнитного поля будут применяться аппроксимационные уравнения прямых.

На основе предложенного подхода построены зависимости вязкости для образцов МЖ-1 и МЖ-4, показанные на рисунке 4. Погрешность определения вязкости на основе предложенного подхода составляет 10%.

Полученные зависимости вязкости показывают увеличение ее значения в 5 раз для образца МЖ-1 с увеличением поля до 1000 кА/м, что можно объяснить взаимодействиями между частицами и образованием слабосвязанных агрегатов в пристеночном слое в более концентрированном исходном образце МЖ-1. В более разбавленном образце МЖ-2 такого увеличения вязкости не наблюдается. Изображения МЖ-3, МЖ-4 характеризуются наличием избытка свободного поверхностно-активного вещества, что отрицательно сказывается на магнитовязком эффекте.

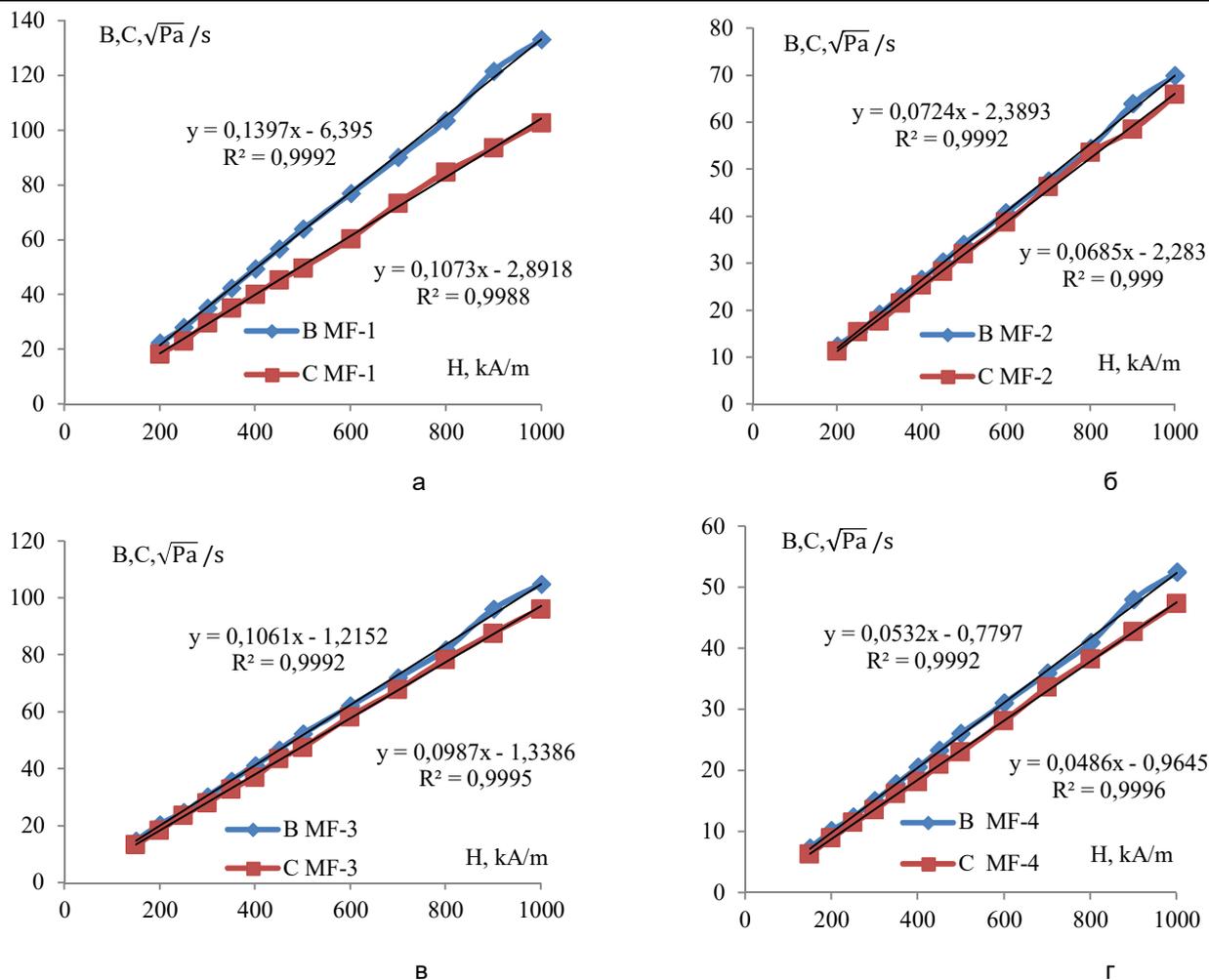


Рис. 3. Зависимости параметров B и C : а – МЖ-1; б – МЖ-2; в – МЖ-3; г – МЖ-4

Fig. 3. Dependences of parameters B and C : а – MF-1; б – MF-2; в – MF-3; г – MF-4

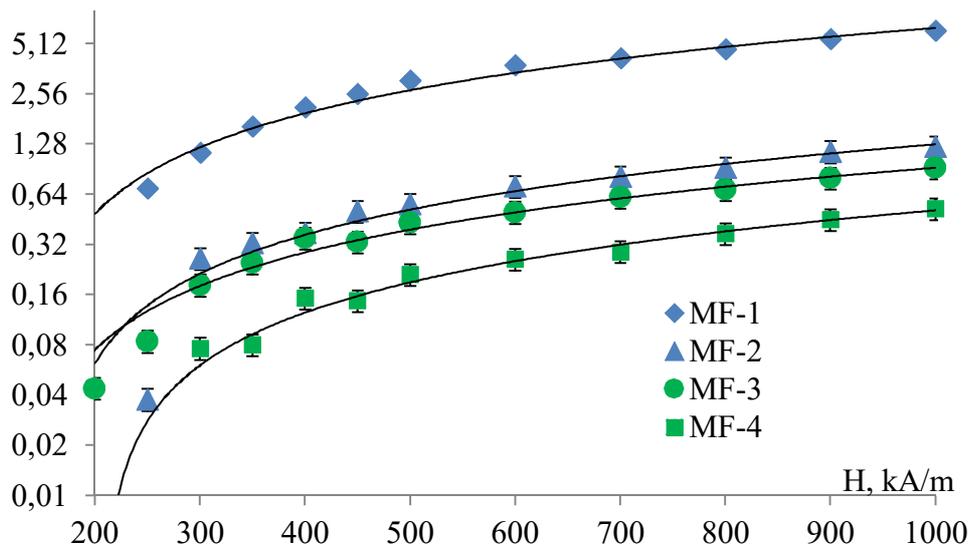


Рис. 4. Зависимости вязкости для образцов МЖ-1 – МЖ-4

Fig. 4. Dependences of viscosity for samples MF-1 – MF-4

Подобный эффект, в результате которого во время сдвиговых потоков вблизи вращающихся магнитных наночастиц появляются микровихри, которые приводят к турбулентности жидкости в микроскопических масштабах, впервые был опубликован в работе [24], где такой эффект наблюдался в МЖ с агрегатами микронного размера во вращающемся горизонтальном магнитном поле.

В эксперименте, показанном в работе [24], минимальный полезный размер измеряется радиусом димера из двух магнитных наночастиц $r_0 \cong 14$ нм. Это вызывает быстрое увеличение концентрации магнитных наночастиц в пограничном слое до $\alpha \sim 0,5$ и, как следствие, к увеличению пристеночной вязкости. Представленные в [24] выводы подтверждают сделанное предположение, что увеличение вязкости в магнитном поле при воздействии на межфазные границы левитирующего столбика МЖ может быть объяснено увеличением взаимодействий частиц, которые приводят к микроструктурированию МЖ в пристеночном слое.

Выводы

По результатам, рассмотренным в статье, показано, что наибольшее влия-

ние на динамику магнитной жидкости, испытывающей колебательный сдвиг и магнитовязкий эффект, оказывают микроструктура образца и наличие крупных магнитных частиц.

Результаты работы могут быть использованы для разработки методики экспресс-испытаний образцов магнитной жидкости, а также для разработки датчиков ускорения и вибрации на основе магнитных жидкостей.

Этот метод может быть использован для исследования магнитофореза и агрегирования наночастиц.

Сведения о МВЭ будут ценны для микрофлюидных технологий, где применяются магнитные жидкости с частицами анизотропной формы, функционализированные различными специфическими ПАВ и протекающие в микроканалах.

Применение магнитных систем на основе постоянных магнитов, которые позволяют осуществлять длительную выдержку образцов МЖ в магнитном поле, делает возможным диагностирование межчастичного агрегирования, к обнаружению которого оказывается очень чувствительным МВЭ в тонком пристеночном слое.

Список литературы

1. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Courier Corporation, 2013. 386 p.
2. Новопашин С. А., Серебрякова М. А., Хмель С. Ю. Методы синтеза магнитной жидкости // *Теплофизика и аэромеханика*. 2015. Vol. 22, no. 4. P. 411–427.
3. Neuringer J. L., Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics* // *The Physics of Fluids*. 1964. Vol. 7, no. 12. P. 1927–1937.

4. Analysis of the ferrofluid microstructure based on the static magnetic measurements / S. A. Sokolsky, A. Y. Solovyova, V. S. Zverev, M. Hess, A. Schmidt, E. A. Elfimova // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021. Vol. 537. P. 168169.

5. Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive approach / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov, C. A. Khokhryakova // *Physics of Fluids*. 2020. Vol. 32, no. 11. P. 112007.

6. Ivanov A. S. Anomalous interfacial tension temperature dependence of condensed phase drops in magnetic fluids // *Physics of Fluids*. 2018. Vol. 30, no. 5. P. 52001.

7. Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids // S. Odenbach (ed.). Springer, 2009. Vol. 763. 432 p.

8. Ambacher O., Odenbach S., Stierstadt K. Rotational viscosity in ferrofluids // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1992. Vol. 86, no. 1. P. 29–32.

9. Odenbach S., Gilly H. Taylor vortex flow of magnetic fluids under the influence of an azimuthal magnetic field // *Journal of magnetism and magnetic materials*. 1996. Vol. 152. Vol. 1-2. P. 123–128.

10. Zubarev A. Y., Odenbach S., Fleischer J. Rheological properties of dense ferrofluids. Effect of chain-like aggregates // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol. 252. P. 241–243.

11. Role of particle clusters on the rheology of magneto-polymer fluids and gels / W. R. Suarez-Fernandez, G. Scionti, J. D. Duran, A. Y. Zubarev, M. T. Lopez-Lopez // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2020. Vol. 378, no. 2171. P. 20190254.

12. On the theory of rheological properties of bimodal magnetic fluids / D. Chirikov, L. Iskakova, A. Zubarev, A. Radionov // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2014. Vol. 406. P. 298–306.

13. Hezaveh H., Fazlali A., Noshadi I. Synthesis, rheological properties and magnetoviscous effect of Fe₂O₃/paraffin ferrofluids // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012. Vol. 43, no. 1. P. 159–164.

14. Patel R., Virapura H., Parmar M. Magnetoviscous effect in dilute bidispersed ferrofluids through micro capillary // *Journal of Nanofluids*. 2014. Vol. 3, no. 4. P. 307–311.

15. Siebert E., Dupuis V., Neveu S., Odenbach S. Rheological investigations on the theoretical predicted “Poisoning” effect in bidisperse ferrofluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. Vol. 374. P. 44–49.

16. Yamada Y., Enomoto Y. Effects of oscillatory shear flow on chain-like cluster dynamics in ferrofluids without magnetic fields // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2008. Vol. 387, no. 1. – P. 1–11.

17. Santiago-Quinones D. I., Raj K., Rinaldi C. A comparison of the magnetorheology of two ferrofluids with different magnetic field-dependent chaining behavior // *Rheologica Acta*. 2013. Vol. 52, no. 8-9. P. 719–726.

18. Investigation into ferrofluid magnetoviscous effects under an oscillating shear flow / M. Pinho, B. Brouard, J. M. G enevaux, N. Dauchez, O. Volkova, H. Mezi ere, P. Collas // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. Vol. 323, no. 18–19. P. 2386–2390.
19. Cunha F. R., Rosa A. P. Effect of particle dipolar interactions on the viscoelastic response of dilute ferrofluids undergoing oscillatory shear // *Physics of Fluids*. 2021. Vol. 33, no. 9. P. 092004.
20. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Shel'deshova E. V. An alternative way to study magnetic fluid magnetization and viscosity // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. Vol. 496. P. 165924.
21. Упругость магнитной жидкости в сильном магнитном поле / В. М. Полуни , П. А. Ряполов, В. Б. Платонов, Е. В. Шельдешова, Г. В. Карпова, И. М. Арефьев // *Акустический журнал*. 2017. Т. 63, № 4. С. 371–379. <https://doi.org/10.7868/S0320791917040116>.
22. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М.: Изд-во МГУ, 1969. 385 с.
23. Dynamic Elasticity of a magnetic fluid column in a strong magnetic field / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, E. V. Shel'deshova, A. E. Kuz'ko, I. M. Aref'ev // *Russian Physics Journal*. 2017. Vol. 60, no. 3. P. 381–388.
24. Leupold H. A., Tilak A. S., Potenziani E. Multi-Tesla permanent magnet field sources // *Journal of applied physics*. 1993. Vol. 73, no. 10. P. 6861–6863.

References

1. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Courier Corporation, 2013. 368 p.
2. Novopashin S. A., Serebryakova M. A., Khmel S. Y. Metody sinteza magnitnoi zhidkosti [Methods of magnetic fluid synthesis]. *Teplofizika i aeromekhanika = Thermophysics and Aeromechanics*, 2015, vol. 22, no. 4, pp. 397–412.
3. Neuringer J. L., Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics. The Physics of Fluids*, 1964, vol. 7, no. 12, pp. 1927–1937.
4. Sokolsky S. A., Solovyova A. Y., Zverev V. S., Hess M., Schmidt A., Elfimova E. A. Analysis of the ferrofluid microstructure based on the static magnetic measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, vol. 537, pp. 168169.
5. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F., Khokhryakova C. A. Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive approach. *Physics of Fluids*, 2020, vol. 32, no. 11, pp. 112007.
6. Ivanov A. S. Anomalous interfacial tension temperature dependence of condensed phase drops in magnetic fluids. *Physics of Fluids*, 2018, vol. 30, no. 5, pp. 052001.
7. *Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids*; ed. by S. Odenbach. Springer, 2009. 432 p.
8. Ambacher O., Odenbach S., Stierstadt K. Rotational viscosity in ferrofluids. *Zeitschrift f ur Physik B Condensed Matter*, 1992, vol. 86, no. 1, pp. 29–32.

9. Odenbach, S., Gilly H. Taylor vortex flow of magnetic fluids under the influence of an azimuthal magnetic field. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1996, vol. 152, no. 1-2, pp. 123–128.
10. Zubarev A. Y., Odenbach S., Fleischer J. Rheological properties of dense ferrofluids. Effect of chain-like aggregates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 252, pp. 241–243.
11. Suarez-Fernandez W. R., Scionti G., Duran J. D., Zubarev A. Y., Lopez-Lopez M. T. Role of particle clusters on the rheology of magneto-polymer fluids and gels. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2020, vol. 378, no. 2171, pp. 20190254.
12. Chirikov D., Iskakova L., Zubarev A., Radionov A. On the theory of rheological properties of bimodal magnetic fluids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2014, vol. 406, pp. 298–306.
13. Hezaveh H., Fazlali A., Noshadi I. Synthesis, rheological properties and magnetoviscous effect of Fe_2O_3 /paraffin ferrofluids. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, vol. 43, no. 1, pp. 159–164.
14. Patel R., Virapura H., Parmar M. Magnetoviscous effect in dilute bidispersed ferrofluids through micro capillary. *Journal of Nanofluids*, 2014, vol. 3, no. 4, pp. 307–311.
15. Siebert E., Dupuis V., Neveu S., Odenbach S. Rheological investigations on the theoretical predicted “Poisoning” effect in bidisperse ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 374, pp. 44–49.
16. Yamada Y., Enomoto Y. Effects of oscillatory shear flow on chain-like cluster dynamics in ferrofluids without magnetic fields. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2008, vol. 387, no. 1, pp. 1–11.
17. Santiago-Quinones D. I., Raj K., Rinaldi C. A comparison of the magnetorheology of two ferrofluids with different magnetic field-dependent chaining behavior. *Rheologica Acta*, 2013, vol. 52, no. 8–9, pp. 719–726.
18. Pinho M., Brouard B., Génevaux J. M., Dauchez N., Volkova O., Mezière H., Collias P. Investigation into ferrofluid magnetoviscous effects under an oscillating shear flow. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, vol. 323, no. 18–19, pp. 2386–2390.
19. Cunha F. R., Rosa A. P. Effect of particle dipolar interactions on the viscoelastic response of dilute ferrofluids undergoing oscillatory shear. *Physics of Fluids*, 2021, vol. 33, no. 9, pp. 92004.
20. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Shel'deshova E. V. An alternative way to study magnetic fluid magnetization and viscosity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 496, pp. 165924.
21. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Platonov V. B., Sheldeshova E. V., Karpova G. V., Aref'ev I. M. Uprugost' magnitnoi zhidkosti v sil'nom magnitnom pole [Elasticity of a magnetic fluid in a strong magnetic field]. *Akusticheskii zhurnal = Acoustical Physics*, 2017, vol. 63, no. 4, pp. 416–423.

22. Chechernikov V. I. *Magnitnye izmereniya* [Magnetic measurements]. Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1969. 385 p.

23. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Shel'deshova E. V., Kuz'ko A. E., Aref'ev I. M. Dynamic elasticity of a magnetic fluid column in a strong magnetic field. *Russian Physics Journal*, 2017, vol. 60, no. 3, pp. 381–388.

24. Leupold H. A., Tilak A. S., Potenziani E. Multi-Tesla permanent magnet field sources. *Journal of applied physics*, 1993, vol. 73, no. 10, pp. 6861–6863.

Информация об авторах / Information about the Authors

Шельдешова Елена Владимировна, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: blackberry__@mail.ru
ORCID: 0000-0002-1673-8144

Elena V. Shel'deshova, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: blackberry__@mail.ru
ORCID: 0000-0002-1673-8144

Чураев Александр Анатольевич, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: tchyaalex@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-2718-210X

Alexander A. Churaev, Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: tchyaalex@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-2718-210X

Шабанова Ирина Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: irina-a-sh@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0393-3538

Irina A. Shabanova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation
e-mail: irina-a-sh@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0393-3538

Ряполов Петр Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент, декан ЕНФ, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: r-piter@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7712-0682

Petr A. Ryapolov, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Dean ENF, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: r-piter@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7712-0682

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-149-163>

Экспериментальная проверка аддитивной модели упругости магнитных жидкостей

Л. И. Рослякова¹ ✉, Г. В. Карпова¹, В. В. Юшин¹

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

✉ e-mail: roslyakova.rli@yandex.ru

Резюме

Целью работы является экспериментальная проверка аддитивной модели формирования упругости магнитных жидкостей.

Методы. Для решения цели работы были использованы методы молекулярной акустики и методы системного анализа. Магнитные жидкости представляют пример микронеоднородной среды. Малые размеры магнитных частиц, диспергированных в жидкости-носителе по сравнению с длиной ультразвуковых волн, позволяют применить к магнитным жидкостям некоторые выводы механики сплошных сред. Так, упругие свойства магнитных жидкостей описывает аддитивная модель, которая исходит из предположения аддитивности удельных сжимаемостей компонентов, входящих в систему. Под удельной сжимаемостью при этом понимается произведение сжимаемости данной компоненты на её объемную концентрацию. В работе исследовались магнитные жидкости на разной основе и разной концентрации. Образцы с меньшей концентрацией получены путем разбавления исходных. Проводились также исследования дисперсионной среды всех магнитных жидкостей. Скорость звука определялась импульсно-фазовым методом с режимом многократного отражения от приемной и передающей пьезопластин.

Результаты. Был проведен сравнительный анализ экспериментально полученных зависимостей скорости звука и адиабатной сжимаемости МЖ от концентрации твердой фазы с теоретическими, полученными в рамках аддитивной модели упругости. Данный анализ позволил сделать оценку величины адиабатной сжимаемости поверхностно-активного вещества магнитных жидкостей – олеиновой кислоты. Сделан вывод, что адиабатная сжимаемость поверхностно-активного вещества – олеиновой кислоты несколько меньше адиабатной сжимаемости олеиновой кислоты в свободном состоянии.

Заключение. Проведенные исследования позволили экспериментально подтвердить аддитивную модель формирования упругости магнитных жидкостей и дополнить выводы теории микронеоднородных сред.

Ключевые слова: магнитная жидкость; скорость звука; адиабатная сжимаемость; аддитивная модель.

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

Для цитирования: Рослякова Л. И., Карпова Г. В., Юшин В. В. Экспериментальная проверка аддитивной модели упругости магнитных жидкостей // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 149–163. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-149-163>

Поступила в редакцию 22.10.2021

Подписана в печать 18.11.2021

Опубликована 17.12.2021

© Рослякова Л. И., Карпова Г. В., Юшин В. В., 2021

Experimental Verification of Additive Elasticity Model of Magnetic Fluids

Liudmila I. Roslyakova¹ ✉, Galina V. Karpova¹, Vasilii V. Yushin¹

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

✉ e-mail: roslyakova.ri@yandex.ru

Abstract

The purpose of the work is an experimental verification of additive elasticity model of magnetic fluids.

Methods. To achieve the purpose of the work, methods of molecular acoustics and methods of systems analysis were used. Magnetic fluids are an example of microheterogenous medium. The small size of the magnetic particles dispersed in the carrier fluid compared to the ultrasonic wavelength makes it possible to apply certain findings of continuum mechanics to magnetic fluids. Thus elastic properties of magnetic fluids are described by the additive model, which is based on the assumption of the additivity of the specific compressibility of the components included in the system, wherein the specific compressibility means the product of the compressibility of a given component and its volume concentration. The work investigated magnetic fluids on a different basis and different concentrations. Samples with lower concentration were obtained by diluting the original ones. Investigations of the dispersion medium of all magnetic fluids were also carried out. The speed of sound was determined by the pulse-phase method, with the mode of multiple reflection from the receiving and transmitting piezoplates.

Results. Comparative analysis of experimentally obtained dependences of speed of light and adiabatic compressibility of MF on solid phase concentration with theoretical data obtained in the context of additive elasticity model was conducted. This analysis made it possible to estimate the adiabatic compressibility of surface-active agent of magnetic fluids - the oleic acid. It was concluded that adiabatic compressibility of surface-active agent – the oleic acid is slightly less than adiabatic compressibility of free oleic acid.

Conclusion. The conducted studies made it possible to experimentally confirm additive model of the formation of magnetic fluid elasticity экспериментально and supplement conclusions of the microheterogenous media theory.

Keywords: magnetic fluid; speed of sound; adiabatic compressibility; additive model.

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

For citation: Roslyakova L. I., Karpova G. V., Yushin V. V 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*. 2021; 11(4): 149–163. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-149-163>

Received 22.10.2021

Accepted 18.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Магнитные жидкости (МЖ) относятся к нанодисперсным системам. Структурное состояние таких систем во многом определяется межчастичным взаимодействием [1–5]. Основой выбора модели при теоретическом описании

магнитных жидкостей могут быть исследования взаимосвязи структурного состояния МЖ с их физическими свойствами, а информацию об изменении характера межчастичного взаимодействия могут дать акустические исследования.

Время структурообразования в магнитных жидкостях в работах [6–8] определялось как время установления равновесного значения скорости или поглощения ультразвука после включения магнитного поля. Достоинством таких исследований является то, что при этом не требуется оптическая прозрачность исследуемой среды и не разрушается её структура [9–11]. Роль поверхностно-активного вещества в процессах структурообразования магнитных жидкостей рассматривается в работах [12–15]. Экспериментальные зависимости скорости распространения ультразвука от концентрации твердой фазы в магнитных жидкостях определялись в работах [16–22]. Сделан вывод о том, что концентрационная зависимость температурного коэффициента скорости звука по абсолютной величине – монотонно убывающая функция. В работе [16] предложено использовать ультразвуковые методы для определения концентрации твердой фазы МЖ.

Из теории механики сплошных сред следует, что скорость звука в микронегоднородных средах может рассчитываться по формуле

$$c = (\rho\beta)^{-0,5}, \quad (1)$$

где ρ – плотность жидкости; β – адиабатная сжимаемость жидкости.

Для экспериментальной проверки аддитивной модели упругости магнитных жидкостей в данной работе были

разработаны физические основы такой проверки:

- проведение измерений скорости ультразвука в магнитных жидкостях различных концентраций и в жидкостях-носителях всех МЖ;

- проведение сравнительного анализа экспериментальных зависимостей скорости ультразвука и адиабатной сжимаемости магнитных жидкостей от концентрации твердой фазы с теоретическими, полученными в рамках аддитивной модели упругости.

Скорость звука в жидкостях определялась импульсно-фазовым методом, разработанным в лаборатории молекулярной акустики Курского государственного университета Н. Ф. Отпущенниковым, Ю. А. Неручевым и В. В. Зотовым [23]. Оценка данного метода дана в работе [24]. Данная методика была успешно апробирована сначала на органических [18], а затем и на магнитных жидкостях и в настоящее время продолжает успешно применяться в научных исследованиях.

Материалы и методы

В работе проведено исследование акустических параметров 9 образцов магнитных жидкостей. Жидкостью носителем являлись: МЖ1 – трансформаторное масло, МЖ2 – кремнийорганика ПЭС-5 и МЖ3 – керосин (табл. 1). При помощи пикнометра определялась плот-

ность жидкостей. Объемная концентрация твердой фазы рассчитывалась по формуле

$$\varphi = \frac{\rho - \rho_d}{\rho_s - \rho_d}, \quad (2)$$

где ρ_d – плотность дисперсионной среды.

Твердой фазой во всех МЖ являлся магнетит, плотность которого ρ_s полагалась равной 5210 кг/м³.

Таблица 1. Классификация исследуемых образцов

Table 1. Classification of test samples

Тип образца	Жидкость-носитель	Твердая фаза	ПАВ
МЖ1	Трансформаторное масло	Магнетит	Олеиновая кислота
МЖ2	Кремнийорганика ПЭС-5	Магнетит	Олеиновая кислота
МЖ3	Керосин	Магнетит	Олеиновая кислота

Из формулы (1) следует, что экспериментальные значения адиабатных сжимаемостей можно рассчитать по формуле

$$\beta = \frac{1}{\rho c^2}. \quad (3)$$

С другой стороны, согласно аддитивной модели упругости системы адиабатная сжимаемость магнитных жидкостей может быть представлена в виде [25]

$$\beta_{SS} = (1 - \varphi - \varepsilon\varphi) \beta_d + \varepsilon \varphi \beta_a, \quad (4)$$

где β_d – адиабатная сжимаемость дисперсионной среды; β_a – адиабатная сжимаемость поверхностно-активного вещества; ε – отношение объема поверхностно-активного вещества к объёму твердой фазы.

Было сделано предположение, что адиабатная сжимаемость поверхностно-

активного вещества – олеиновой кислоты β_a , которая входит в формулу (4), отличается от адиабатной сжимаемости олеиновой кислоты в свободном состоянии. Поэтому была поставлена задача – сделать оценку величины адиабатной сжимаемости стабилизирующего вещества в исследованных жидкостях.

По экспериментальным зависимостям $\beta(\varphi)$ определялись значения $\frac{\Delta\beta}{\Delta\varphi}$, которые приравнялись производным $\frac{\partial\beta}{\partial\varphi}$, полученным из уравнения (4), и по формуле

$$\beta_a = \frac{\frac{\Delta\beta}{\Delta\varphi} + \beta_d(1 + \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (5)$$

рассчитывались адиабатные сжимаемости молекул поверхностно-активного вещества исследованных образцов.

Также было сделано предположение, что адиабатная сжимаемость поверхностно-активного вещества $\beta_a = x\beta_d$. С учетом данного предположения и с учетом выполнения аддитивной модели упругости системы зависимость скорости звука от концентрации твердой фазы выражается формулой [25]:

$$c = c_d \left\{ \left(1 - \varphi + \frac{\varphi \rho_s}{\rho_d} \right) \times \left[(1 - \varphi) + \varphi \varepsilon (x - 1) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где c_d – скорость звука в чистой дисперсионной среде.

Результаты и их обсуждение

Результаты измеренных значений плотности ρ , скорости распространения звука c , объемной концентрации φ и адиабатной сжимаемости β исследованных образцов МЖ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Акустические параметры магнитных жидкостей

Table 2. Acoustic parameters of magnetic fluids

Тип образца	ρ , кг/м ³	φ , %	c , м/с	$\beta \cdot 10^{-10}$, Па ⁻¹
МЖ1	899	0	1450	5,29
МЖ1	1113	4,96	1330	5,07
МЖ1	1277	8,77	1270	4,85
МЖ1	1422	12,13	1224	4,69
МЖ2	992	0	1301	5,95
МЖ2	1010	0,43	1295	5,93
МЖ2	1042	1,19	1279	5,87
МЖ2	1095	2,44	1258	5,78
МЖ3	791	0	1318	7,28
МЖ3	958	3,8	1235	6,84
МЖ3	1246	10,3	1148	6,09
МЖ3	1688	20,3	1094	4,95

По формуле (6) методом вариации переменного параметра x подбирались теоретические зависимости скорости звука c от концентрации твердой фазы φ , согласующиеся с экспериментальными и представленными на рисунках 1–3. Для каждого из исследованных

образцов были получены значения параметра x , которые давали удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических зависимостей $C(\varphi)$. Так для образцов МЖ1 $x = 1$, для МЖ2 $x = 0,77$, для МЖ3 $x = 0,66$. Значение величины ε было взято из литературных источников [26–33].

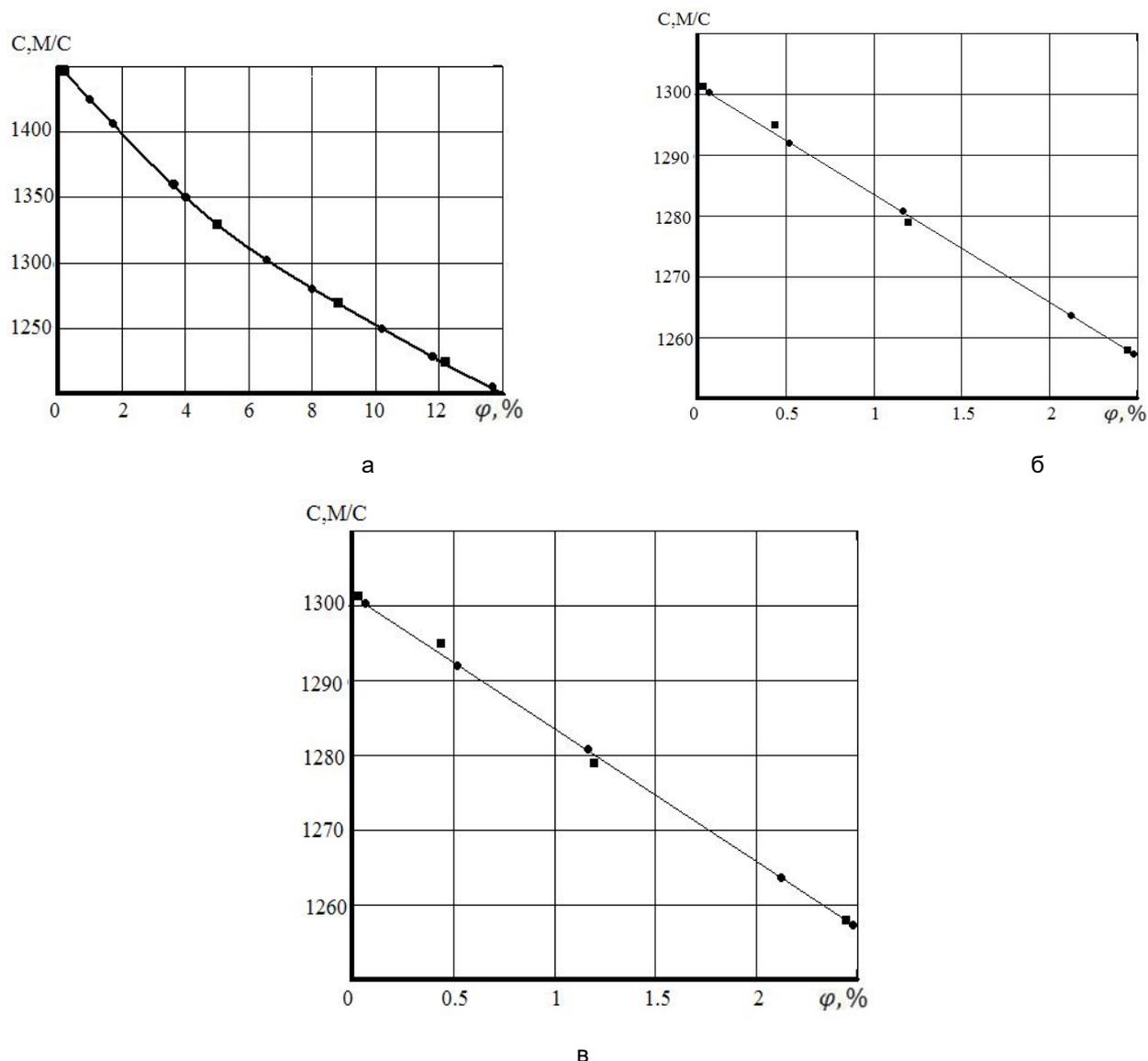


Рис. 1. Зависимости скорости распространения ультразвука c от концентрации твердой фазы φ для образцов: а – МЖ1; б – МЖ2; в – МЖ3: ● – теория, ■ – эксперимент

Fig. 1. Dependences of speed of ultrasound c on solid phase concentration φ for samples: а – MF1; б – MF2; в – MF3: ● – theoretical data, ■ – experimental data

В таблице 3 представлены значения коэффициентов $\Delta\beta / \Delta\varphi$, рассчитанные по экспериментальным зависимостям $\beta(\varphi)$ (рис. 2), значения β_a , рассчитанные по формуле (5), отношения адиабатных сжимаемостей поверхностно-активного вещества β_{a1} , полученных по формуле (5) к экспериментально полученным

адиабатным сжимаемостям жидкостей-носителей β_{d1} , и это же отношение β_{a2}/β_{d2} , полученное в результате сравнительного анализа экспериментальных и теоретических зависимостей $c(\varphi)$ и обозначенное как x в формуле (6) (см. рис. 1).

Таблица 3. Результаты расчетов акустических параметров магнитных жидкостей

Table 3. Results of magnetic fluids' acoustic parameters calculations

Образец	$\frac{\Delta\beta}{\Delta\varphi} \cdot 10^{-10}, \text{Па}^{-1}$	$\beta_a \cdot 10^{-10}, \text{Па}^{-1}$	β_{a1} / β_{d1}	β_{a2} / β_{d2}
МЖ1	-4,95	4,7	0,88	1
МЖ2	-7,40	4,4	0,75	0,77
МЖ3	-10,49	3,95	0,56	0,66

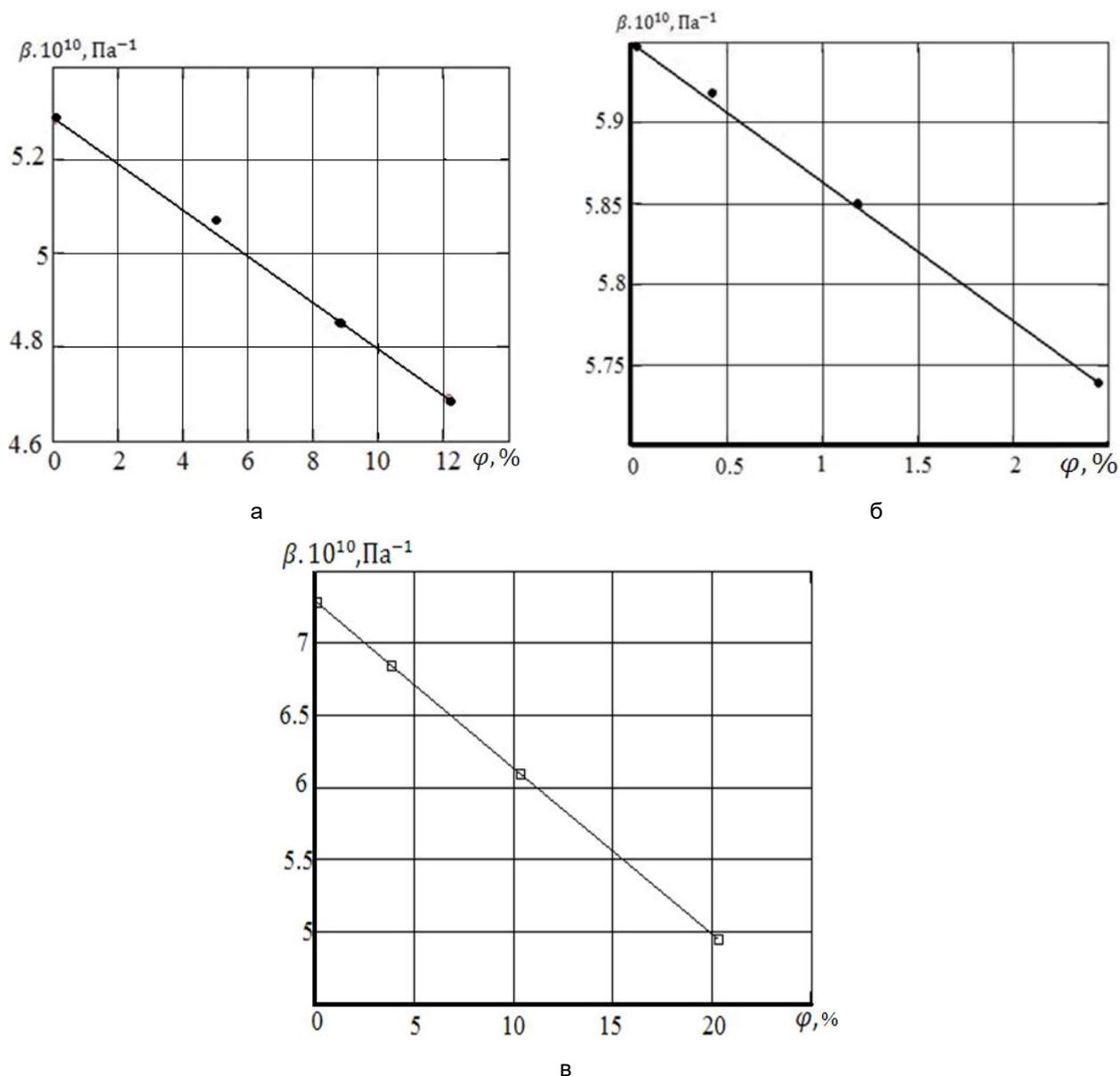


Рис. 2. Зависимости адиабатной сжимаемости β от концентрации твердой фазы φ для: а – МЖ1; б – МЖ2; в – МЖ3

Fig. 2. Dependences of adiabatic compressibility β on solid phase concentration φ for: а – MF1; б – MF2; в – MF3

Была рассчитана адиабатная сжимаемость олеиновой кислоты в свободном состоянии при температуре 293 К, которая оказалась равной $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$. Это несколько больше полученных значений адиабатной сжимаемости олеиновой кислоты на частицах магнетита в исследованных образцах.

Проведённые расчеты величины адиабатной сжимаемости поверхностно-активного вещества – олеиновой кислоты β_a можно рассматривать как предварительную оценку, т. к. включают экспериментальные погрешности параметров $\Delta\beta/\Delta\varphi$ (погрешность $\sim 6\text{--}10\%$) и погрешность величины ε [25]. Также следует отметить, что при расчетах предпо-

лагалось, что всё стабилизирующее вещество находится на частицах магнетита.

Проверка аддитивной модели упругости магнитных жидкостей была дополнена результатами сравнительного анализа экспериментальных данных адиабатных сжимаемостей β магнитных жидкостей, полученных по формуле (3) и значений адиабатной сжимаемости жидкостей β_{SS} , рассчитанных по формуле (4) с учетом значений β_a , рассчитанных по формуле (5). В таблице 4 представлены экспериментальные значения скорости звука c , теоретические значения скорости звука c_t , рассчитанные по формуле (6), значения β и β_{SS} .

Таблица 4. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических значений акустических параметров МЖ

Table 4. Comparative analysis of experimental and theoretical values of acoustic parameters of MF

Образец	$\varphi, \%$	$\beta \cdot 10^{-10}, \text{ Па}^{-1}$	$\beta_{SS} \cdot 10^{-10}, \text{ Па}^{-1}$	$c, \text{ м/с}$	$c_t, \text{ м/с}$
МЖ1	4,96	5,07	4,94	1328	1344
МЖ1	9,77	4,85	4,66	1270	1287
МЖ1	12,13	4,69	4,42	1224	1249
МЖ2	0,43	5,93	5,92	1295	1293
МЖ2	1,19	5,87	5,85	1279	1281
МЖ2	2,44	5,78	5,74	1258	1270
МЖ3	3,8	6,84	6,78	1235	1234
МЖ3	10,3	6,09	5,99	1148	1166
МЖ3	20,3	4,95	4,81	1094	1098

Как видно из таблицы 4, между экспериментальными и теоретическими значениями всех величин имеется удовлетворительное соответствие.

Выводы

Проведенные исследования позволили подтвердить аддитивную модель формирования упругости исследованных магнитных жидкостей и дополнили

выводы теории микронеоднородных сред, касающиеся упругих свойств магнитных жидкостей.

В результате проведенных исследований была сделана оценка величины адиабатной сжимаемости поверхностно-активного вещества – олеиновой кислоты, которая показала, что адиабатная сжимаемость поверхностно-активного

вещества – олеиновой кислоты несколько меньше адиабатной сжимаемости олеиновой кислоты в свободном состоянии.

Полученные значения акустических параметров магнитных жидкостей могут быть полезны при анализе работоспособности МЖ в различных устройствах и при разработке технологии получения магнитных жидкостей.

Список литературы

1. Диканский Ю. И. Экспериментальное исследование взаимодействия частиц и структурных превращений в магнитных жидкостях: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ставрополь: СГПИ, 1984. 125 с.
2. Варламов Ю. Д., Каплун А. Б. Исследование процессов структурообразования в магнитных жидкостях // *Магнитная гидродинамика*. 1983. № 1. С. 33–39.
3. Дроздова В. И. Экспериментальное исследование структуры магнитных жидкостей: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ставрополь: СГПИ, 1983. 139 с.
4. Label-free microfluidic manipulation of particles and cells in magnetic liquids / W. Zhao, R. Cheng, J. R. Miller, L. Mao // *Advanced functional materials*. 2016. Vol. 26, No. 22. P. 3916–3932.
5. Luo L., He Y. Magnetically driven microfluidics for isolation of circulating tumor cells // *Cancer Medicine*. 2020. Vol. 9. P. 4207–4231
6. Narasimham A. V. Observation of ultrasonic relaxation times in ferrofluids under the action of a magnetic field // *J. Appl. Phys.* 1981. Vol. 1. P. 1094–1097.
7. Chung D. Y., In J. X. Ultrasonic velocity measurement in conductive magnetic fluids // *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53, No. 3. P. 2736–2738.
8. Isler W. E., Chung D. Y. Anomalous attenuation of ultrasonik in ferrofluids under the influence of a magnetic field // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49, No. 3. P. 1812–1814.
9. Прохоренко П. П., Баев А. Р., Серегин Е. М. Об акустических свойствах магнитных феррожидкостей применительно к ультразвуковой дефектоскопии // *Известия Академии наук БССР. Серия физико-математических наук*. 1983. № 1. С. 88–92.
10. Полунин В. М. Акустические эффекты в магнитных жидкостях. М.: Физматлит, 2008. 208 с.
11. Polunin V. M., Storozhenko A. M., Ryapolov P. A. *Mechanics of liquid nano-and microdispersed magnetic media*. Boca Raton, CRC Press, 2017. 198 p.

12. Цеберс А. О. О роли поверхностных взаимодействий при расслоении магнитных жидкостей // *Магнитная гидродинамика*. 1982. № 4. С. 21–27.
13. Elasticity of a magnetic fluid in a strong magnetic field / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, V. B. Platonov, E. V. Sheldeshova, G. V. Karpova, I. M. Aref'ev // *Acoustical Physics*. 2017. Vol. 63, No. 4. P. 416–423.
14. Dynamic elasticity of a magnetic fluid column in a strong magnetic field / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, E. V. Shel'deshova, A. E. Kuz'ko, I. M. Aref'ev // *Russian Physics Journal*. 2017. Vol. 60, No. 3. P. 381–388.
15. Polunin V. M., Zraichenko V. M., Ignatenko N. M. Acoustic phenomena in magnetic colloids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1990. No. 85. P. 141–143.
16. Полуниин В. М., Игнатенко Н. М. Об упругих свойствах ферромагнитной жидкости // *Магнитная гидродинамика*. 1980. № 3. С. 26–30.
17. Исследования акустических характеристик магнитных жидкостей / П. П. Прохоренко, А. Р. Баев, Е. Е. Рахуба, В. П. Самойлов, Н. П. Матусевич // *Известия Академии наук БССР. Серия физико-математических наук*. 1981. № 5. С. 88–90.
18. Elastic properties of a magnetic fluid with an air cavity retained by levitation forces / V. M. Polunin, M. L. Boev, M. M. Tan, G. V. Karpova, L. I. Roslyakova // *Acoustical Physics*. 2013. Vol. 59, No. 1. P. 56–61.
19. Kondo S., Ikari K., Sawada T. Vibrating properties of a magnetic-fluid tuned liquid column damper with different U-pipes // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2016. Vol. 856. P. 21–25.
20. Elasticity of an air cavity in a magnetic fluid on an annular magnet segment with changing magnetic field sign / V. M. Polunin, P. A. Ryapolov, K. S. Ryabtsev, N. S. Kobelev, I. A. Shabanova, V. V. Yushin, E. B. Postnikov // *Russian Physics Journal*. 2018. Vol. 61, No. 7. P. 1347–1357.
21. Zhang W., Peng J., Li S. Damping force modeling and suppression of self-excited vibration due to magnetic fluids applied in the torque motor of a hydraulic servovalve // *Energies*. 2017. Vol. 10, No. 6. P. 749.
22. Shear and oscilations of the magnetic fluid column in a strong magnetic field / V. M. Polunin, S. G. Yemelyanov, P. A. Ryapolov, E. V. Shel'deshova // *Magnetohydrodynamics (0024-998X)*. 2017. Vol. 53, No. 3. P. 471–482.
23. Зотов В. В., Неручев Ю. А., Отпущенников Н. Ю. Экспериментальное исследование зависимости скорости звука в некоторых органических жидкостях // *Ультразвуки и физико-химические свойства вещества*. Курск, 1969. № 3. С. 25–35.
24. Меркулов Л. Г., Третьяков В. А. К вопросу о предельной точности измерения скорости звука импульсно-фазовым методом // *Акустический журнал*. 1974. Т. 20, № 4. С. 594–601.

25. Полуниин В. М., Рослякова Л. И. Об адиабатной сжимаемости и волновом сопротивлении магнитных жидкостей // *Магнитная гидродинамика*. 1986. № 3. С. 136–145.
26. Краков М. С., Матусевич Н. П. К вопросу об устойчивости магнитных коллоидов и их максимальной намагниченности // *Магнитные жидкости: научные и прикладные исследования*. Минск: ИТМО АН БССР, 1983. С. 3–11.
27. Авт. св. СССР 1430984 СССР, МПК G09B 23/18. Учебный прибор по физике для демонстрации волновых процессов / Полуниин В. М., Рослякова Л. И., Пьянков Е. В. № 4213315; заявл. 19.03.1987; опубл. 15.10.1998.
28. Герметизаторы на основе нанодисперсных магнитных жидкостей и их моделирование / Ю. Б. Казаков, Н. А. Морозов, Ю. И. Стародомский, С. М. Перминов; под общ. ред. Ю. Б. Казакова. Иваново: Иванов. гос. энергетический ун-т имени В. И. Ленина, 2010. 184 с.
29. Влияние структуры и параметров магнитной жидкости на магнитофорез в тонком слое / П. А. Ряполов, В. М. Полуниин, В. Г. Баштовой, Е. А. Соколов, Е. В. Шельдешова // *Известия Юго-Западного государственного университета*. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 75–89.
30. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Platonov V. B. Mechanics of magnetic fluid column in strong magnetic fields // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 431. P. 12–15.
31. Sapiński B., Horak W., Szczęch M. Investigation of MR fluids in the oscillatory squeeze mode // *Acta mechanica et automatica*. 2013. Vol. 7, No. 2. P. 111–116.
32. Oscillations of magnetic fluid column in strong magnetic field / V. M. Polunin, A. M. Storozhenko, V. B. Platonov, O. V. Lobova, P. A. Ryapolov // *Russian Physics Journal*. 2017. Vol. 59, No. 9. P. 1498–1506.
33. Vibration converter with magnetic levitation / A. V. Gladilin, V. A. Pirogov, I. P. Golyamina, U. V. Kulaev, P. A. Kurbatov, E. P. Kurbatova // *Acoustical Physics*. 2015. Vol. 61, No. 3. P. 376–382.

References

1. Dikansky Yu. I. Eksperimental'noe issledovanie vzaimodeistviya chastits i strukturnykh prevrashchenii v magnitnykh zhidkostyakh. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Experimental study of the interaction of particles and structural transformations in magnetic fluids. Diss. cand. phys. mat. sci.]. Stavropol, 1984. 125 p.
2. Varlamov Yu. D., Kaplun A. B. Issledovanie protsessov strukturoobrazovaniya v magnitnykh zhidkostyakh [Investigation of processes of structure formation in magnetic fluids]. *Magnitnaya gidrodinamika magnetic hydrodynamics*, 1983, no. 1, pp. 33–39.

3. Drozdova V. I. Eksperimental'noe issledovanie struktury magnitnykh zhidkostei. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Experimental study of the structure of magnetic fluids. Diss. cand. phys. And math. sci.]. Stavropol, 1983. 139 p.
4. Zhao W., Cheng R., Miller J. R., Mao L. Label-free microfluidic manipulation of particles and cells in magnetic liquids. *Advanced functional materials*, 2016, vol. 26, no. 22, pp. 3916–3932.
5. Luo L., He Y. Magnetically driven microfluidics for isolation of circulating tumor cells. *Cancer Medicine*, 2020, vol. 9, pp. 4207–4231.
6. Narasimham A. V. Observation of ultrasonic relaxation times in ferrofluids under the action of a magnetic field. *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 1, pp. 1094–1097.
7. Chung D. Y., In J. X. Ultrasonic velocity measurement in conductive magnetic fluids. *J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 53, no. 3, pp. 2736–2738.
8. Isler W.E., Chung D.Y. Anomalous attenuation of ultrasonik in ferrofluids under the influence of a magnetic field. *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, no. 3, pp. 1812–1814.
9. Prokhorenko P. P., Baev A. R., Seregin E. M. Ob akusticheskikh svoistvakh magnitnykh ferrozhidkostei primenitel'no k ul'trazvukovoi defektoskopii [On the acoustic properties of magnetic ferrofluids as applied to ultrasonic flaw detection]. *Izvestiya Akademii nauk BSSR. Seriya fiziko-matematicheskikh nauk = Proceedings of the Academy of Sciences of the BSSR. Series of Physical and Mathematical Sciences*, 1983, no. 1, pp. 88–92.
10. Polunin V. M. Akusticheskie efekty v magnitnykh zhidkostyakh [Acoustic effects in magnetic fluids]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2008, 208 p.
11. Polunin V. M., Storozhenko A. M., Ryapolov P. A. Mechanics of liquid nano- and microdispersed magnetic media. Boca Raton, CRC Press, 2017. 198 p.
12. Tsebers A. O. O Roli poverkhnostnykh vzaimodeistvii pri rassloenii magnitnykh zhidkostei [On the role of surface interactions in stratification of magnetic fluids]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetic hydrodynamics*, 1982, no. 4, pp. 21–27.
13. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Platonov V. B., Sheldeshova E. V., Karpova G. V., Aref'ev I. M. Elasticity of a magnetic fluid in a strong magnetic field. *Acoustical Physics*, 2017, vol. 63, no. 4, pp. 416–423.
14. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Shel'deshova E. V., Kuz'ko A. E., Aref'ev I. M. Dynamic elasticity of a magnetic fluid column in a strong magnetic field. *Russian Physics Journal*, 2017, vol. 60, no. 3, pp. 381–388.
15. Polunin V. M., Zraichenko V. M., Ignatenko N. M. Acoustic phenomena in magnetic colloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1990, no. 85, pp. 141–143.
16. Polunin V. M., Ignatenko N. M. Ob uprugikh svoistvakh ferromagnitnoi zhidkosti [On elastic properties of ferromagnetic liquid]. *Magnitnaya Gidrodinamika = Magnetic Hydrodynamics*, 1980, no. 3, pp. 26–30.

17. Prokhorenko P. P., Baev A. R., Rakhuba E. E., Samoilov V. P., Matusevich N. P. Issledovaniya akusticheskikh kharakteristik magnitnykh zhidkosti [Research of acoustic characteristics of magnetic fluids]. *Izvestiya Akademii nauk BSSR. Seriya fiziko-matematicheskikh nauk = Proceedings of the Academy of Sciences of the BSSR. Series of Physical and Mathematical Sciences*, 1981, no. 5, pp. 88–90.

18. Polunin V. M., Boev M. L., Tan M. M., Karpova G. V., Roslyakova L. I. Elastic properties of a magnetic fluid with an air cavity retained by levitation forces. *Acoustical Physics*, 2013, vol. 59, no. 1, pp. 56–61.

19. Kondo S., Ikari K., Sawada T. Vibrating properties of a magnetic-fluid tuned liquid column damper with different U-pipes. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2016, vol. 856, pp. 21–25.

20. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Ryabtsev K. S., Kobelev N. S., Shabanova I. A., Yushin V. V., Postnikov E. B. Elasticity of an air cavity in a magnetic fluid on an annular magnet segment with changing magnetic field sign. *Russian Physics Journal*, 2018, vol. 61, no. 7, pp. 1347–1357.

21. Zhang W., Peng J., Li S. Damping force modeling and suppression of self-excited vibration due to magnetic fluids applied in the torque motor of a hydraulic servovalve. *Energies*, 2017, vol. 10, no. 6, pp. 749.

22. Polunin V. M., Yemelyanov S. G., Ryapolov P. A., Shel'deshova E. V. Shear and Oscillations of the Magnetic Fluid Column in a Strong Magnetic Field. *Magnetohydrodynamics*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 471–482.

23. Zotov V. V., Neruchev Yu. A., Otpuschennikov N. Yu. Eksperimental'noe issledovanie zavisimosti skorosti zvuka v nekotorykh organicheskikh zhidkostyakh [Experimental study of the dependence of the speed of sound in some organic liquids]. *Ul'trazvuka i fiziko-khimicheskie svoystva veshchestva = Ultrasound and physical and chemical properties of the substance*. Kursk, 1969, no. 3, pp. 25–35.

24. Merkulov L. G., Tretyakov V. A. K voprosu o predel'noi tochnosti izmereniya skorosti zvuka impul'sno-fazovym metodom [On the issue of the limiting accuracy of measuring the speed of sound by the pulse-phase method]. *Akusticheskii zhurnal = Acoustic Magazine*, 1974, vol. 20, no. 4, pp. 594–601.

25. Polunin V. M., Roslyakova L. I. Ob adiabatnoi szhimaemosti i volnovom soprotivlenii magnitnykh zhidkosti [On adiabatic compressibility and wave resistance of magnetic fluids]. *Magnitnaya gidrodinamika = Magnetic hydrodynamics*, 1986, no. 3, pp. 136–145.

26. Krakov M. S., Matusevich N. P. K voprosu ob ustoichivosti magnitnykh kolloidov i ikh maksimal'noi namagnichennosti [On the question of the stability of magnetic colloids and their maximum magnetization]. *Magnitnye zhidkosti: nauchnye i prikladnye issledovaniya [Magnetic liquids: scientific and applied research]*. Minsk, ITMO Academy of Sciences of the BSSR, 1983. P. 3–11.

27. Polunin V. M., Roslyakova L. I., Pyankov E. Uchebnyi pribor po fizike dlya demonstratsii volnovykh protsessov [In Physics teaching device for demonstration of wave processes]. Patent SSSR, no. 1430984, 1987.

28. Kazakov Yu. B., Morozov N. A., Starodomsky Yu. I., Perminov S. M. Germetizatory na osnove nanodispersnykh magnitnykh zhidkosti i ikh modelirovanie [Hermetic seals based on nanodispersed magnetic fluids and their modeling]; ed. by Yu. B. Kazakov. Ivanovo, Ivanovo St. Power Engineering Univ. named after V. I. Lenin, 2010. 184 p.

29. Ryapolov P. A., Polunin V. M., Bashtovoy V. G., Sokolov E. A., Sheldeshova E. V. Vliyanie struktury i parametrov magnitnoi zhidkosti na magnitoforez v tonkom sloe [Influence of the structure and parameters of magnetic fluid on magnetophoresis in a thin layer]. *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. 75–89.

30. Polunin V. M., Ryapolov P. A., Platonov V. B. Mechanics of magnetic fluid column in strong magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 431, no. 12–15.

31. Sapiński B., Horak W., Szczęch M. Investigation of MR fluids in the oscillatory squeeze mode. *Acta mechanica et automatic*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 111–116.

32. Polunin V. M., Storozhenko A. M., Platonov V. B., Lobova O. V., Ryapolov P. A. Oscillations of magnetic fluid column in strong magnetic field. *Russian Physics Journal*, 2017, vol. 59, no. 9, pp. 1498–1506.

33. Gladilin A. V., Pirogov V. A., Golyamina I. P., Kulaev U. V., Kurbatov P. A., Kurbatova E. P. Vibration converter with magnetic levitation. *Acoustical Physics*, 2015, vol. 61, no. 3, pp. 376–382.

Информация об авторах / Information about the Authors

Рослякова Людмила Ивановна, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: roslyakova.rli@yandex.ru,
ORCID: 0000-0003-2333-5818

Liudmila I. Roslyakova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, Mi General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: roslyakova.rli@yandex.ru,
ORCID: 0000-0003-2333-5818

Карпова Галина Вячеславовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: galarina55555@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-0472-4025

Юшин Василий Валерьевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой охраны труда и окружающей среды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: otios@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-1391-4229

Galina V. Karpova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, Mi General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: galarina55555@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-0472-4025

Vasilii V. Yushin, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Labor and Environmental Protection, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: otios@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-1391-4229

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-164-175>



Изучение кинетики реакции нуклеофильного замещения 7-амино-3-трет-бутил-4-оксо-8-циано-6H-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина хлористым бензилом

В. Е. Андреева¹, О. В. Бурыкина¹ ✉

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

✉ e-mail: buoksana@yandex.ru)

Резюме

Целью работы являлось изучение кинетики реакции нуклеофильного замещения между 7-амино-3-трет-бутил-4-оксо-8-циано-6H-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазином и хлористым бензилом.

Методы исследования. 7-амино-1-бензил-3-трет-бутил-4-оксо-8-циано-6H-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазин синтезировали по реакции нуклеофильного замещения взаимодействием 7-амино-3-трет-бутил-4-оксо-8-циано-6H-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина с хлористым бензилом.

С помощью спектрометра ИК-Фурье Agilent Cary 660 FTIR были получены ИК-спектры исходного и полученного соединений. УФ-спектры снимали на спектрофотометре UV-1800 фирмы Shimadzu. Для определения температуры плавления использовали цифровой прибор STUART фирмы "Meltingpoint" SMP30 с разрешением 0,1°C.

Кинетический контроль протекания изучаемого процесса проводили методом ТСХ (планарная хроматография). При проведении анализа использовали хроматографические пластинки марки Sorbfil ПТСХ-АФ-В-УФ, обладающие высокой эффективностью. Проявление хроматограмм проводили при длине волны 254 нм с использованием видеоденситометра "SORBFIL" на базе осветительной камеры. Обработка хроматограмм проводилась в программе для ЭВМ Sorbfil TLCView 1.8.

Результаты. Взаимодействием 7-амино-3-трет-бутил-4-оксо-8-циано-6H-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина и хлористого бензила $PhCH_2Cl$ получили белое кристаллическое вещество с $T_{пл} = 194,6...195,2^\circ C$. Выход продукта составил 1,1 г (79% от теоретического). При анализе ИК-спектра полученного соединения выявлено наличие в его структуре: 1,2,4-триазинового кольца (при 943 и 1096 cm^{-1} были обнаружены пики, характерные для «скелетных колебаний» триазинового кольца); пиразольного кольца (пики при 1591 и 1350 cm^{-1}), группы NH_2 (при 3202 cm^{-1} проявлялся пик, соответствующий валентным колебаниям амино-группы), группы $C\equiv N$ (пик при 2220 cm^{-1}), группы $C=O$ (пик при 1702 cm^{-1}), группы $C(4)=O$ (пик при 1626 cm^{-1}). Проанализировано существование пиков бензильной группы с использованием базы NIST. В УФ-спектре были отмечены переходы при 255 нм ($\pi \rightarrow \sigma^*$ переход функциональной группы $C=O$) и 318 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход ароматической системы).

Для определения кинетических параметров реакции данные, полученные с помощью метода ТСХ, обрабатывали с помощью дифференциального и интегрального методов, а также методом Вант-Гоффа.

© Андреева В. Е., Бурыкина О. В., 2021

Заключение. При проведении кинетических исследований было установлено, что нуклеофильное замещение между 7-амино-3-tert-бутил-4-оксо-8-циано-6H-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазином и хлористым бензилом имеет порядок реакции 0,9 и константу скорости 0,0064 мин⁻¹.

Ключевые слова: пиразолотриазин; триазин; гетероциклы; нуклеофильное замещение; кинетика; порядок реакции.

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

Для цитирования: Андреева В. Е., Бурькина О. В. Изучение кинетики реакции нуклеофильного замещения 7-амино-3-tert-бутил-4-оксо-8-циано-6H-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина хлористым бензилом // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 4. С. 164–175. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-164-175>

Поступила в редакцию 28.10.2021

Подписана в печать 20.11.2021

Опубликована 17.12.2021

Study of the Kinetics of the Nucleophilic Substitution Reaction of 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6h-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine with Benzyl Chloride

Viktoriya E. Andreeva¹, Oksana V. Burykina¹ ✉

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

✉ e-mail: buoksana@yandex.ru)

Abstract

The purpose of the study. The aim of the work was to study the kinetics of the nucleophilic substitution reaction between 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine and benzyl chloride.

Research methods. 7-amino-1-benzyl-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine was synthesized by the nucleophilic substitution reaction by the interaction of 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6h-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine with benzyl chloride.

The IR spectra of the initial and obtained compounds were obtained using the Agilent Cary 660 FTIR IR-Fourier spectrometer. UV spectra were taken on a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer and a digital STUART Melting point SMP30 device with a resolution of 0.10C was used to determine the melting temperature.

Kinetic control of the process under study was carried out by TLC (planar chromatography). During the analysis, Sorbfil PTSH-AF-V-UV chromatographic plates with high efficiency were used. The chromatograms were developed at a wavelength of 254 nm using a SORBFIL video sensor based on a lighting camera. Chromatograms were processed in the computer program "Sorbfil TLC View 1.8".

Results. The interaction of 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine and benzyl chloride PhCH₂Cl produced a white crystalline substance with $T_{pl} = 194,6-195,2^{\circ}\text{C}$. The yield of the product was 1,1g (79% of the theoretical). When analyzing the IR spectrum of the obtained compound, the presence in its structure was revealed: 1,2,4-triazine ring (at 943 and 1096 cm⁻¹ peaks characteristic of the "skeletal vibrations" of the triazine ring were detected); pyrazole ring (peaks at 1591 and 1350 cm⁻¹), NH₂ groups (at 3202 cm⁻¹, a peak corresponding to the valence vibrations of the amino group was manifested), C≡N groups (peak at 2220 cm⁻¹), C=O groups (peak at 1702 cm⁻¹),

groups with $(4)=O$ (peak at 1626 cm^{-1}). The existence of peaks of the benzyl group is analyzed using the NIST database. Transitions were observed in the UV spectrum at 255 nm ($\pi\rightarrow\sigma^*$ transition of the functional group $C=O$) and 318 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$ transition of the aromatic system).

To determine the kinetic parameters of the reaction, the data obtained using the TLC method were processed using differential and integral methods, as well as the Van't-Hoff method.

Conclusion. During kinetic studies, it was found that the nucleophilic substitution between 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine and benzyl chloride has that the reaction order is 0,9, the rate constant is 0.0064 min^{-1} .

Keywords: pyrazolotriazine, triazine, heterocycles, nucleophilic substitution, kinetics, reaction order.

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

For citation: Andreeva V., Burykina O. V. Study of the Kinetics of the Nucleophilic Substitution Reaction of 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6h-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine with Benzyl Chloride. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(4): 164–175. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2021-11-4-164-175>

Received 28.10.2021

Accepted 20.11.2021

Published 17.12.2021

Введение

Вещества, содержащие в себе гетероциклы, занимают одно из лидирующих мест среди продуктов органического синтеза. Триазины представляют собой гетероциклические соединения с тремя включенными атомами азота. В

зависимости от порядка включения гетероатомов выделяют 1,2,3-триазины, 1,2,4-триазины и 1,3,5-триазины (рис. 1). При сопряжении данных гетероциклов с другими органическими соединениями образуются новые биологически активные конденсированные системы [1–7].

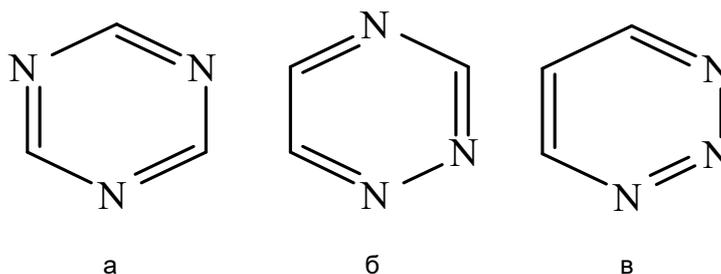


Рис. 1. Структурные формулы триазинов: а – 1,3,5-триазин, б – 1,3,4-триазин, в – 1,2,3-триазин

Fig. 1. Structural formulas of triazines: а - 1,3,5-triazine, б - 1,3,4-triazine, в - 1,2,3-triazine

Наличие пиразольного кольца в составе гетероциклических систем триазинов увеличило биологическую активность данных гетероциклических соединений. Вещества на их основе применя-

ются как анальгетики, противовоспалительные и антибактериальные средства [8–10]. Также пиразолотриазины нашли свое применение в сельском хозяйстве. Многие известные гербициды, такие как

метаметрон, метрибузин, симазин, атразин, используются людьми с середины XX в. [11–13] Все эти качества гетероциклических соединений на основе пиразолотриазина привлекают многих химиков-органиков.

Пиразолотриазины и их производные являются сложными гетероконденсированными системами. При проведении реакции конденсации триазинов химии сталкиваются с трудностями самого синтеза, а также с малой стабильностью новых синтезированных соединений. Поэтому изучение механизмов данных реакций, установление кинетических параметров и нахождение способов управления протекающими процессами является актуальной задачей [14–17].

Материалы и методы

Для изучения была выбрана реакция нуклеофильного замещения в синтезированном ранее 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазине [18] хлористым бензилом. Получаемое соединение – 7-амино-1-бензил-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин – является малоизученным соединением. Так как синтез занимает длительный промежуток времени и очень чувствителен к малейшим внутренним и внешним изменениям, то для полноценного контроля реакции необходимо было изучить кинетические параметры процесса.

Для проверки структуры полученного соединения были сняты ИК-спектры на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 660 FTIR без прессования образцов. Электронные спектры сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Температура плавления определена на приборе STUART фирмы "Meltingpoint" SMP30.

Кинетический контроль протекания изучаемого процесса проводили методом ТСХ (планарная хроматография). При проведении анализа использовали хроматографические пластинки марки Sorbfil ПТСХ-АФ-В-УФ, обладающие высокой эффективностью. Проявление хроматограмм проводили при длине волны 254 нм с использованием видеоденситометра SORBFIL на базе осветительной камеры. Для этого отбирались аликвоты реакционной смеси с интервалом 1 ч, которые наносились микрошприцем на хроматографическую пластину. Далее пластину опускали в хроматографическую ванну с элюентом – смесь $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (соотношение 9:1). После поднятия фронта пластину высушивали в сушильном шкафу при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 5 мин и помещали в видеоденситометр "SORBFIL". Обработка хроматограмм проводилась в программе для ЭВМ SorbfilTLCView 1.8, в результате обработки определяли концентрации исходных реагентов через равные промежутки времени.

Для установления кинетических параметров реакции получения 7-амино-1-бензил-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-

пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина использовали графоаналитический метод определения порядка реакции и константы скорости, в частности дифференциальный и интегральный методы, а также метод Вант-Гоффа.

Результаты и их обсуждение

В качестве исходного соединения был взят 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазин, который был синтезирован по ранее описанным методикам [7].

Первым этапом готовили суспензию из 4,30 ммоль 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-

триазина и 30 мл сухого этилацетата. В отдельном стакане смешивали 12,9 ммоль триэтиламина и 5,65 ммоль хлористого бензила PhCH_2Cl . Полученную смесь приливали к ранее приготовленной суспензии и кипятили в течение 6 ч. Для выделения вещества растворитель упаривали, полученный остаток промывали охлажденным до 0°C пропан-2-олом и гексаном, далее вещество высушивали на воздухе. Получилось белое кристаллическое вещество (рис. 2), строение которого было подтверждено ИК-, УФ-спектроскопией (рис. 3, 4), $T_{\text{пл}} = 194,6 \dots 195,2^\circ\text{C}_{(\text{разл})}$. Выход составил 1,1 г (79%).

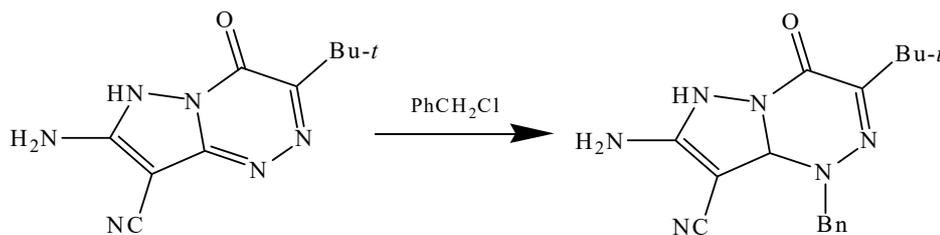


Рис. 2. Схема реакции получения 7-амино-1-бензил-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина

Fig. 2. Scheme of the reaction for the production of 7-amino-1-benzyl-3-*tert*-butyl-4-oxo-8-cyano-6*H*-pyrazolo[5,1-с][1,2,4]-triazine

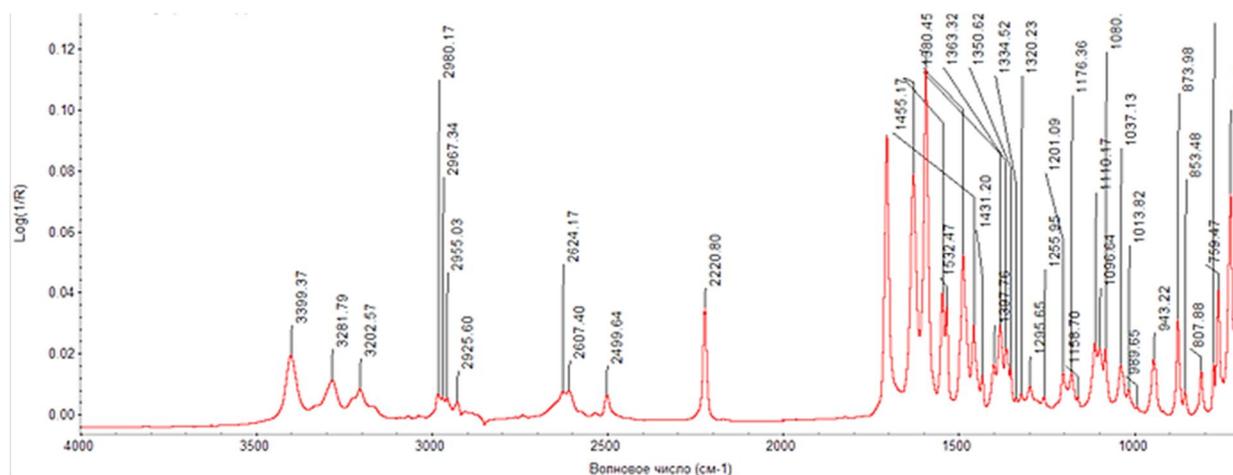


Рис. 3. ИК-спектр 7-амино-1-бензил-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина

Fig. 3. IR spectrum of 7-amino-1-benzyl-3-*tert*-butyl-4-oxo-8-cyano-6*H*-pyrazolo[5,1-с][1,2,4]-triazine

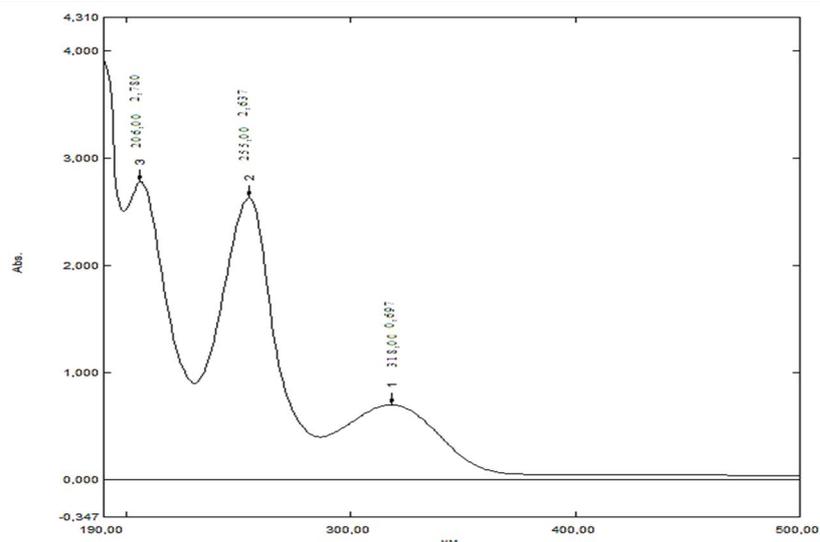


Рис. 4. УФ-спектр 7-амино-1-бензил-3-трет-бутил-4-оксо-8-циано-6Н-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина

Fig. 4. UV-spectrum of 7-amino-1-benzyl-3-tert-butyl-4-oxo-8-cyano-6H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazine

При анализе ИК-спектра (см. рис. 3) полученного соединения выявлено наличие в его структуре: 1,2,4-триазинового кольца (при 943 и 1096 см^{-1} обнаружены пики, характерные для «скелетных колебаний» триазинового кольца); пиразольного кольца (пики при 1591 и 1350 см^{-1}), группы NH_2 (при 3202 см^{-1} проявлялся пик соответствующий валентным колебаниям аминогруппы), группы $\text{C}\equiv\text{N}$ (пик при 2220 см^{-1}), группы $\text{C}=\text{O}$ (пик при 1702 см^{-1}), группы $\text{C}(4)=\text{O}$ (пик при 1626 см^{-1}). Проявлялись пики 1-бензил в соответствии с Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook. Данные совпадают с опубликованными ранее сведениями [19–20].

Анализ хроматограммы (рис. 5) показал, что с течением времени количество исходных реагентов уменьшается и через 8 часов они полностью израсходованы.

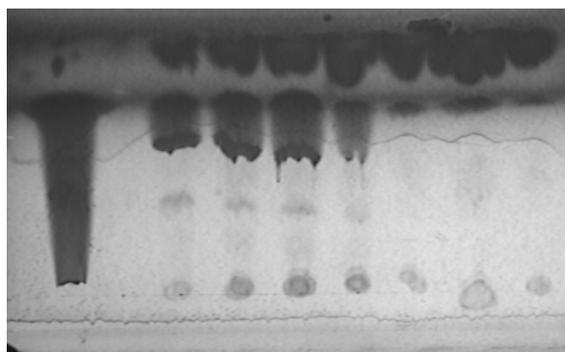


Рис. 5. Хроматограмма расхода исходных реагентов

Fig. 5. Chromatogram of the consumption of the initial reagents

На основе хроматографического анализа была построена кривая расхода исходных реагентов с течением времени (рис. 6).

Далее, зная функции для уравнений нулевого $C = f(\tau)$, первого $\ln C = f(\tau)$, второго $1/C = f(\tau)$, третьего $1/C^2 = f(\tau)$ порядков реакции, используя графический интегральный метод, были построены графики этих зависимостей (рис. 7).

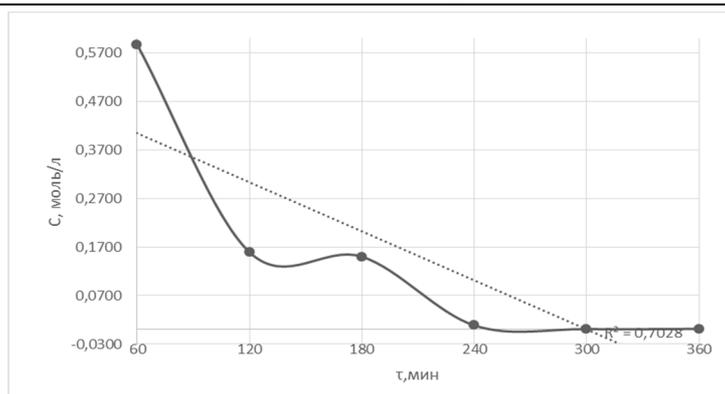
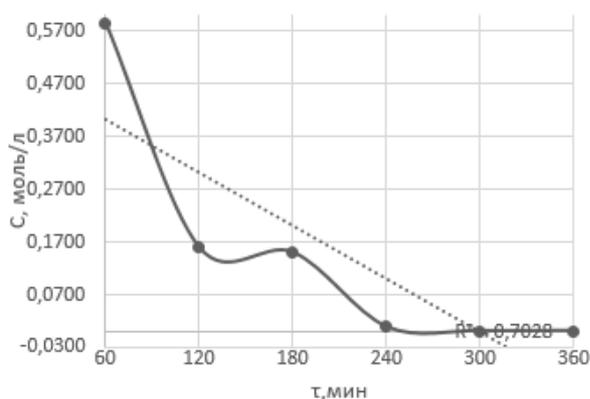
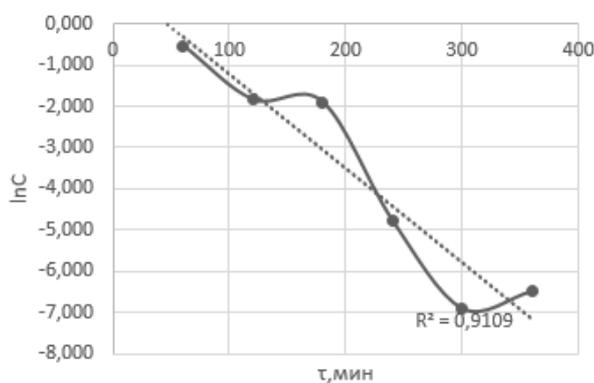


Рис. 6. Кривая расходования реагентов

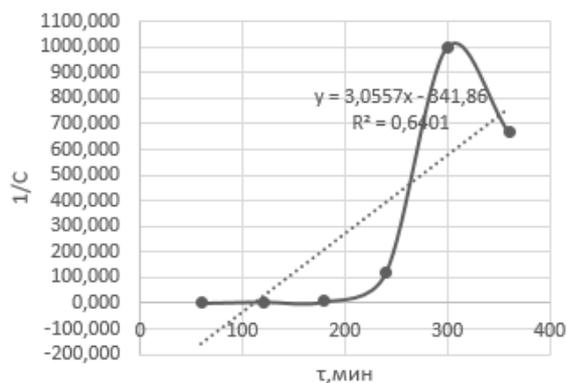
Fig. 6. Reagent consumption curve



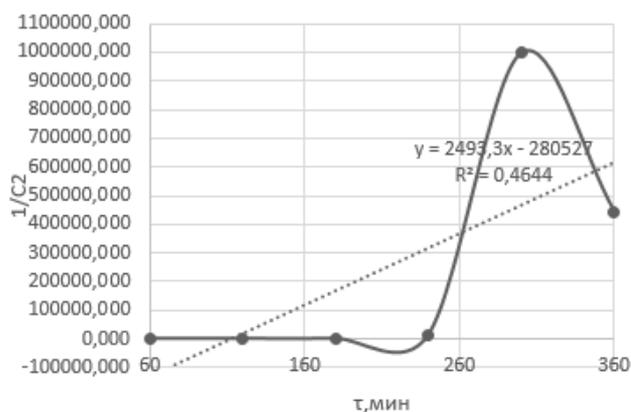
а



б



в



г

Рис. 7. Графики зависимостей концентрации реагентов от времени: а – реакция 0-го порядка; б – реакция 1-го порядка; в – реакция 2-го порядка; г – реакция 3-го порядка

Fig. 7. Graph of the dependence of the concentration of initial reagents on time: а – reaction of the 0 order; б – reaction of the 1 order; в – reaction of the 2 order; г – reaction of the 3 order

Проведя анализ анаморфоз [21], представленных на рисунке 7, был обна-

ружен наибольший коэффициент прямолинейности ($R = 0,9109$) на графике для реакции первого порядка.

Используя уравнение зависимости константы скорости концентрации для уравнения первого порядка, была рассчитана константа скорости реакции по анаморфозе для реакции первого порядка $k = 2,718 \text{ мин}^{-1}$. Однако полученная константа не совпадала с константой, рассчитанной с использованием метода подстановки.

Проведя анализ данных хроматографии методом Вант-Гоффа, используя

графическое дифференцирование, был получен порядок реакции равный 0,9. Такой вариант возможен, т. к. реакция протекает по сложному механизму с участием твердой фазы. Полученная графическая зависимость имела наибольший коэффициент прямолинейности ($R = 0,9196$) (рис. 8).

Рассчитанные константы скорости представлены в таблице $C_0 = 0,19 \text{ моль/л}$.

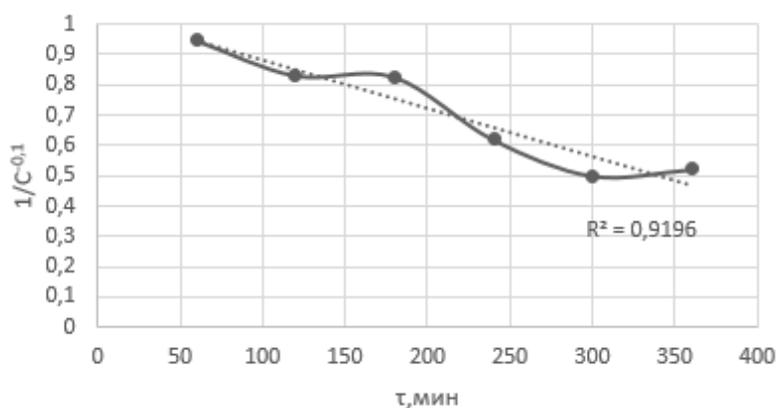


Рис. 8. График зависимости концентрации исходных реагентов от времени для реакции 0,9 порядка

Fig. 8. Graph of the dependence of the concentration of the initial reagents on the reaction time of 0.9 order

Таблица. Данные для расчета константы скорости реакции

Table. Data for calculating the reaction rate constant

$\tau, \text{ мин}$	$C, \text{ моль/л}$	$k, \text{ мин}^{-1}$	$k_{\text{ср}}, \text{ мин}^{-1}$
120	0,16	0,001	0,006
180	0,15	0,001	
240	0,009	0,01	
300	0,001	0,01	
360	0,0015	0,01	

Полученные данные константы скорости свидетельствуют о сложности протекания реакции, можно предположить, что в течение 180 минут происходит накопление промежуточного вещества, которое в дальнейшем способствует протеканию реакции.

Выводы

Использование метода планарной хроматографии, как и в ранее опубликованных работах, доказало свою эффективность для определения кинетических параметров сложных реакций с участием гетероконденсированных веществ.

Исследование кинетических характеристик реакции нуклеофильного замещения 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазина хлористым бензилом позволило определить порядок и константу скорости реакции.

При проведении кинетических исследований было установлено, что реакция нуклеофильного замещения

7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазина хлористым бензилом, вероятнее всего, имеет дробный порядок 0,9.

С использованием кинетического уравнения для реакций дробного порядка была рассчитана константа скорости процесса нуклеофильного замещения 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-циано-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазина хлористым бензилом, $k_{\text{ср}} = 0,0064 \text{ мин}^{-1}$.

Список литературы

1. Миронович Л. М., Иванов С. М. Основы химии гетероциклических соединений / Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2020. 227 с.
2. Джоуль Дж., К. Миллс. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004. 728 с.
3. Миронович Л. М., Промоненков В. К. 1,2,4-Триазины // Итоги науки и техники: ВИНТИ. Серия: Органическая химия. 1990. Т. 22. 267 с.
4. Миронович Л. М., Подольникова А. Ю. Синтез и реакционная способность 7-амино-3-*трет*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-она // Журнал общей химии. 2014. Т. 84, вып. 12. С. 2064–2066.
5. Русинов В. Л., Чарушин В. Н., Чупахин О. П. Биологически активные азоло-1,2,4-триазины и азолопиримидины // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. Т. 67, № 4. С. 573–599 с.
6. Миронович Л. М., Костина М. В. Synthesis of 8-R-7-amino-3-tert-butylpyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-4(6*H*)-ones derivatives // Химия гетероциклических соединений. 2011. № 10. С. 1555–1559.
7. Миронович Л. М., Иванов С. М. Пиразоло[1,2,4]триазины: синтез и химические свойства // Актуальные вопросы технических наук: теоретический и практический аспекты: коллективная монография. Уфа: Омега сайнс, 2017. С. 50–64.
8. Азоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазины – новый класс противовирусных соединений / В. Л. Русинов, Е. Н. Уломский, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин // Известия Академии наук. Серия химическая. 2008. Т. 57, № 5. С. 985–1014.
9. Вартамян Р. С. Синтез основных лекарственных средств. М.: Медицинское информационное агентство, 2004. 845 с.
10. Пат. 2328274 Российская Федерация, МПК А61К 9/22, А61К 31/53, А61Р 25/08, А61К 9/16, А61К 9/10. Препарат ламотриджин с контролируемым высвобождением / Надкарни Сунил Садананд; заявитель Торрент Фармасьютикалз ЛТД. № 2004139088/15; заявл. 06.06.2003; опубл. 10.07.2008, Бюл. № 19.

11. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
12. Захаренко В. А. Гербициды. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
13. Ганиев М. М., Недорезков В. Д. Химические средства защиты растений. М.: Лань, 2006. 248 с.
14. Синтез новых производных пиридо[2',3':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-она / С. М. Иванов, Л. М. Миронович, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 6. С. 1126–1130.
15. Synthesis of a new imidazo[4',5':3,4]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4,8-dione heterocyclic system / S. M. Ivanov, L. M. Mironovich, P. N. Solyev, L. A. Rodinovskaya, A. M. Shestopalov // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2018. Vol. 55, No. 2. P. 545–550.
16. Применение микроволнового нагрева в органическом синтезе / И. В. Целинский, А. А. Астратъев, А. С. Брыков // Журнал органической химии. 1996. № 10. С. 1699–1704.
17. Миронович Л. М., Новоточинов Д. А., Федяев В. С. Кинетические исследования реакции циклоконденсации цианоксусного эфира с 4-амино-6-трет-бутил-3-метилсульфанил-5-оксо-1,2,4-триазином // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 3 (28). С. 123–131.
18. Миронович Л. М., Иванов С. М., Колотыркина Н. Г. Синтез 3-трет-бутил-4-гидрокси-1,4-дигидропиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов // Журнал органической химии. 2020. Т. 56, № 4. С. 547–556.
19. Миронович Л. М., Журавлева А. В., Ларина С. Э. Исследование ИК-спектров 3-трет-бутил-11-Х-10Н-[1,2,3]триазино[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-онов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 2(23). С. 135–142.
20. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 438 с.
21. Миронович Л. М., Федяев В. С. Кинетика циклоконденсации производных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина с бензальацетоном // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 1 (26). С. 134–141.

References

1. Mironovich L. M., Ivanov S. M. Osnovy khimii geterotsiklicheskich soedinenii [Fundamentals of chemistry of heterocyclic compounds]. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2020. 227 p.
2. Joule J., Mills K. Khimiya geterotsiklicheskich soedinenii [Chemistry of heterocyclic compounds]. Moscow, Mir Publ., 2004. 728 p.
3. Mironovich L. M., Promonenkov V. K. 1,2,4-Triaziny [1,2,4-Triazines]. *Itogi nauki i tekhniki: VINITI. Seriya: Organicheskaya khimiya = Results of science and technology: VINITI. Organic Chemistry series*, 1990, vol. 22. 267 p.

4. Mironovich L. M., Podolnikova A. Y. Sintez i reaktsionnaya sposobnost' 7-amino-3-tret-butilpirazolo[5,1-s][1,2,4]triazin-4(6N)-ona [Synthesis and reactivity of 7-amino-3-tert-butylpyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazin-4(6H)-one]. *Zhurnal obshchei khimii = Journal of General Chemistry*, 2014, vol. 84, no. 12, pp. 2064–2066.
5. Rusinov V. L., Charushin V. N., Chupakhin O. P. Biologicheski aktivnye azolo-1,2,4-triaziny i azolopirimidiny [Biologically active azolo-1,2,4-triazines and azolopyrimidines]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya = Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series*, 2018, vol. 67, no. 4, pp. 573–599.
6. Mironovich L. M., Kostina M. V. Synthesis of 8-R-7-amino-3-tetr-butylpyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazin-4(6H)-ones derivatives. *Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii = Chemistry of Heterocycle. Connections*, 2012, no. 47, pp. 1555–1559.
7. Mironovich L. M., Ivanov S. M. Pirazolo[1,2,4]triaziny: sintez i khimicheskie svoistva [Pyrazolo[1,2,4]triazines: synthesis and chemical properties]. *Aktual'nye voprosy tekhnicheskikh nauk: teoreticheskii i prakticheskii aspekty [Actual issues of technical sciences: theoretical and practical aspects]*. Ufa, Omega cayns Publ., 2017, pp. 50–64.
8. Rusinov V. L., Ulomsky E. N., Chupakhin O. N., Charushin V. N. Azolo[5,1-c]-1,2,4-triaziny – novyi klass protivovirusnykh soedinenii [Azolo[5,1-c]-1,2,4-triazines – a new class of antiviral compounds]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya = Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series*, 2008, vol. 57, no. 5, pp. 985–1014.
9. Vartanyan R. S. Sintez osnovnykh lekarstvennykh sredstv [Synthesis of basic medicines]. Moscow, Meditsinskoe informatsionnoe agentstvo Publ. 2004. 845 p.
10. Nadkarni Sunil Sadanand. Preparat lamotridzhin s kontroliruемым vysvobozhdeniem [Controlled release drug lamotrigine]. Patent RF, no. 2328274., 2008.
11. Melnikov N. N. Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye [Pesticides. Chemistry, technology and application]. Moscow, Chemistry, 1987. 712 p.
12. Zakharenko V. A. Gerbitsidy [Herbicides]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1990. 240 p.
13. Ganiev M. M., Nedorezkov V. D. Khimicheskie sredstva zashchity rastenii [Chemical means of plant protection]. Moscow, Lan' Publ., 2006. 248 p.
14. Ivanov S. M., Mironovich L. M., Rodinovskaya L. A., Shestopalov A. M. Sintez novykh proizvodnykh pirido[2',3':3,4]pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazin-4(6N)-ona [Synthesis of new pyrido derivatives[2',3':3,4]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazin-4(6H)-on]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya = Proceedings of the Academy of Science. Chemical series*, 2017, no. 6, pp. 1126–1130.
15. Ivanov S. M., Mironovich L. M., Solyev P. N., Rodinovskaya L. A., Shestopalov A. M. Synthesis of a new imidazo[4',5':3,4]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4,8-dione heterocyclic system. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2018, vol. 55, no. 2, pp. 545–550.
16. Tselinsky I. V., Astratiev A. A., Brykov A. S. Primeneniye mikrovolnovogo nagreva v organicheskom sinteze [Application of microwave heating in organic synthesis]. *Zhurnal organicheskoi khimii = Journal of Organic Chemistry*, 1996, no. 10, pp. 1699–1704.

17. Mironovich L. M., Novotochinov D. A., Fedyaev V. S. Primenenie mikrovolnovogo nagreva v organicheskom sinteze [Kinetic studies of the cyclocondensation reaction of cyanoacetic ether with 4-amino-6-tert-butyl-3-methylsulfanyl-5-oxo-1,2,4-triazine]. *Zhurnal organicheskoi khimii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2018, vol. 8, no. 3 (28), pp. 123–131.

18. Mironovich L. M., Ivanov S. M., Kolotyrykina N. G. Sintez 3-tret-butyl-4-gidroksi-1,4-digidropirazolo[5,1-c][1,2,4]triazinov [Synthesis of 3-tert-butyl-4-hydroxy-1,4-dihydropyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazines]. *Zhurnal organicheskoi khimii = Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 547–556.

19. Mironovich L. M., Zhuravleva A. V., Larina S. E. Issledovanie IK-spektrov 3-tret-butyl-11-Kh-10N-[1,2,3]triazino[4',5':3,4]pirazolo[5,1-s][1,2,4]triazin-4(6H)-onov [Investigation of IR spectra of 3-tert-butyl-11-X-10H-[1,2,3]triazino [4',5':3,4]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazin-4(6H)-ones]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tehnologii = Proceedings of the Southwestern State University. Series: Engineering and Technology*, 2017, vol. 7, no. 2(23), pp. 135–142.

20. Prech E., Bulmann F., Affolter K. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh [Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Moscow, Mir Publ., Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2012. 438 p.

21. Mironovich L. M., Fedyaev V. S. Kinetika tsiklokondensatsii proizvodnykh pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazina s benzal'atsetonom [Kinetics of cyclocondensation of pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine derivatives with benzalacetone]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tehnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2018, vol. 8, no. 1 (26), pp. 134–141.

Информация об авторах / Information about the Authors

Андреева Виктория Евгеньевна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: nenenana20@gmail.com

Viktoria E. Andreeva, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Kursk, Russian Federation, e-mail: nenenana20@gmail.com

Бурькина Оксана Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: buoksana@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-3023-8207

Oksana V. Burykina, Cand. of Sci. (Chemical), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: buoksana@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-3023-8207

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/>.