

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Научный журнал

Том 11 № 3 / 2021

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

Scientific Journal

Vol. 11 № 3 / 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, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия)

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Атрощенко Юрий Михайлович, д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «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);

Голев Игорь Михайлович, канд. физ.-мат. наук,

Буга Сергей Геннадьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, ФГБНУ «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);

Кузьменко Александр Павлович, д-р 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);

Иванов Анатолий Михайлович, д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

Ивахненко Александр Геннадьевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

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

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

профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

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

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

Миргород Юрий Александрович, д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «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, ФГБОУ ВО «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 27.09.2021.

Дата выхода в свет 01.10.2021. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 19,9.

Тираж 1000 экз. Заказ 44.

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);

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

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

Igor' M. Golev, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy named after 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);

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

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

Anatolii M. Ivanov, Doctor of Chemical 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 Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

Aleksandr P. Kuz'menko, Doctor of Physico-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/>

© Southwest State University, 2021



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

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

Sent to the printing 27.09.2021.
Release date 01.10.2021. Format 60x84/8.
Offset paper. Printer's sheets: 19,9.
Circulation 1000 copies. Order 44.

16+

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ 8

Оригинальные статьи

Свойства порошковой высокохромистой стали, изготовленной из частиц, полученных электроэрозией стали X17 в керосине..... 8

Агеев Е. В., Игнатенко Н. М., Сысоев А. А.

Особенности формирования кристаллографической текстуры в алюминиевых сплавах с высоким содержанием магния на этапе проработки литой структуры..... 28

Арышенский Е. В., Коновалов С. В.

Анализ факторов эффективности производства порошковых материалов 46

Воейко О. А., Крутикова В. В., Трандина Н. А.

ФИЗИКА..... 59

Оригинальные статьи

Условия формирования и топография поверхности никелевых нанопленок на меди 59

Филиппов В. В., Лузянин С. Е., Нефедова Е. С., Токарева Д. В.

Тепловой механизм воздействия лазерного излучения на поры в поверхностном слое металлических сплавов 77

Симонов Ю. В., Ушаков И. В., Дьяков И. А.

Влияние структурных свойств люминофоров на повышение индекса цветопередачи белого светодиода 93

Кузьменко А. П., Аникин Д. П., Родионов В. В.

Распознавание наночастиц серебра на полиэфирных волокнах при аналитической оценке пересечения эллипсов распределения по поляризационным рамановским спектрам 109

Емельянов В. М., Добровольская Т. А., Емельянов В. В., Маслова А. А.

Свойства наноразмерных пигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ 125

Бузько В. Ю., Мамелин Ю. В., Иванов С. Н., Копытов Г. Ф., Морозкина Е. А.

ХИМИЯ.....139

Оригинальные статьи

«Морская вода» из регенерационных стоков натрий-катионитовых фильтров.....139

Соловец Г. М., Емельянова Е. Ю., Руднев В. В.

Антимикробные свойства хлопчатобумажной ткани, окрашенной субстантивным красителем стильбенового ряда 157

Ефанов С. А., Филиппова А. Н., Грехнёва Е. В., Кудрявцева Т. Н., Климова Л. Г.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ.....171

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE 8

Original articles

Properties of Powdered High-Chromium Steel Made from Particles Obtained by Electroerosion of Steel X17 in Kerosene 8 9

Ageev E. V., Ignatenko N. M., Sysoev A. A.

Specific Features of Crystalline Texture Formation During Magnesium Rich Aluminum Alloys As-Cast Structure Workover..... 28 9

Aryshenskii E. V., Konovalov S. V.

Analysis of Efficiency Factors for Powder Materials Production 46:7

Voeiko O. A., Krutikova V. V., Trandina N. A.

PHYSICS 59

Original articles

Formation Conditions and Surface Topography of Nickel Nanofilms on Copper..... 59 0

Filippov V. V., Luzyanin S. E., Nefedova E. S., Tokareva D. V.

Thermal Mechanism of Theinfluence of Laser Radiation on the Pores in the Surface Layer of Metallic Alloys 77:8

Simonov Y. V., Ushakov I. V., Dyakov I. A.

Influence of the Structural Properties of Phosphors on the Color Rendering Index of a White LED..... 93:4

Kuzmenko A. P., Anikin D. P., Rodionov V. V.

Recognition of Silver Nanoparticles on Polyester Fibers in the Analytical Evaluation of the Intersection of Distribution Ellipses by Polarization Raman Spectra..... 109:0

Emelyanov V. M., Dobrovol'skaya T. A., Emelyanov V. V., Maslova A. A.

Properties of Nanoscale $Zn_{(1-x)}Co_xO$ Pigments 125:6

Buzko V. Yu., Mamelin Y. V., Ivanin S. N., Kopytov G. F., Morozkina E. A.

CHEMISTRY 139

Original articles

"Sea Water" from Regenerative Effluents of Sodium-Cationite Filters..... 139:0

Solovets G. M., Emelyanova E. Yu., Rudnev V. V.

Antimicrobial Properties of Cotton Fabric-Ni, Dyed with Substantive Dye Stilbeno-Vogo Range..... 157:8

Efanov S. A., Filippova A. N., Grekhneva E. V., Kudryavtseva T. N., Klimova L. G.

INFORMATION FOR AUTHORS 171

УДК 621.761.27

Свойства порошковой высокохромистой стали, изготовленной из частиц, полученных электроэрозией стали X17 в керосине

Е. В. Агеев¹ ✉, Н. М. Игнатенко¹, А. А. Сысоев¹

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Цель. Исследовать структуру и свойства спеченных образцов из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных электродиспергированием в осветительном керосине.

Методы. Для выполнения намеченных исследований в качестве диспергируемого материала были выбраны отходы стали 12X17, которые скапливаются на предприятиях в большом объеме. Отходы стали 12X17 перерабатывали на установке электродиспергирования в среде керосина осветительного. Процесс электродиспергирования проводили при следующих режимах: напряжение 100 В; частота следования импульсов 120 Гц; емкость 48 мкФ. Образцы новых спеченных сплавов получали в системе искрового плазменного спекания SPS 25-10 (Thermal Technology, США) методом искрового плазменного спекания порошков. Механическую обработку спеченных образцов проводили на автоматическом высокоточном настольном отрезном станке «Accutom-5» и шлифовально-полировальном станке «LaboPol-5».

Результаты. Экспериментально установлено, что высокохромистые сплавы из диспергированных электроэрозией частиц сплава 12X17, полученные искровым плазменным спеканием, имеют следующие характеристики: равновесное состояние с субмикронным и наномасштабным зерном; основными элементами в сплавах являются Fe, Cr и C; основные фазы Cr, Cr₇C₃ и FeCr_{0.29}C_{0.06}; пористость 0,27%; микротвердость 555 HV_{0.2}.

Заключение. На основании проведенных экспериментальных исследований, направленных на исследование структуры и свойств спеченных образцов, из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине, показана высокая эффективность применения технологии искрового плазменного спекания, которая обеспечивает при коротком времени рабочего цикла и подавлении роста зерна равномерное распределение тепла по образцу, контролируемую пористость и высокие физико-механические свойства.

Ключевые слова: высокохромистые стали; электроэрозионное диспергирование; порошок; искровое плазменное спекание; спеченное изделие; свойства.

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

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90053.

Для цитирования: Агеев Е. В., Игнатенко Н. М., Сысоев А. А. Структура и свойства спеченных образцов из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 8–27.

Поступила в редакцию 30.7.2021

Подписана в печать 27.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Properties of Powdered High-Chromium Steel Made from Particles Obtained by Electroerosion of Steel X17 in Kerosene

Evgeny V. Ageev¹ ✉, Nikolay M. Ignatenko¹, Artur A. Sysoev¹

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

✉ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

The purpose. To investigate the structure and properties of sintered samples from electroerosive high-chromium powders obtained by electrodispersion in lighting kerosene.

Methods. To carry out the planned studies, 12X17 steel waste was selected as a dispersible material, which accumulates in large volumes at enterprises. 12X17 steel waste was processed at an electrodispersing plant. The electrodispersion process was carried out under the following conditions: voltage 100 V; pulse repetition frequency 120 Hz; capacity 48 UF. Lighting kerosene was used as a working fluid. The resulting powder was consolidated by the spark plasma sintering (IPS) method using the spark plasma sintering system SPS 25-10 (Thermal Technology, USA). Mechanical processing of sintered samples was carried out on an automatic high-precision desktop cutting machine "Accutom-5" and a grinding and polishing machine "LaboPol-5".

Results. It has been experimentally established that high-chromium alloys from 12X17 alloy particles dispersed by electroerosion obtained by spark plasma sintering have the following characteristics: equilibrium state with submicron and nanoscale grain; the main elements in the alloys are Fe, Cr and C; the main phases are Cr, Cr₇C₃ and FeCr_{0.29}C_{0.06}; porosity 0.27%; microhardness 555 HV_{0.2}.

Conclusion. Based on the conducted experimental studies aimed at studying the structure and properties of sintered samples from electroerosive high-chromium powders obtained in kerosene, the high efficiency of using spark plasma sintering technology is shown, which provides a uniform heat distribution over the sample, controlled porosity and high physical and mechanical properties with a short working cycle time and grain growth suppression.

Keywords: high-chromium steels; electroerosive dispersion; powder; spark plasma sintering; sintered product; properties.

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

Funding: The research was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-33-90053.

For citation: Ageev E V., Ignatenko N M., Sysoev A A. Properties of Powdered High-Chromium Steel Made from Particles Obtained by Electroerosion of Steel X17 in Kerosene. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo uni-*

Введение

В настоящее время во всем мире наблюдается рост использования различных материалов, работающих в экстремальных условиях, таких как высокое давление, агрессивные среды и т. д. Следовательно, требуется разработка новых материалов, отвечающих этим требованиям. Одним из способов получения таких материалов может быть порошковая металлургия, которая способна обеспечить нужное сочетание технологии получения, структурных и рабочих характеристик. Данный способ характеризуется минимальными потерями исходного сырья, следовательно, себестоимость конечных изделий, полученных данным способом, заведомо ниже. В машиностроении широко используются порошковые сплавы, которые отличаются высокой прочностью (сравнимой с прочностью литых сплавов), хорошей пластичностью, вязкостью, низкой склонностью к хрупкому разрушению [1–9].

Улучшение механических свойств порошковых сплавов можно достичь следующими способами: увеличением содержания углерода, введением легирующих добавок, проведением термической обработки, изменением микро-

структуры материала. Одновременно с разработкой порошков новых марок проводятся исследования по регулированию их гранулометрического состава, насыпной массы, сфероидизации частиц, повышению степени чистоты, а также ищутся пути снижения себестоимости как порошков, так и изделий и материалов из них [9–14].

В частности, коррозионно-стойкие стали обладают рядом весьма ценных свойств, благодаря которым их эффективно используют во многих областях промышленности. В настоящее время одной из основных проблем использования этих сталей является наличие в нем значительного количества дорогостоящего хрома. Данная проблема может быть решена измельчением их отходов и повторным использованием. Существующие промышленные технологии измельчения отличаются крупнотоннажностью, высокими затратами энергии и экологическими проблемами. Одним из перспективных и промышленно неприменяемых способов измельчения любого электропроводного материала является электроэрозионный способ [15–22].

Для разработки технологий повторного использования электроэрозионных порошков и оценки эффективно-

сти их использования требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Целью работы являлось исследование структуры и свойств спеченных образцов из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных электродиспергированием в осветительном керосине.

Материалы и методы

Для выполнения намеченных исследований в качестве диспергируемого материала были выбраны отходы стали 12X17, которые скапливаются на предприятиях в большом объеме.

Отходы стали 12X17 перерабатывали на установке электродиспергирования [23]. Процесс электродиспергирования проводили при следующих режимах: напряжение 100 В; частота следования импульсов 120 Гц; емкость 48 мкФ. В качестве рабочей жидкости применялся керосин осветительный.

Образцы новых спеченных сплавов получали в системе искрового плазменного спекания SPS 25-10 (Thermal Technology, США) методом искрового плазменного спекания порошков (ИПС) по схеме, представленной на рисунке 1.

Пробоподготовку образцов новых функциональных сплавов осуществляли следующим образом:

– образцы шлифов вырезали на автоматическом высокоточном настоль-

ном отрезном станке «Accutom-5» (Дания);

– шлифовку образцов с периодическим поворачиванием на 90° осуществляли шлифбумагой № 60 и № 220 на станке «LaboPol-5» (Дания). Частицы абразива, образующиеся при этом, смывали водой;

– образцы полировали до зеркального блеска на станке «LaboPol-5» (Дания) с применением суспензий, содержащих магнетит, сесквиоксид хрома и корунд;

– промывка шлифа водой, спиртом и протирание фильтровальной бумагой до сухого состояния.

Исследование микроструктуры сплавов проводили на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов «QUANTA 600 FEG» (Нидерланды). Методика исследования микроструктуры сплавов представлена в виде блок-схемы на рисунке 2.

Элементный состав сплавов исследовали путем проведения рентгено-спектрального микроанализа на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы «EDAX» (Нидерланды), встроенном в растровый электронный микроскоп «QUANTA 200 3D» (Нидерланды). Блок-схема методики проведения анализа элементного состава сплавов представлена на рисунке 3.

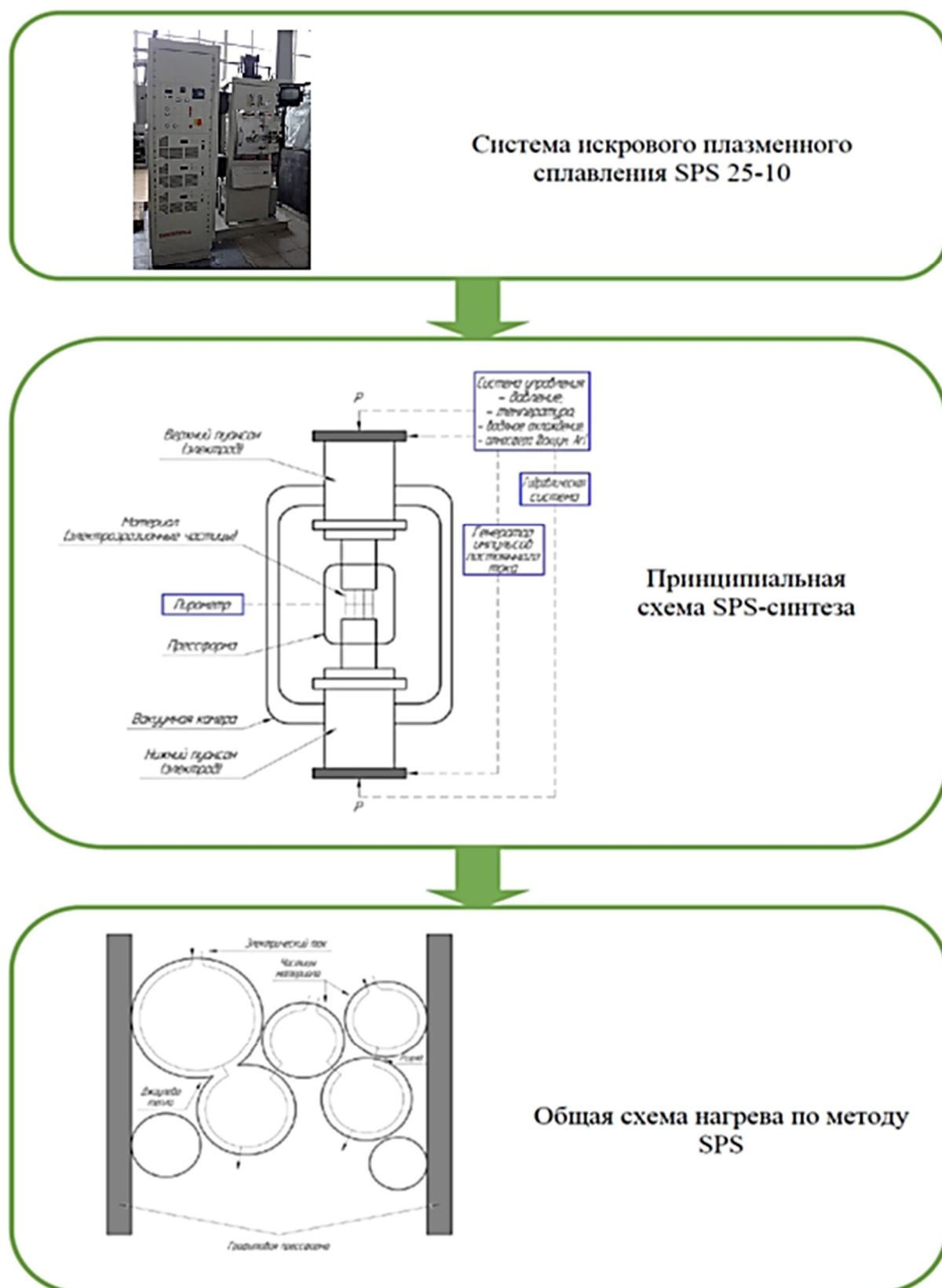
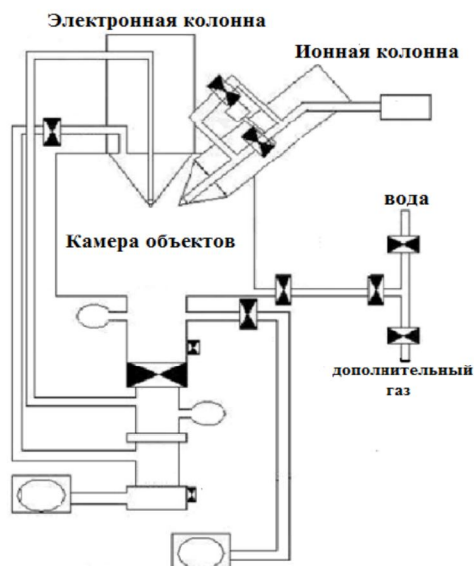


Рис. 1. Блок-схема методики сплавления электроэрозионной шихты

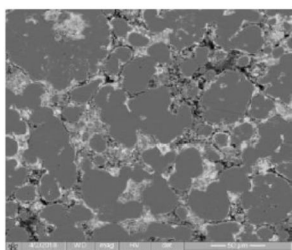
Fig. 1. Flowchart of the method of fusing the electroerosion charge



Электронно-ионный сканирующий микроскоп «Quanta 600 FEG»



Принципиальная схема процесса исследования образцов



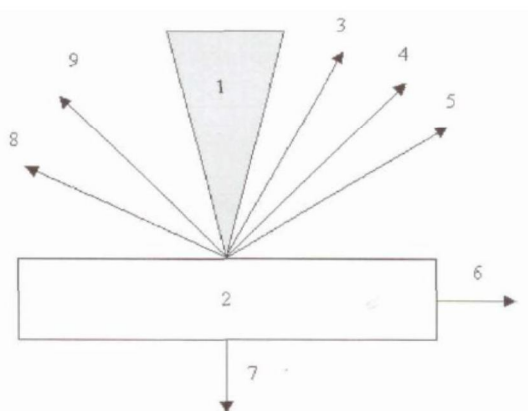
Снимки объемных изображений изучаемой структуры сплава

Рис. 2. Блок-схема методики исследования микроструктуры сплавов

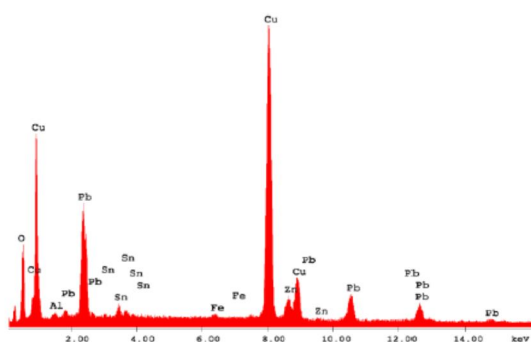
Fig. 2. Block diagram of the method for studying the microstructure of alloys



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



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



Излучения детектируются и формируют изображение элементного состава сплавов на экране монитора

Рис. 3. Блок-схема методики рентгеноспектрального микроанализа сплавов

Fig. 3. Block diagram of the method of X-ray spectral microanalysis of alloys

Блок-схема методики проведения фазового анализа сплавов представлена на рисунке 4.

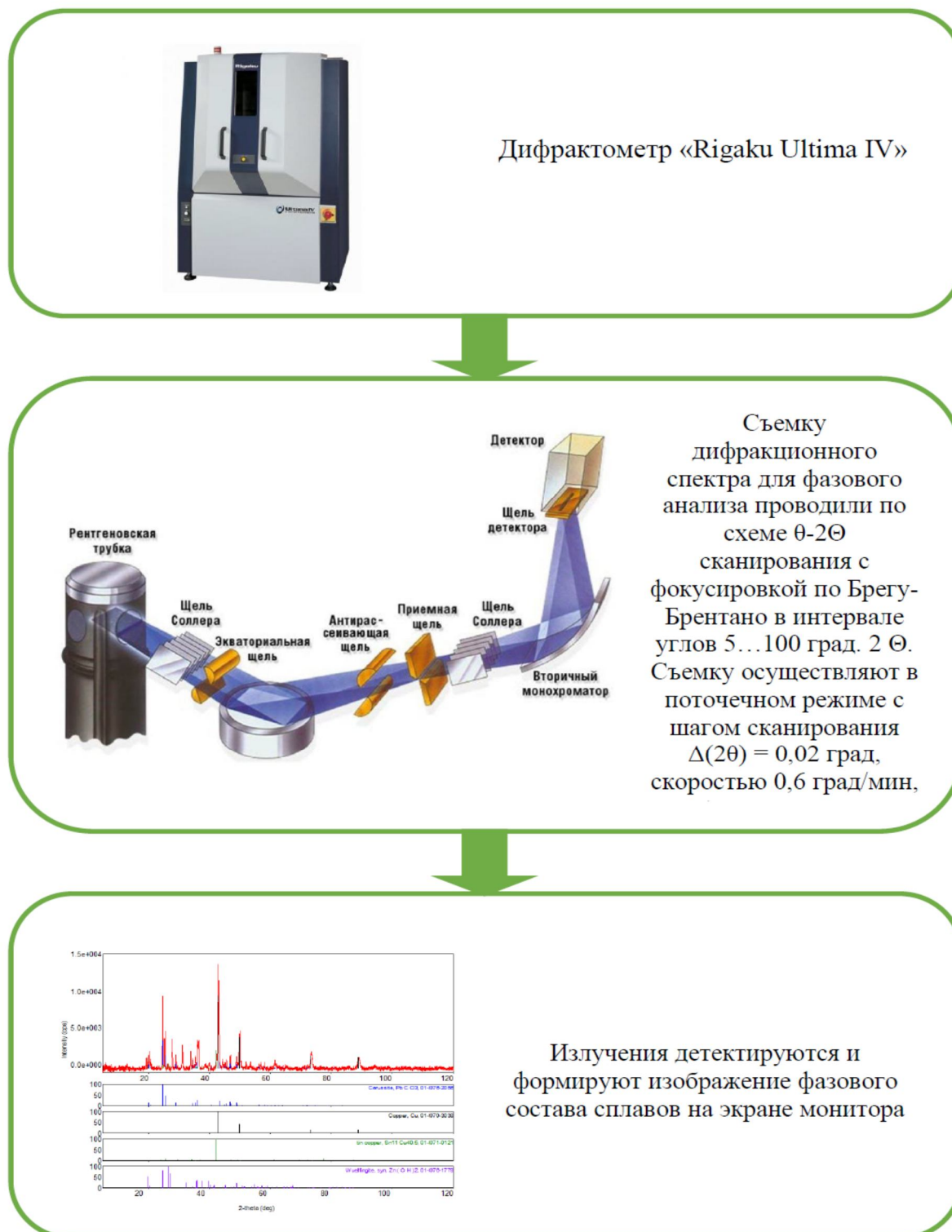


Рис. 4. Блок-схема методики фазового анализа сплавов

Fig. 4. Block diagram of the method of phase analysis of alloys

Блок-схема методики исследования пористости сплавов представлена на рисунке 5.

Блок-схема методики исследования микротвердости сплавов представлена на рисунке 6.



Рис. 5. Блок-схема методики исследования пористости сплавов

Fig. 5. Block diagram of the method for studying the porosity of alloys



Микротвердомер цифровой DM8



Испытания проводили при нагрузке на индентор 0,981 Н по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТ 9450-76 (Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников). Время нагружения индентора составило 15 секунд



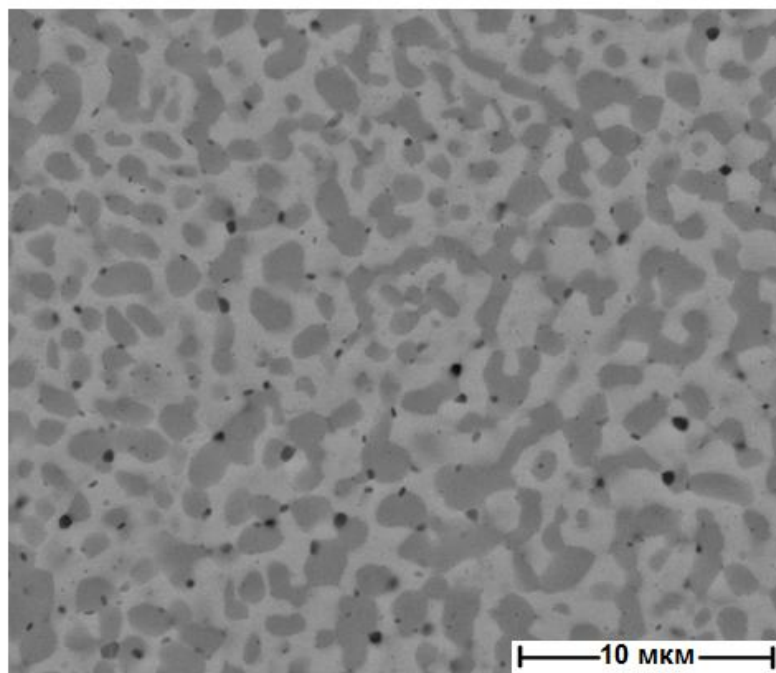
Выгрузка отчета, отображающего величину применяемой нагрузки, время нагружения, размеры диагоналей отпечатка, значение твердости, количество проведенных измерений, среднее значение твердости, статистика измерений.

Рис. 6. Блок-схема методики исследования микротвердости сплавов**Fig. 6.** Block diagram of the method for studying the microhardness of alloys

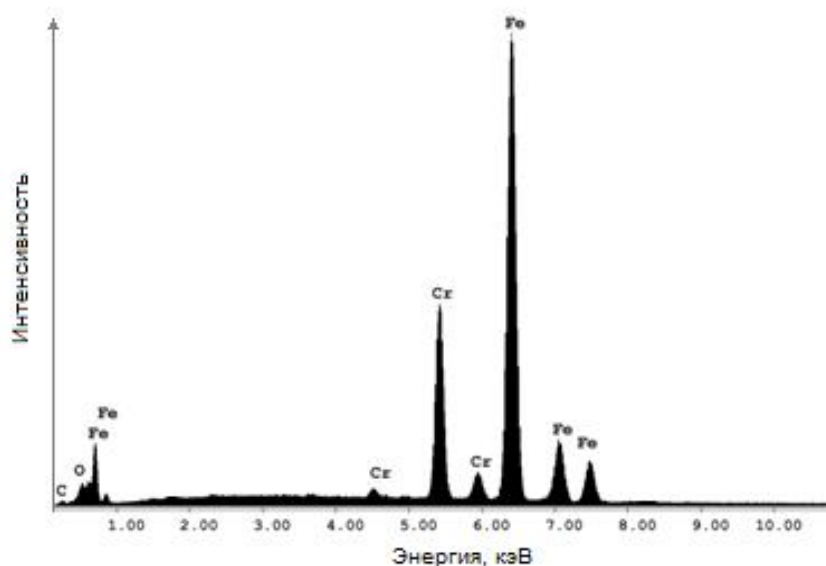
Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные исследования микроструктуры и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) спеченных образцов из электроэрозионных высокохромистых порошков,

полученных в керосине, представлены на рисунке 7. На спектрах каждому химическому элементу соответствует пик определенной высоты.



а)



б)

Рис. 7. Спеченный образец: а – микроструктура; б – элементный состав

Fig. 7. Sintered sample: а – microstructure; б – elemental composition

Экспериментально установлено, что в спеченных образцах из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине, присутствует часть углерода, а все остальные элементы распределены по объему относительно равномерно. Показано, что

основными элементами в сплавах являются Fe, Cr и C.

Результаты исследования рентгеноструктурного (фазового) состава спеченных образцов представлены на рисунке 8 и в таблице 1.

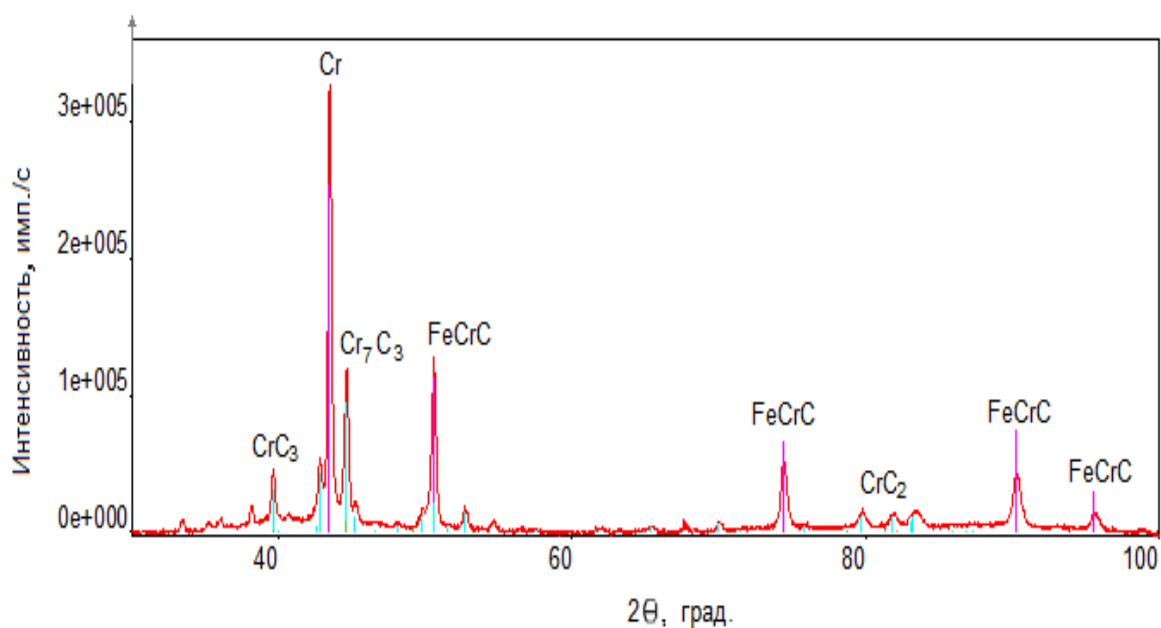


Рис. 8. Дифрактограмма спеченных образцов

Fig. 8. Diffractogram of sintered samples

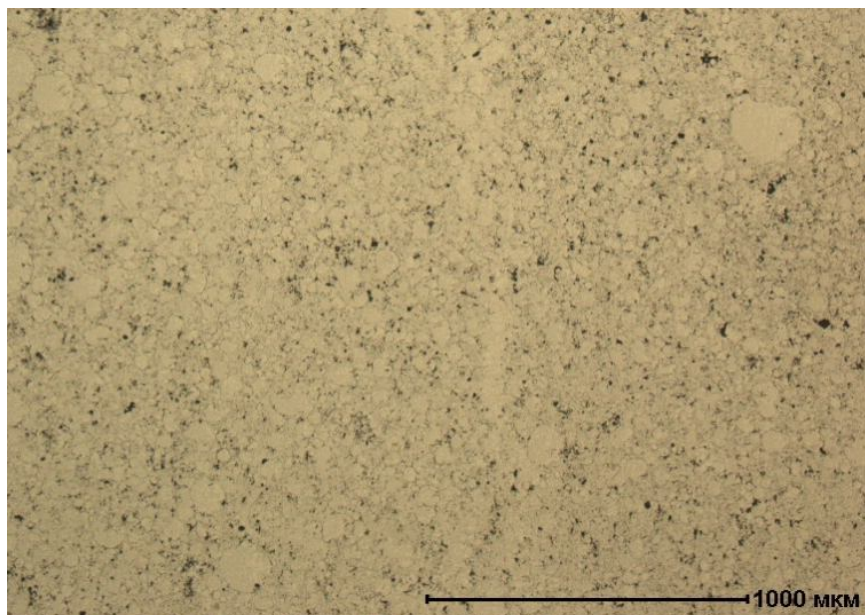
Таблица 1. Фазовый состав спеченных образцов

Table 1. Phase composition of sintered samples

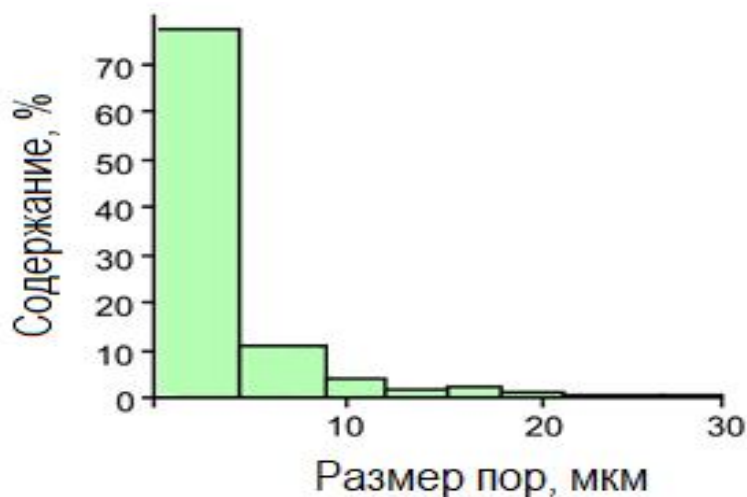
Параметр	Наименование фазы		
	Austenite (FeCr _{0.29} C _{0.06})	Chromium (Cr)	Heptachromium tricarbide (Cr ₇ C ₃)
Тип кристаллической решетки	кубическая кри- сталлическая решётка	кубическая кри- сталлическая ре- шётка	орторомбическая кристаллическая ре- шётка
Параметры кристал- лической решетки, Å	a = b = c = 3,605153	a = b = c = 2,871221	a = 6,940538, b = 12,029685, c = 4,506928

Экспериментально установлено, что в спеченных образцах из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине, основными фазами в спеченных образцах являются Cr , Cr_7C_3 и $\text{FeCr}_{0.29}\text{C}_{0.06}$.

Результаты исследования пористости образцов металлографическим методом с использованием оптического микроскопа OLYMPUS GX51 приведены на рисунке 9 и в таблице 2.



а)



б)

Рис. 9. Результаты исследования пористости: а – микроструктура поперечного шлифа образца; б – гистограмма распределения пор по размеру

Fig. 9. The results of the porosity study: а – the microstructure of the transverse section of the sample; б – the histogram of the pore size distribution

Таблица 2. Параметры пористости спеченных образцов**Table 2.** Porosity parameters of sintered samples

Площадь анализа, мм ²	Пористость, %	Размер пор, мкм		
		минимальный	максимальный	средний
3788639,6	0,27	3,2	5,1	4,1

Металлографическим методом было установлено, что пористость спеченных образцов составляет порядка 0,27%.

Результаты измерений микротвердости спеченных образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Микротвердость спеченных образцов**Table 3.** Microhardness of sintered samples

Номер отпечатка	Значение микротвердости, HV _{0,2}
1	579
2	512
3	542
4	523
5	583
6	583
7	562
8	549
9	579
10	538
Среднее значение	555

Экспериментально установлено, что микротвердость спеченных образцов, полученных методом ИПС из диспергированных электроэрозией частиц сплава 12X17, составляет 555 HV_{0,2}.

Выводы

Экспериментально установлено, что высокохромистые сплавы из диспергированных электроэрозией частиц сплава 12X17, полученные искровым

плазменным спеканием, имеют следующие характеристики:

- равновесное состояние с субмикронным и наномасштабным зерном;
- основными элементами в сплавах являются Fe, Cr и C;
- основные фазы Cr, Cr₇C₃ и FeCr_{0,29}C_{0,06};
- пористость 0,27%;
- микротвердость 555 HV_{0,2}.

Список литературы

1. Особенности контактного взаимодействия на границе слоев горячештампованного порошкового биметалла типа «конструкционная сталь – быстрорежущая сталь» / Ю. Г. Дорофеев, В. Ю. Дорофеев, А. В. Бабец, Е. Н. Бессарабов, О. Н. Романова, А. Н. Свиридова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 3. С. 11–22.
2. Структура и свойства композита сталь 45 – порошковая сталь ASP2005, образованного энергией взрыва / И. П. Бородин, Ю. С. Шатов, В. Ю. Ширяев, А. Г. Гвоздев, О. В. Седых // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 8 (674). С. 8–11.
3. Выбор легирующих элементов для улучшения обрабатываемости резанием порошковых конструкционных сталей / В. Г. Шишка, А. В. Скориков, И. В. Иванова, Н. В. Шишка // Инженерный вестник Дона. 2018. № 4 (51). С. 11.
4. Еремеева Ж. В., Ниткин Н. М., Шарипзянова Г. Х. Особенности применения наноразмерных порошков углерода и хрома на процессы подготовки шихты и прессования порошковых сталей // Известия МГТУ МАМИ. 2011. № 2 (12). С. 123–127.
5. Высоцкий Т. В., Высоцкий В. Т. Технологические процессы изготовления механически легированных порошковых сталей и изделий из них // Вестник Белорусско-Российского университета. 2008. № 3 (20). С. 58–65.
6. Термообработка порошковых горячедеформированных сталей, легированных наноразмерным углеродом и хромом / В. И. Костиков, Ж. В. Еремеева, С. И. Рупасов, Р. А. Скориков, К. Н. Слуковская, Г. Х. Шарипзянова, Н. М. Ниткин // Материаловедение. 2012. № 1. С. 51–55.
7. Гиршов В. Л., Цеменко В. Н., Мазуров С. А. Исследование влияния дефектов структуры на прочность порошковых быстрорежущих сталей // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2011. № 3 (130). С. 175–180.
8. Структура фуллеренсодержащих деформированных порошковых сталей / В. Н. Анциферов, Л. М. Гревнов, М. Ф. Торсунов, В. А. Бояршинов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 3. С. 7а–11.
9. Нарва В. К., Маранц А. В., Сентюрина Ж. А. Изучение процесса лазерной наплавки порошковых смесей «сталь – карбид титана» на стальную подложку // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 4. С. 25–31.

10. Дьячкова Л. Н., Керженцева Л. Ф. Активирование процесса спекания порошковых углеродистых сталей // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 4. С. 32–37.
11. Изучение распада переохлажденного аустенита порошковых сталей новым цифровым магнитометром / В. Н. Анциферов, В. Я. Буланов, Ю. Г. Гуревич, А. Г. Ивашко, М. С. Цыганова // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 4 (598). С. 24–29.
12. Богодухов С. И. Упрочнение порошковых сталей с использованием скоростного нагрева // Машиностроитель. 1999. № 10. С. 38–40.
13. Корнопольцев В. Н. Интенсификация процессов борирования углеродистых сталей порошковыми смесями // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 2. С. 266–271.
14. Влияние химико-термической обработки на структуру и свойства низколегированных порошковых сталей / Ю. Г. Дорофеев, С. С. Михайленко, А. В. Бабец, А. Г. Сычев, В. И. Устименко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2004. № 5. С. 37–40.
15. 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.
16. Elemental composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy / R. A. Latypov, G. R. Latypova, E. V. Ageev, A. Y. Altukhov, E. V. Ageeva // Russian metallurgy (Metally). 2017. Vol. 2017, No. 12. P. 1083–1085.
17. Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V. Properties of the coatings fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes // Russian metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018, No. 6. P. 573–575.
18. 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.
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. 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.

21. Получение твердосплавных изделий холодным изостатическим прессованием электроэрозионных порошков и их исследование / Е. В. Агеева, Р. А. Латыпов, П. И. Бурак, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5 (50). С. 116–125.

22. 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.

23. Патент 2449859 Рос. Федерация, МПК В 22 F 9/14, В 23 Н 1/02, В 82 Y 40/00. Установка для получения нанодисперсных порошков токопроводящих материалов / Агеев Е. В., Семенихин Б. А., Латыпов Р. А., Аниканов В. И. № 2010104316/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 13.

References

1. Dorofeev Yu. G., Dorofeev V. Yu., Babets A.V., Bessarabov E. N., Romanova O. N., Sviridova A. N. Osobennosti kontaktnogo vzaimodeistviya na granitse sloev goryache-shtampovannogo poroshkovogo bimetalla tipa "konstruktsionnaya stal' – bystrorezhushchaya stal'" [Features of contact interaction at the boundary of layers of hot-stamped powder bimetal of the "structural steel - high-speed steel" type]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2018, no. 3, pp. 11–22.

2. Borodin I. P., Shatov Yu. S., Shiryayev V. Yu., Gvozdev A. G., Sedykh O. V. Struktura i svoistva kompozita stal' 45 – poroshkovaya stal' ASP2005, obra-zovannogo energiei vzryva [Structure and properties of the steel 45 - powder steel ASP2005 composite formed by the explosion energy]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallurgy and Heat Treatment of Metals*, 2011, no. 8 (674), pp. 8–11.

3. Shishka V. G., Skorikov A. V., Ivanova I. V., Shishka N. V. Vybor legiruyushchikh elementov dlya uluchsheniya obrabatyvaemosti rezaniem poroshkovykh konstruktsionnykh stalei [The choice of alloying elements to improve the machinability of cutting powder structural steels]. *Inzhenernyi vestnik Dona = Engineering Bulletin of the Don*, 2018, no. 4 (51), p. 11.

4. Ereemeeva Zh. V., Nitkin N. M., Sharipzyanova G. H. Osobennosti primeneniya nano-razmernykh poroshkov ugleroda i khroma na protsessy podgotovki shikhty i pressovaniya poroshkovykh stalei [Features of the application of nanoscale carbon and chromium powders to the processes of charge preparation and pressing of powder steels]. *Izvestiya MGTU MAMI = Proceeding of MSTU MAMI*, 2011, no. 2 (12), pp. 123–127.

5. Vysotsky T. V., Vysotsky V. T. Tekhnologicheskie protsessy izgotovleniya mekhanicheski legirovannykh poroshkovykh stalei i izdelii iz nikh [Technological processes of manufacturing mechanically alloyed powder steels and products from them]. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo universiteta = Bulletin of the Belarusian-Russian University*, 2008, no. 3 (20), pp. 58–65.

6. Kostikov V. I., Ereemeeva Zh. V., Rupasov S. I., Skorikov R. A., Slukovskaya K. N., Sharipzyanova G. H., Nitkin N. M. Termoobrabotka poroshkovykh goryachedeformirovannykh stalei, legirovannykh nanorazmernym uglerodom i khromom [Heat treatment of hot-formed powder steels alloyed with nanoscale carbon and chromium]. *Materialovedenie = Materials Science*, 2012, no. 1, pp. 51–55.

7. Girshov V. L., Tsemenko V. N., Mazurov S. A. Issledovanie vliyaniya defektov struktury na prochnost' poroshkovykh bystrorezhushchikh stalei [Investigation of the influence of structural defects on the strength of powder high-speed steels]. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta = Scientific and Technical Bulletin of the St. Petersburg State Polytechnic University*, 2011, no. 3 (130), pp. 175–180.

8. Antsiferov V. N., Grevnov L. M., Torsunov M. F., Boyarshinov V. A. Struktura fullerensoderzhashchikh deformirovannykh poroshkovykh stalei [Structure of fullerene-containing deformed powder steels]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2012, no. 3, pp. 7a–11.

9. Narva V. K., Marants A. V., Sentyurina Zh. A. Izuchenie protsessa lazernoj naplavki poroshkovykh smesei "stal' – karbid titana" na stal'nyu podlozhku [Study of the process of laser surfacing of powder mixtures "steel-titanium carbide" on a steel substrate]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2012, no. 4, pp. 25–31.

10. Dyachkova L. N., Kerzhentseva L. F. Aktivirovanie protsessa spekaniya poroshkovykh uglerodistykh stalei [Activation of the sintering process of powdered carbon steels]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2012, no. 4, pp. 32–37.

11. Antsiferov V. N., Bulanov V. Ya., Gurevich Yu. G., Ivashko A. G., Tsyganova M. S. Izuchenie raspada pereokhlazhdennoho austenita poroshkovykh stalei novym tsifrovym magnetometrom [Studying the decay of supercooled austenite of powder steels with a new digital magnetometer]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallology and Heat Treatment of Metals*, 2005, no. 4 (598), pp. 24–29.

12. Bogodukhov S. I. Uprochnenie poroshkovykh stalei s ispol'zovaniem skorostnogo nagreva [Hardening of powder steels using high-speed heating]. *Mashinostroitel' = Mechanical engineer*, 1999, no. 10, pp. 38–40.

13. Kornopoltsev V. N. Intensifikatsiya protsessov borirovaniya uglerodistykh stalei poroshkovymi smesyami [Intensification of boration processes of carbon steels with powder mixtures]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya = Fundamental Problems of Modern Materials Science*, 2013, vol. 10, no. 2, pp. 266–271.

14. Dorofeev Yu. G., Mikhailenko S. S., Babets A. V., Sychev A. G., Ustimenko V. I. Vliyanie khimiko-termicheskoi obrabotki na strukturu i svoistva nizkolegirovannykh poroshkovykh stalei [Influence of chemical and thermal treatment on the structure and properties of low-alloy powder steels]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskie nauki = Proceedings of Higher Educational Institutions. The North-Caucasian region. Technical sciences*, 2004, no. 5, pp. 37–40.

15. 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.

16. 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.

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

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

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

20. 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 dis-

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

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

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

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

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

Игнатенко Николай Михайлович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru

Nikolay M. Ignatenko, Dr. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: inmkstu@bk.ru

Сысоев Артур Алексеевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, Курск, Российская Федерация, e-mail: evoking09@rambler.ru

Artur A. Sysoev, Post-Graduate Student of the Department of Materials Technology and Transport of the Southwestern State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: evoking09@rambler.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.911 УДК 620.186.82

Особенности формирования кристаллографической текстуры в алюминиевых сплавах с высоким содержанием магния на этапе проработки литой структуры

Е. В. Арышенский¹ ✉, С. В. Коновалов¹

¹ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
Московское шоссе 34, г. Самара 443086, Российская Федерация

✉ e-mail: ar-evgenii@ya.ru

Резюме

Целью работы является изучение эволюции текстуры при проработке литой структуры алюминиевых сплавов с высоким содержанием магния в реверсивной клетке.

Методы. В ходе исследования была проведена промышленная прокатка двух литых заготовок из алюминиевых сплавов с высоким содержанием магния 5182 и 1565 ч в реверсивной клетке с целью проработки литой структуры. Кроме того, было проведено моделирование формирования литой структуры при различных параметрах Зенера. Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert - 40 MAT. Текстура была исследована методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Сока-излучении.

Результаты. Исследование показало как общие черты, характерные для двух сплавов, так и различия. Главным сходством является то, что одним из основных механизмов образования зародышей рекристаллизованных зерен в обоих сплавах являются частицы второй фазы. Однако наблюдаются и существенные различия, заключающиеся в том, что в сплаве 1565 ч механизм зародышеобразования основан на частицах второй фазы. При некоторых режимах термомеханической обработки 1565 ч образование зародышей на частицах второй фазы будет преобладающим. Кроме того, сплав 5182 полностью рекристаллизуется после завершения проработки литой структуры, в то время как в 1565 ч лишь небольшой объем металла. **Заключение.** Полученные результаты показали, что для каждого сплава существует свой подход к управлению формированием текстуры на ранних этапах термомеханической обработки алюминиевых сплавов. В случае 5182 необходимо производить проработку литой структуры при низких параметрах Зенера – Холломоны и стараться получить максимально острую текстуру куба. Проработку литой структуры 1565 ч, наоборот, необходимо проводить при высоких параметрах Зенера – Холломоны, чтобы после рекристаллизации не наблюдалось ни одной ярко выраженной текстурной компоненты.

Ключевые слова: рекристаллизация; алюминий; текстуры; рентгеноструктурный анализ.

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

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 18-79-10099-П, <https://rscf.ru/project/21-79-03041>.

Для цитирования: Арышенский Е. В., Коновалов С. А. Особенности формирования кристаллографической текстуры в алюминиевых сплавах с высоким содержанием магния на этапе проработки литой структуры // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 28–45.

Поступила в редакцию 20.07.2021

Подписана в печать 27.07.2021

Опубликована 27.09.2021

Specific Features of Crystalline Texture Formation During Magnesium Rich Aluminum Alloys As-Cast Structure Workover

Evgenii V. Aryshenskii¹ ✉, Sergey V. Konovalov¹

¹ Samara National Research University
34 Moskovskoe shosse, Samara 443086, Russian Federation

✉ e-mail: ar-evgenii@ya.ru

Abstract

The purpose of this study investigation of texture evolution during magnesium rich aluminum alloys as-cast structure workover in reversing mill.

Methodology. As part of the study two cast workpieces from magnesium rich aluminum alloys 5182 and 1565 ch were rolled in a commercial reversing mill for as-cast structure workover. As-cast structure formation was modeled at different Zener parameters. Samples microstructure was analyzed using Carl Zeiss Axiovert - 40 MAT optical microscope. Texture was investigated by reflection method, using X-ray diffraction meter DRON-7 in C α -radiation.

Results. The study identified similarities and differences specific to both alloys. The major common feature of both alloys is second-phase particles based mechanism of recrystallized grains nucleation. However, significant difference consists in second phase particles-based nucleation being specific to 1565ch. Under some thermomechanical treatment modes second-phase particles based nucleation will be prevailing mechanism in 1565ch. Besides, 5182 fully recrystallizes after as-cast structure workover completion, while in 1565 ch only small metal volume recrystallizes.

Conclusion. Such factor calls for two different approaches to texture formation management for each studied alloys. In case of 5182 alloy as-cast structure shall be worked over with low Zener-Hollomon parameters with attempt to achieve max sharp cube texture. Vice versa, 1565 ch as-cast structure workover shall be performed with high Zener-Hollomon parameters to eliminate pronounced texture components after recrystallization.

Keywords: recrystallization; aluminum; textures, X-ray analysis.

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

Funding: This work was supported by the Russian science Foundation. Project number 18-79-10099-П, <https://rscf.ru/project/21-79-03041>.

For citation: Aryshenskii E. V., Konovalov S. V. Specific Features of Crystalline Texture Formation During Magnesium Rich Aluminum Alloys As-Cast Structure Workover. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(3): 28–45. (In Russ.)

Received 20.07.2021

Accepted 27.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

Плоский алюминиевый прокат является одним из самых востребованных и распространённых видов продукции [1–3]. Одной из проблем при его производстве является кристаллографическая текстура, приводящая к анизотропии

механических свойств [4; 5]. Наиболее общим последствием анизотропии алюминиевых сплавов является фесто-нистость, выражающаяся в неравно-мерности высоты стаканчика (рис. 1) [6–8].

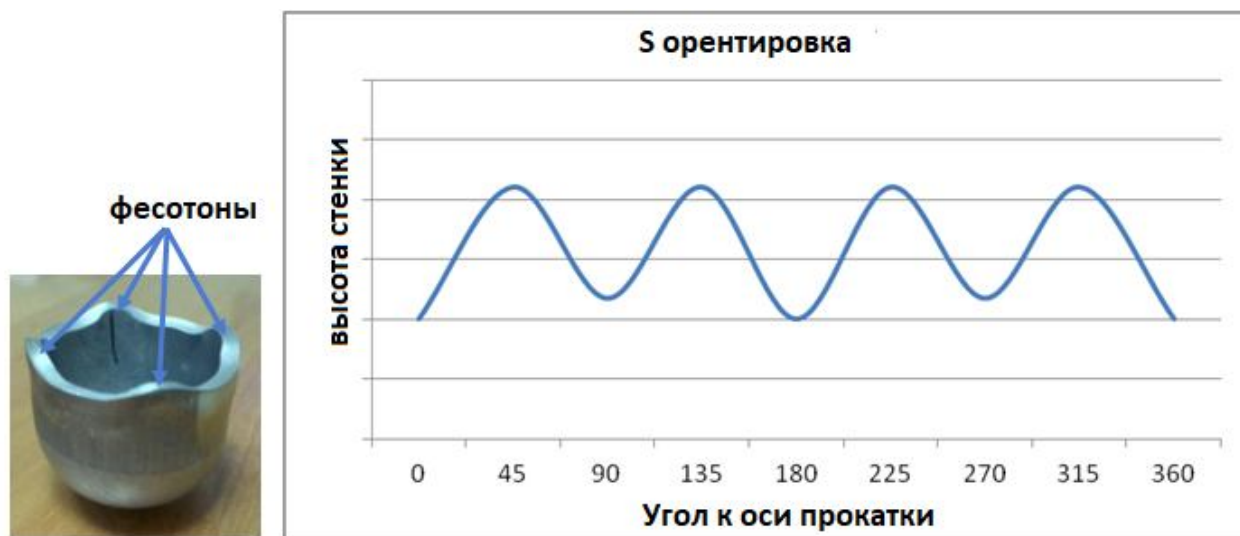


Рис. 1. Фесто́нистость при вытяжке цилиндрической заготовки из анизотропной алюминиевой ленты

Fig. 1. Earing during cylinder workpiece drawing from anisotropic aluminum sheet

В местах, где металл наиболее склонен к деформации, по высоте заготовки образуются выступы, иначе называемые фестонами. В направлениях, склонных к утолщению, образуются впадины. Анизотропия формируется при термомеханической обработке, и поэтому, регулируя её режимы, можно добиваться получения в металле заданной композиции кристаллографической текстуры. Основным способом снижения анизотропии является наложение текстуры β -фибера, дающей фестоны под углом 45°

к оси прокатки, на кубические текстуры, дающие фестоны под $0/90^\circ$. При этом приемы для получения заданной текстуры для разных групп сплавов различны. Например, сплавы 5XXX серии склонны к образованию бестекстурной составляющей на частицах второй фазы, обычно называемого в литературе PSN механизмом [9–11]. Такая склонность объясняется тем, что данная группа сплавов содержит магний, значительно снижающий размер субзерен [12], а значит, образующихся на них зародышей новой

рекристаллизованной структуры. В результате частицы второй фазы, а следовательно, и зародыши рекристаллизации, на них образующиеся, как правило, имеют больший размер и получают преимущества к росту. Поэтому основной проблемой для данных сплавов является получение после горячей прокатки острой кубической текстуры, способной скомпенсировать текстуру β -фибера, образующейся при холодной деформации [9; 13; 14].

Существуют различные способы решать данную проблему, например, с помощью увеличения скорости прокатки и сокращения времени междеформационных пауз и рекристаллизуемого в них объема. Однако в основном такие методы применяют на заключительных этапах горячей прокатки [14]. В то же время формирование текстуры начинается уже на первых стадиях процесса термомеханической обработки [13; 15] при проработке литой структуры.

Цель данной работы – изучение закономерностей эволюции текстуры на ранних этапах термомеханической обработки сплавов с высоким содержанием магния.

Материалы и методы

В ходе исследования была проведена промышленная прокатка двух литых заготовок из алюминиевых сплавов с высоким содержанием магния 5182 и 1565 ч в реверсивной клетке с целью проработки литой структуры. Химический состав обоих сплавов представлен в таблице 1, а режимы их обработки в реверсивной клетке – в таблицах 2 и 3. После завершения реверсивной прокатки металл остывал на воздухе, при этом несколько часов его температура была выше температуры рекристаллизации. Для того чтобы подтвердить этот факт, температура внешних слоев металла измерялась с помощью термопар. Для регистрации и контроля температуры холодный спай термопары подключают к поверенному измерительному цифровому прибору Testo 735 с погрешностью измерения $\pm 0,2^\circ\text{C} + 0,3\%$. После этого измеренные температуры задавались как граничные условия, и охлаждение слитка моделировалось в DEFORM (рис. 2).

Из срединных слоев металла вырезались образцы, которые отдавались на оптическую микроскопию и рентгеноструктурный анализ, кроме того, образцы вырезались из литой заготовки.

Таблица 1. Химические составы исследуемых сплавов

Table 1. Studied alloys chemical compositions

Сплав	Mg	Mn	Zr	Sc	Si	Fe	Zn	Cr	Ti	Cu
5182	4,8	0,5	–	–	0,14	0,2	0,2	–	<0,1	<0,1
1565ч	5,6	0,8	0,1	–	0,12	0,22	0,5	0,07	<0,1	<0,1

Таблица 2. 5182. Стандартная схема**Table 2.** 5182. Standard pass schedule

Номер прохода	Входная толщина, мм	Выходная толщина, мм	Линейная скорость рабочих валков	Температура деформации, °C	Скорость деформации, с ⁻¹	Усилие прокатки, Тс	Логарифм параметра Зеннера	Длительность паузы
1	470	450	57	500	0.42	1964	12.13	5.8
2	450	425	85	499	0.74	2244	12.39	14.5
3	425	395	85	499	0.86	2313	12.46	13.1
4	395	365	85	499	0.92	2249	12.50	13.8
5	365	335	85	499	1.00	2186	12.53	14.5
6	335	305	85	498	1.09	2124	12.58	15.4
7	305	275	85	498	1.19	2067	12.62	16.5
8	275	245	85	498	1.32	2015	12.68	17.8
9	245	215	85	497	1.48	1973	12.74	19.5
10	215	185	85	496	1.69	1947	12.81	21.7
11	185	155	85	495	1.96	1948	12.90	24.7
12	155	125	85	494	2.34	1999	13.00	29.0
13	125	95	85	492	2.88	2143	13.12	35.8
14	95	70	113	491	4.60	2228	13.37	40.3
15	70	50	113	490	5.57	2234	13.48	47.8
16	50	35	113	489	6.74	2360	13.62	65.6

Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert - 40 MAT. Подготовка микрошлифов включала вырезку образцов, механическое шлифование и полирование, а также электрополирование во фтороборном электролите следующего состава: борная кислота – 11 г; фтористоводородная кислота – 30 мл; вода дистиллированная – 2200 мл. Цель оптической микроскопии – определение размеров зерновой структуры и изучение дробления крупных интерметаллидов.

Текстурные измерения в виде построения полюсных фигур проводили на образцах, вырезанных из срединных плоскостей по толщине заготовки. Плоскость съемки полюсных фигур была параллельна плоскости прокатки. Текстура в виде трех неполных полюсных фигур {220}, {311}, {331} была исследована методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Сока-излучении.

Таблица 3. 1565 ч. Стандартная схема**Table 3.** 1565 ch. Standard pass schedule

Номер про-хода	Вход-ная толщи-на, мм	Выход-ная толщи-на, мм	Линейная скорость рабочих валков	Темпера-тура де-форма-ции, °C	Скорость деформации, с ⁻¹	Усилие прокат-ки, Тс	Логарифм параметра Зеннера	Длитель-ность паузы
1	400	390	57	460	0.35	2407	12.74	5.6
2	390	375	85	459	0.66	2350	13.03	13.7
3	375	355	85	459	0.79	2493	13.11	12.3
4	355	335	85	459	0.84	2432	13.13	12.7
5	335	310	85	459	0.99	2526	13.21	13.3
6	310	285	85	459	1.07	2447	13.24	14.0
7	285	255	85	459	1.28	2517	13.31	14.9
8	255	225	85	460	1.43	2436	13.35	16.1
9	225	190	85	460	1.74	2532	13.43	17.9
10	190	160	85	461	1.91	2325	13.46	20.3
11	160	130	85	460	2.26	2345	13.54	23.6
12	130	100	85	460	2.77	2457	13.63	28.5
13	100	75	85	460	3.28	2393	13.70	36.0
14	75	55	113	459	3.91	2351	13.80	46.9
15	55	40	113	455	6.15	2352	14.07	54.1
16	40	30	113	451	6.93	2233	14.19	63.2

Использовались диапазоны углов наклона α ($0...70^\circ$) и поворотов β ($0...360^\circ$) с шагом по α и β 5° . Измеряли по 1 образцу на данное состояние материала. Падение интенсивности на периферийной части полюсной фигуры вследствие эффекта дефокусировки корректировали с помощью поправочных коэффициентов, рассчитанных исходя из условий рентгенографической съемки полюсных фигур.

Функцию распределения ориентировок (ФРО) рассчитывали по измеряе-

мым полюсным фигурам, представляя в виде суперпозиции большого числа (2000) стандартных распределений с одинаковым маленьким рассеянием. По данной ФРО также рассчитывали полные полюсные фигуры и обратные полюсные фигуры для трех взаимно перпендикулярных направлений в образце: направления нормали к плоскости прокатки (НН), направления прокатки (НП) и поперечного направления (ПН).

После этого процесс проработки литой структуры рассчитывался с помо-

щью ранее разработанных моделей, позволяющих рассчитывать эволюцию кристаллографической структуры в процессе прокатки как при деформации, так и при рекристаллизации. При моделировании текстур деформации используется модифицированный тейлоровский подход с полными ограничениями [16].

Для правильного моделирования процесса формирования текстуры в ходе процессов рекристаллизации использовался подход Э. Ватнэ с разными моди-

фикациями, позволяющими более точно моделировать ориентированный рост кубической текстуры [17]. После проверки эффективности и точности расчетов моделировались различные режимы горячей прокатки с целью найти оптимальную текстурную композицию.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлены температуры охлаждения слитка на краях и в середине раската.

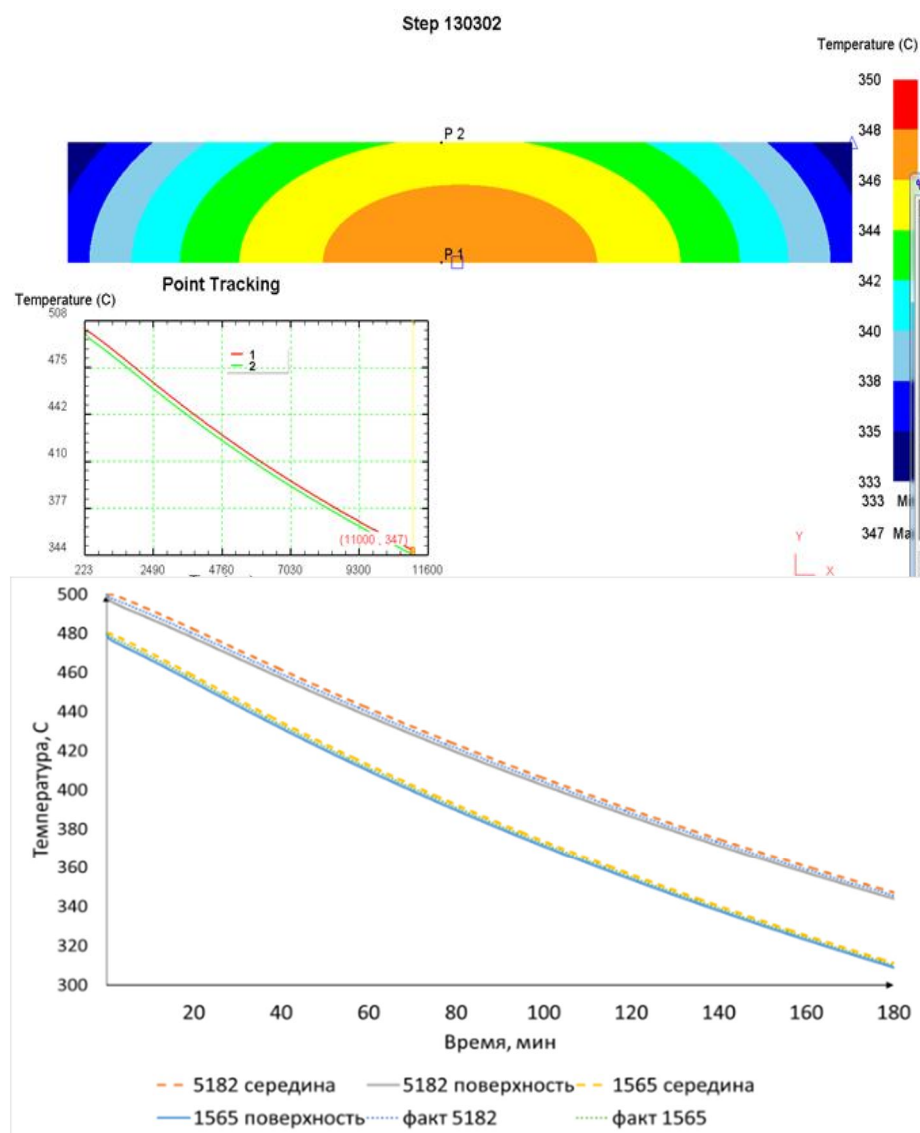


Рис. 2. Результаты измерения температуры

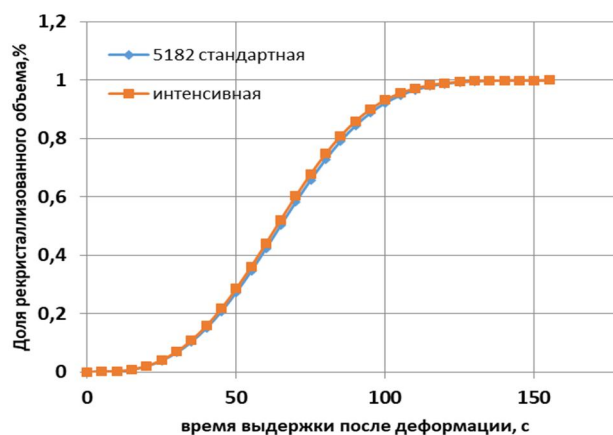
Fig. 2. Temperature measurement results

Как видно из результатов расчетов и измерения, остывание массивного слитка происходит достаточно медленно. Экспериментальные измерения и теоретические расчеты показывают, что температура не опускается ниже порога 300°C в течение 3 часов. В то же время согласно расчетам полная рекристаллизация при 480°C происходит в сплаве 5182 за 3 минуты (рис. 2, а). Таким об-

разом, для данного сплава более чем достаточно времени для полной рекристаллизации. Что касается сплава 1565 ч, то рекристаллизация при температуре 500°C занимает несколько часов (рис. 2, б). Учитывая, что температура слитка постоянно снижается, можно ожидать лишь незначительной рекристаллизации в весьма ограниченном объеме.



а)



б)

Рис. 2. Кинетика рекристаллизации сплава при остывании слитка: а – сплав 1565 ч; б – сплав 5182

Fig. 2. Alloy recrystallization kinetics during ingot cooling down: а – 1565 ch alloy; б – 5182 alloy

На рисунке 3 представлены результаты оптической микроскопии для сплавов 5182 и 1565 ч для литого состояния и после проработки литой структуры в реверсивной клетки.

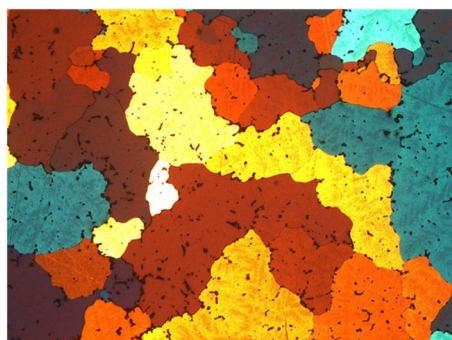
Литая структура в обоих сплавах представлена дендритными зернами с размерами 350 мкм. Как видно из результатов оптической микроскопии, в сплаве 5182 наблюдается рекристаллизованное зерно с размерами 100 мкм, таким образом, в ходе проработки оно существенно измельчается, т. к.

в литом состоянии его размер составляет

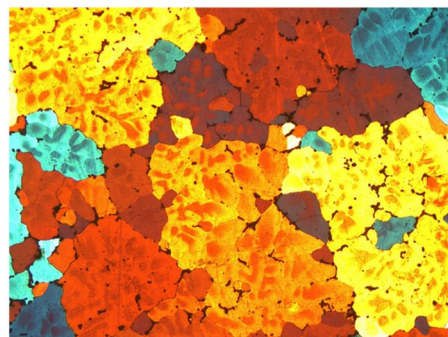
350 мкм. В сплаве 1565 ч наблюдается деформированная структура с вытянутыми зернами с небольшими вкраплениями равноосных рекристаллизованных зерен. Таким образом, на выходе из реверсивной клетки сплав 5182 полностью рекристаллизуется, в то же время в сплаве 1565 ч присутствуют лишь небольшие частичные следы рекристаллизации.

Основная причина такой картины – значительное количество мелкодисперсных частиц второй фазы, которые присутствуют в 1565 ч [15]. Таким об-

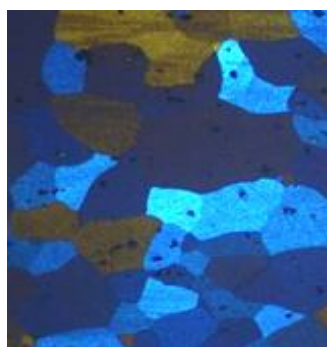
разом, данные оптической микроскопии подтверждают прогнозы, сделанные на основании расчетов кинетики рекристаллизации (см. рис. 2).



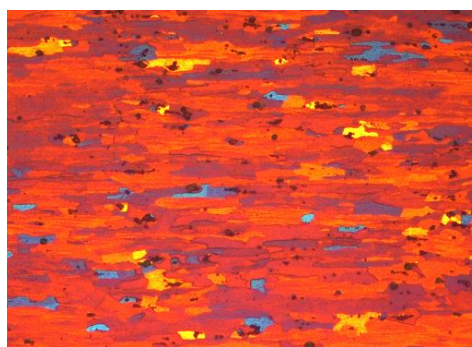
а)



б)



в)



г)

Рис. 3. Результаты оптической микроскопии: а – 5121 после литья; б – 1565 ч после литья; в – сплав 5182 после проработки структуры в реверсивной клетки; г – сплав 1565 ч после обработки структуры в реверсивной клетки

Fig. 3. Optical microscopy results: а – 5121 ascast; б – 1565ch Ascast; в – 5182 alloy after structure workover in the reversing mill; г – 1565ch alloy after structure workover in the reversing mill

На рисунке 4 представлена текстурная композиция для сплавов 5182 и 1565 ч в литом состоянии (а, б), экспериментальные данные (в, г), на рисунке 5 – данные математического моделирования.

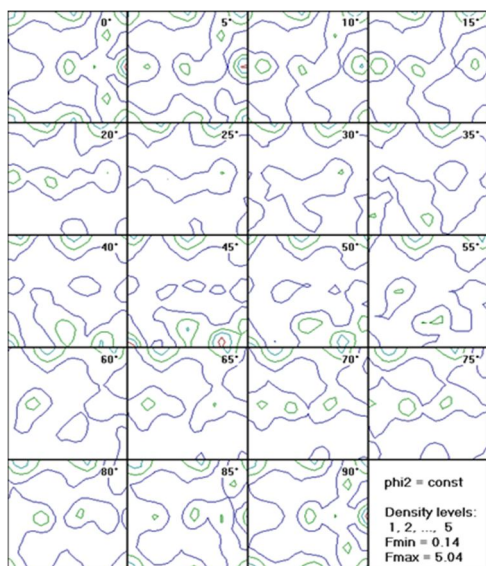
После проработки литой структуры в реверсивной клетки в сплаве 5182 наблюдается неярко выраженная текстура куба, другие компоненты отсутствуют. Расчеты показывают немного

более завышенную долю текстуры куба, чем наблюдается в реальности. Однако в целом экспериментальная и расчетная картина совпадают. В сплаве 1565 ч после проработки литой структуры наблюдается текстура β фибера, выраженная в основном компонентой латуни Bs.

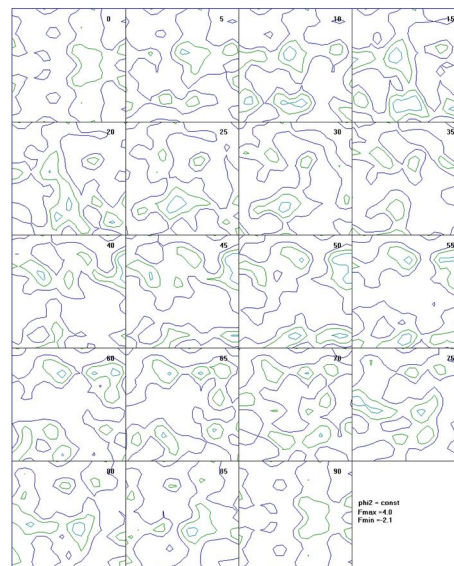
При расчете текстура латуни получается менее ярко выраженной и появляются две другие слабо выраженные

компоненты β -фибера, а именно S компонента и компонента текстуры Cu. Эта погрешность характерна для всех моделей эволюции текстур при деформации, основанных на тейлоровском методе [18]. Однако общее количество тексту-

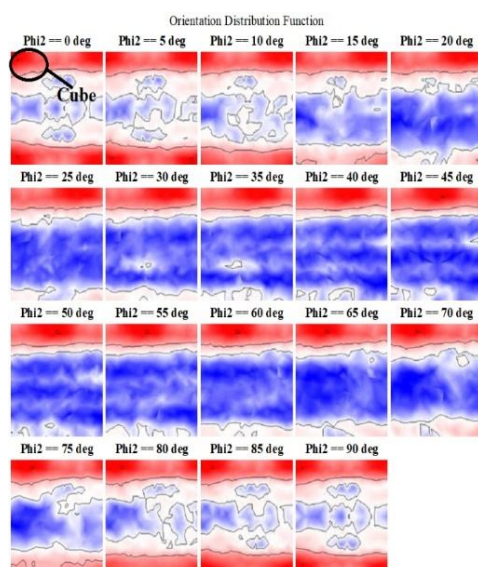
ры β фибера рассчитано правильно. Таким образом, модель, разработанная в [16; 17], в целом достаточно точно показывает картину распределения текстурных компонент и может использоваться для дальнейших расчетов.



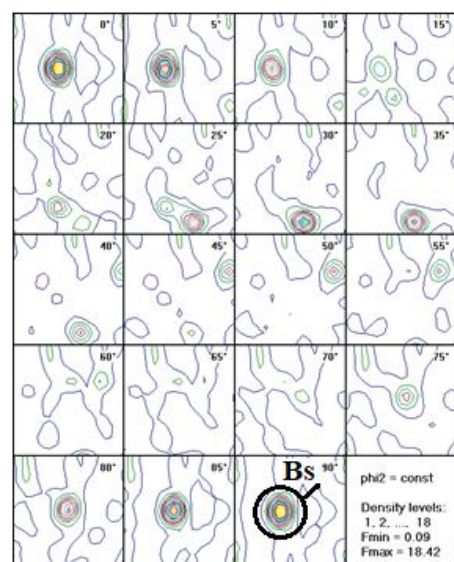
а)



б)



в)



г)

Рис. 4. Текстура композиция для сплавов 5182 и 1565 ч: а, б – в литом состоянии; в, г – экспериментальные данные

Fig. 4. 5182 and 1565ch alloys texture composition: а, б – as-cast condition; в, г – experimental data

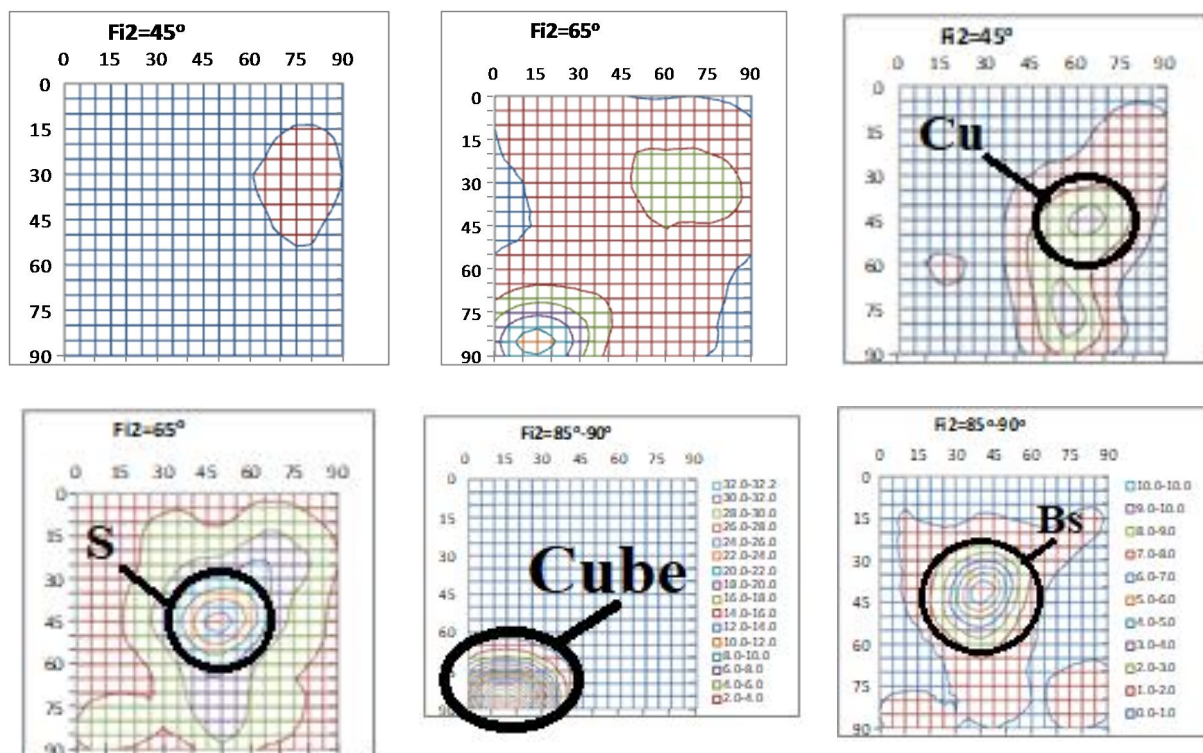


Рис. 5. Данные математического моделирования для сплавов 5182 и 1565 ч

Fig. 5. Mathematical modelling data 5182 and 1565ch alloys texture composition

На рисунке 6 показан расчет эволюции текстуры при проработке струк-

туры в реверсивной клетки при разных параметрах Зинера – Холломона.

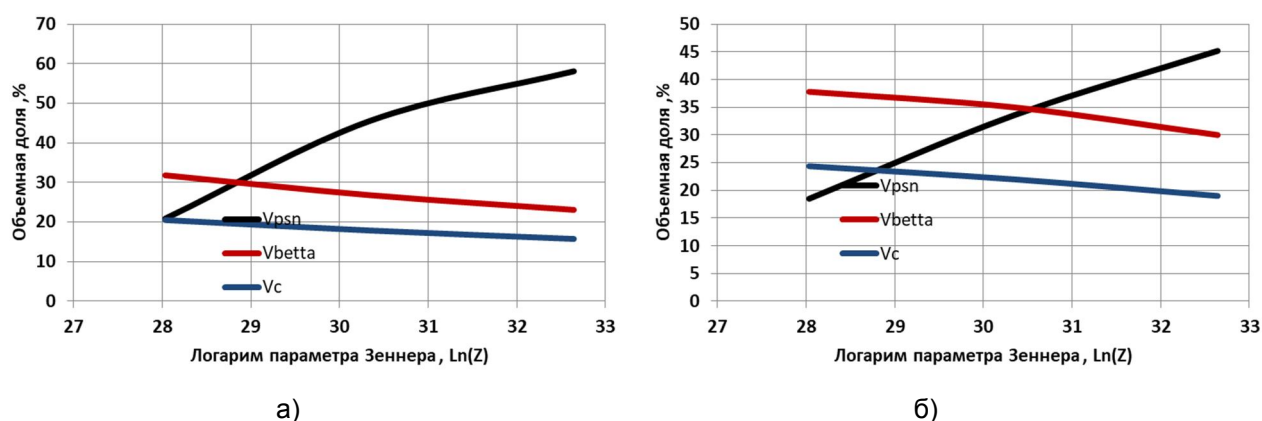


Рис. 6. Расчетная зависимость долей текстур рекристаллизованного материала от параметра Зинера – Холломона с учетом измельчения интерметаллидов: а – сплав 1565; б – сплав 5182

Fig. 6. Estimated dependence of recrystallized material texture fractions on Zener-Hollomon parameter, accounting for intermetallic compounds refinement: а – 1565 alloy; б – 5182 alloy

Отметим, что при низких параметрах Зинера – Холломо́на субзерно в высокомагние́вых сплавах равно по размерам субзерну в низколегированных алюминиевых сплавах. Таким образом, при низких параметрах Зинера – Холломо́на при проработке литой структуры размеры зародышей, образующихся из субзерен, и частиц второй фазы сравнимы по своим размерам. Поэтому при низких параметрах Зинера – Холломо́на доля рекристаллизующегося на PSN объема сравнима с долей кубических текстур и текстур β -фи́бера. По мере увеличения данного показателя происходит снижение размеров субзерна и увеличение доли структуры, рекристаллизующийся по схеме PSN, с одновременным снижением долей текстур куба и β -фи́бера. В то же время необходимо отметить, что сплав 1565 ч намного более склонен к рекристаллизации по схеме PSN, чем 5182. Это связано с тем, что в 1565 ч интерметаллиды представлены в гораздо большем количестве, а их размеры превышают размеры тех, что наблюдаются в сплаве 5182 [15].

Необходимо отметить, что несмотря на то, что существуют общие закономерности формирования текстуры, на данном этапе термомеханической обработки для каждого сплава необходима своя стратегия получения оптимальной текстурной композиции. Это связано, прежде всего, со способностями обоих сплавов к рекристаллизации. Сплав

5182 может рекристаллизироваться уже после деформации 15%, если обработка происходила при высоких параметрах Зинера – Холломо́на [19]. После деформации 60...80% данный сплав рекристаллизуется при любых параметрах Зинера – Холломо́на [19], поэтому наиболее оптимальной стратегией формирования текстуры на ранних этапах термомеханической обработки в данном сплаве является прокатка при низких параметрах Зинера – Холломо́на и получение наибольшего количества текстур куба. На последующих этапах горячей прокатки из-за рекристаллизации в междеформационных паузах количество данной текстурной компоненты будет лишь прибавляться. В итоге такая стратегия позволит сформировать достаточно острую текстуру куба, которая сможет скомпенсировать образующуюся в результате холодной деформации текстуру β -фи́бера.

Сплав 1565 ч очень трудно рекристаллизовать на данном этапе термомеханической обработки, и для этого нужны высокие параметры Зинера – Холломо́на [20]. В то же время для управления эволюцией текстуры в алюминиевых сплавах необходимо, чтобы в них протекал процесс рекристаллизации. Поэтому единственным выходом является прокатка данных сплавов в реверсивной клети с высоким параметром Зинера – Холломо́на. После такой прокатки будет превалировать

бестекстурная составляющая. Однако в данном сплаве это имеет положительный эффект, т. к. будет снижать долю текстуры β -фибера на конечном этапе горячей прокатки.

Необходимо отметить, что чем меньше доля текстуры β -фибера, тем хуже задействуется процесс ориентированного роста, снижая тем самым долю кубических текстур. На заключительных этапах горячей прокатки данного сплава параметр Зинера – Холломона очень высок, а субзерно будет иметь очень малый размер. Из-за этого при рекристаллизации PSN будет успешно конкурировать с кубической текстурой, в некоторых случаях полностью подавляя ее [21]. Это подавление будет тем эффективнее, чем меньше будет доля текстуры β -фибера. Таким образом, на заключительных этапах горячей прокатки можно добиться полного отсутствия каких бы то ни было выраженных текстур. Данный сплав после завершения холодной прокатки требует завершения рекристаллизационного отжига, при котором также возможно получение структуры с отсутствующими в ней выраженными текстурными компонентами.

Выводы

1. При проработке плитой структуры в реверсивной клети в двух исследуемых сплавах имеются сходства и различия. Рекристаллизация как в 5182, так и в 1565 ч происходит в основном по

механизму PSN. Однако 1565 ч намного более склонен к этому механизму образования зародышей, т. к. содержит большее количество интерметаллидных частиц, имеющих более крупные размеры. Самым главным отличием между двумя сплавами является то, что сплав 1565 ч, в отличие от 5182, практически не рекристаллизуется на данном этапе термомеханической обработки. В результате два сплава имеют принципиально разные текстурные композиции. В 1565 ч наблюдается острая текстура β -фибера, а в сплаве 5182 – слабая кубическая текстура.

2. Описанные выше отличия диктуют две разные стратегии получения заданной текстуры в данных сплавах. В случае сплава 5182 рекомендуется проводить прокатку при низких параметрах Зинера – Холломона с целью получения максимально острой кубической текстуры, которая будет развиваться на следующих этапах горячей прокатки. Проработку литой структуры в сплаве 1565 ч необходимо вести при максимальных параметрах Зинера – Холломона, способных обеспечить протекание процесса рекристаллизации. В этом случае после завершения процесса прокатки можно получить структуру, в которой отсутствуют ярко выраженные текстурные компоненты. Это позволит получить похожую картину на следующих этапах и в итоге добиться существенного снижения анизотропии.

Список литературы

1. Влияние модифицирования расплава лигатурами на основе алюминия с добавками редкоземельных и щелочноземельных металлов на структуру и свойства доэвтектических силуминов / К. В. Никитин, В. И. Никитин, И. Ю. Тимошкин, В. Б. Деев // *Металлург.* 2021. № 6. С. 81–86.
2. Влияние церия на фазовый состав и характер кристаллизации литейных алюминиевых сплавов системы AL-MG-SI / В. Б. Деев, Е. С. Прусов, П. К. Шуркин, Э. Х. Ри, С. В. Сметанюк // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27, № 3. С. 37–45.
3. Ибрагимов В. Э., Бажин В. Ю. Термодинамическое моделирование реакции рафинирования и модифицирования расплава системы Al-Mg-Si карбонатом марганца // *Естественные и технические науки.* 2020. № 6 (144). С. 163–167.
4. Hirsch J. Thermomechanical control in aluminium sheet production // *Materials Science Forum. Trans. Tech. Publications Ltd., 2003. Vol. 426. P. 185–194.*
5. Engler O. Modeling of texture and texture-related properties during the thermo-mechanical processing of aluminum sheets // *Materials Science Forum. Trans. Tech. Publications Ltd. Zurich-Uetikon, Switzerland, 2003. Vol. 426. P. 3655–3660.*
6. Engler O., Kalz S. Simulation of earing profiles from texture data by means of a visco-plastic self-consistent polycrystal plasticity approach // *Materials Science and Engineering: A.* 2004. Vol. 373, No. 1-2. P. 350–362.
7. Hutchinson W. B., Oscarsson A., Karlsson A. Control of microstructure and earing behaviour in aluminium alloy AA 3004 hot bands // *Materials science and technology.* 1989. Vol. 5, No. 11. P. 1118–1127.
8. Engler O. Control of texture and earing in aluminium alloy AA 3105 sheet for packaging applications // *Materials Science and Engineering: A.* 2012. Vol. 538. P. 69–80.
9. Modeling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5 XXX aluminum alloys. Part II. Textural evolution / M. A. Wells, I. V. Samarasekera, J. K. Brimacombe, E. B. Hawbolt, D. J. Lloyd // *Metallurgical and Materials Transactions B.* 1998. Vol. 29, No. 3. P. 621–633.
10. Modeling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5XXX aluminum alloys. Part III. Overall model development and validation / M. A. Wells, I. V. Samarasekera, J. K. Brimacombe, E. B. Hawbolt, D. J. Lloyd // *Metallurgical and Materials Transactions B.* 1998. Vol. 29, No. 3. P. 709–719.

11. Vatne H. E., Wells M. A. Modelling of the recrystallization behaviour of AA5XXX aluminum alloys after hot deformation // Canadian metallurgical quarterly. 2003. Vol. 42, No. 1. P. 79–88.
12. Zaidi M. A., Sheppard T. Development of microstructure throughout roll gap during rolling of aluminium alloys // Metal Science. 1982. Vol. 16, No. 5. P. 229–238.
13. Hirsch J., Karhausen K., Kopp R. Microstructure simulation during hot rolling of Al-Mg alloys // Proc. 4th Int. Conf. on Aluminium Alloys (ICAA4)/ Atlanta. GA, 1994.
14. Evolution of texture and microstructure in the production of sheets and ribbons from aluminum alloy 5182 in modern rolling facilities / E. V. Aryshenskii, V. Y. Aryshenskii, A. F. Grechnikova, E. D. Beglov // Metal Science and Heat Treatment. 2014. Vol. 56, No. 7. P. 347–352.
15. Specific features of microstructural evolution during hot rolling of the as-cast magnesium-rich aluminum alloys with added transition metal elements / E. V. Aryshenskii, J. Hirsch, S. V. Konovalov, U. Prah / Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. Vol. 50, No. 12. P. 5782–5799. <http://doi.org/10.1007/s11661-019-05480-x>.
16. Development of the new fast approach for calculation of texture evolution during hot deformation of aluminum alloys / E. Aryshenskii, E. Beglov, J. Hirsch, V. Aryshenskii, S. Konovalov // Procedia Manufacturing. 2019. Vol. 37. P. 492–499. <http://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.079>.
17. Aryshenskii E., Kawalla R., Hirsch J. Development of new fast algorithms for calculation of texture evolution during hot continuous rolling of Al-Fe alloys // Steel Research International. 2017. Vol. 88, No. 10. P. 1700053. <http://doi.org/10.1002/srin.201700053>.
18. Deformation texture prediction: from the Taylor model to the advanced Lamel model / P. van Houtte, S. Li, M. Seefeldt, L. Delannay // International Journal of Plasticity. 2005. Vol. 21, No. 3. P. 589–624. <http://doi.org/10.1016/j.ijplas.2004.04.011>.
19. Study of recrystallization kinetics in AA5182 aluminium alloy after deformation of the as-cast structure / V. Yashin, E. Aryshenskii, J. Hirsch, S. Konovalov, I. Latushkin // Materials Research Express. 2019. Vol. 6, is. 6. P. 066552. <http://doi.org/10.1088/2053-1591/ab085f>.
20. Study of the recrystallization behaviour of the aluminium 1565ch alloy during hot rolling of the as cast structures / E. Aryshenskii, J. Hirsch, V. Yashin, S. Konovalov, E. Chitnaeva // Materials Research Express. 2019. Vol. 6, No. 7. P. 076524. <http://doi.org/10.10088/2053-1591/ab13b6>.

21. Investigation of subgrain and fine intermetallic particles size impact on grain boundary mobility in aluminum alloys with transitional metal addition / E. V. Aryshenskii, V. Y. Aryshenskii, E. D. Beglov, E. S. Chitnaeva, S. V. Konovalov // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 19, No. 1. P. 2183–2188. <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.370>.

References

1. Nikitin K. V., Nikitin V. I., Timoshkin I. Yu., Deyev V. B. Vliianie modifitsirovaniya rasplava ligaturami na osnove aliuminiya s dobavkami redkozemelnykh i shchelochnozemelnykh metallov na strukturu i svoistva doevtekticheskikh siluminov [Effect of molten metal modification using aluminum based addition alloy with rare earth and alkaline-earth metals on hypereutectic silumin structure and properties]. *Metallurg = Metallurgist*, 2021, vol. 6, pp. 81–86.

2. Deyev V. B., Prusov E. S., Shurkin P. K., Ri E. Kh., Smetanyuk S. V. Vliyanie tseriya na fazovyi sostav i kharakter kristallizatsii liteinykh aliuminievykh splavov sistemy Al-Mg-Si [Cerium influence on AL-MG-SI system cast alloys phase composition and crystallization behaviour]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Zvetnaya metallurgiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Nonferrous Metallurgy*, 2021, vol. 27, no. 3, pp. 37–45.

3. Ibragimov V. E., Bazhin V. Yu. Termodinamicheskoe modelirovanie reaktsii rafinirovaniya i modifitsirovaniya rasplava sistemy Al-Mg-Si karbonatom margantsa [Thermodynamic modeling of refining reaction and Al-Mg-Si system molten metal modification using manganese carbonate]. *Estestvennye i technicheskie nauki = Natural and Technical Sciences*, 2020, vol. 6 (144), pp. 163–167.

4. Hirsch J. Thermomechanical control in aluminium sheet production. *Materials Science Forum*. Trans. Tech. Publications Ltd., 2003, vol. 426, pp. 185–194.

5. Engler O. Modeling of texture and texture-related properties during the thermomechanical processing of aluminum sheets. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd., 2003, vol. 426, pp. 3655–3660.

6. Engler O., Kalz S. Simulation of earing profiles from texture data by means of a visco-plastic self-consistent polycrystal plasticity approach. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 373, no. 1–2, pp. 350–362.

7. Hutchinson W. B., Oscarsson A., Karlsson A. Control of microstructure and earing behaviour in aluminium alloy AA 3004 hot bands. *Materials Science and Technology*, 1989, vol. 5, no. 11, pp. 1118–1127.

8. Engler O. Control of texture and earing in aluminium alloy AA 3105 sheet for packaging applications. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, vol. 538, pp. 69–80.

9. Wells M. A., Samarasekera I. V., Brimacombe J. K., Hawbolt E. B., Lloyd D. J. Modeling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5 XXX aluminum alloys. Part II. Textural evolution. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998, vol. 29, no. 3, pp. 621–633.
10. Wells M. A., Samarasekera I. V., Brimacombe J. K., Hawbolt E. B., Lloyd D. J. Modeling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5XXX aluminum alloys: Part III. Overall model development and validation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998, vol. 29, no. 3, pp. 709–719.
11. Vatne H. E., Wells M. A. Modelling of the recrystallization behaviour of AA5XXX aluminum alloys after hot deformation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2003, vol. 42, no. 1, pp. 79–88.
12. Zaidi M. A., Sheppard T. Development of microstructure throughout roll gap during rolling of aluminium alloys. *Metal Science*, 1982, vol. 16, no. 5, pp. 229–238.
13. Hirsch J., Karhausen K., Kopp R. Microstructure simulation during hot rolling of Al-Mg alloys. Proc. 4th Int. Conf. on Aluminium Alloys (ICAA4). Atlanta GA, 1994.
14. Aryshenskii E. V., Aryshenskii V. Y., Grechnikova A. F., Beglov E. D. Evolution of texture and microstructure in the production of sheets and ribbons from aluminum alloy 5182 in modern rolling facilities. *Metal Science and Heat Treatment*, 2014, vol. 56, no. 7, pp. 347–352.
15. Aryshenskii E. V., Hirsch J., Konovalov S. V., Prah U. Specific features of microstructural evolution during hot rolling of the as-cast magnesium-rich aluminum alloys with added transition metal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, vol. 50, no. 12, pp. 5782–5799. <http://doi.org/10.1007/s11661-019-05480-x>.
16. Aryshenskii E., E. Beglov, E. Hirsch, J., Aryshenskii V., Konovalov S. Development of the new fast approach for calculation of texture evolution during hot deformation of aluminum alloys. *Procedia Manufacturing*, 2019, vol. 37, pp. 492–499. <http://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.079>.
17. Aryshenskii E., Kawalla R., Hirsch J. Development of new fast algorithms for calculation of texture evolution during hot continuous rolling of Al-Fe alloys. *Steel Research International*, 2017, vol. 88, no. 10, pp. 1700053. <http://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.079>. <http://doi.org/10.1002/srin.201700053>.
18. van Houtte P., Li S., Seefeldt M., Delannay L. Deformation texture prediction: from the Taylor model to the advanced Lamel model. *International Journal of Plasticity*, 2005, vol. 21, no. 3, pp. 589–624. <http://doi.org/10.1016/j.ijplas.2004.04.011>.
19. Yashin V., Aryshenskii E., Hirsch J., S. Konovalov, I. Latushkin. Study of recrystallization kinetics in AA5182 aluminium alloy after deformation of the as-cast structure. *Mate-*

Materials Research Express, 2019, vol. 6, is. 6, pp. 066552. <http://doi.org/10.1088/2053-1591/ab085f>.

20. Aryshenskii E., Hirsch J., Yashin V., Konovalov S., Chitnaeva E. Study of the recrystallization behaviour of the aluminium 1565ch alloy during hot rolling of the as cast structures. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no. 7, pp. 076524. <http://doi.org/10.10088/2053-1591/ab13b6>.

21. Aryshenskii E. V., Aryshenskii V. Y., Beglov E. D., Chitnaeva E. S., Konovalov S. V. Investigation of subgrain and fine intermetallic particles size impact on grain boundary mobility in aluminum alloys with transitional metal addition. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 19, pp. 2183–2188. <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.370>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Арышенский Евгений Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, г. Самара, Российская Федерация, e-mail: ar-evgenii@ya.ru, ORCID: 0000-0003-3875-7749, Researcher ID: AAQ-6059-2021

Evgenii V. Aryshenskii, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department Process Metallurgy and Aviation Material Science Department Assistant Professor, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: ar-evgenii@ya.ru, ORCID: 0000-0003-3875-7749, Researcher ID: AAQ-6059-2021

Коновалов Сергей Валерьевич, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, г. Самара, Российская Федерация, e-mail: ksv@ssau.ru, ORCID: 0000-0003-4809-8660, Researcher ID: G-3789-2013

Sergey V. Konovalov, Dr. of Sci. (Engineering), Head of the Process Department Metallurgy and Aviation Material Science Department Professor, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: ksv@ssau.ru, ORCID: 0000-0003-4809-8660, Researcher ID: G-3789-2013

УДК 621.762.01 : 005.6

Анализ факторов эффективности производства порошковых материалов

О. А. Воейко¹, В. В. Крутикова¹ ✉, Н. А. Трандина²

¹ Технологический университет имени дважды Героя Советского Союза, летчика-космонавта А. А. Леонова ул. Гагарина 42, г. Королев 141074, Московская область, Российская Федерация

² АО «Композит», ул. Пионерская, 4, г. Королев 141070, Московская область, Российская Федерация

✉ e-mail: vasilina-1996@mail.ru

Резюме

Цель. Определение факторов, оказывающих наибольшее влияние на технологическую цепочку процесса получения порошковых материалов (металлических гранул).

Методы. Исследование основано на экспериментальном подходе и статистическом анализе уравнения регрессии, построенном в результате планирования многофакторного эксперимента типа 2^3 , который используется для поиска оптимальных условий, построения интерполяционных формул, выбора существенных факторов, оценки и уточнения констант теоретических моделей, выбора наиболее приемлемых из некоторого множества гипотез о механизме явлений и т.д., а также на результатах эксперимента посредством метода априорного ранжирования факторов с использованием коэффициента конкордации и кодирования натуральных переменных.

Результаты. Оценка и анализ итогов проведенного эксперимента позволили установить, что важнейшими факторами, оказывающими влияние на эффективность процесса производства порошковых материалов являются: фактор x_5 – скорость вращения заготовки; фактор x_1 – время рассева и магнитной сепарации; фактор x_6 – мощность плазматрона.

Заключение. Выполнены экспериментальные исследования по варьированию параметров основных факторов, влияющих на повышение производительности технологического процесса, выход годного материала и качество металлических гранул. Совершенствование управления параметрами этих факторов (оптимизация режимов распыления и совершенствование процесса классификации) позволит получить максимальный выход годного материала, повысит качество готовой продукции (металлических порошков), получить экономический эффект и улучшить технико-экономические показатели производственной цепочки металлургии гранул. Полученные данные можно использовать для дальнейшего исследования, в котором предполагается предложить и реализовать различные способы совершенствования исследуемых факторов, что позволит оптимизировать технологический процесс производства гранул.

Ключевые слова: порошковая металлургия; высокотехнологичное производство; производственный цикл; эффективность производственной цепочки.

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

© Воейко О. А., Крутикова В. В., Трандина Н. А., 2021

Для цитирования: Воейко О. А., Крутикова В. В., Трандина Н. А. Анализ факторов эффективности производства порошковых материалов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 3. С. 46–58.

Поступила в редакцию 29.06.2021

Подписана в печать 16.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Analysis of Efficiency Factors for Powder Materials Production

Olga A. Voeiko¹, Vasilina V. Krutikova¹ ✉, Natalya A. Trandina²

¹ Technological University named after twice Hero of the Soviet Union, pilot-cosmonaut A.A. Leonov
42 Gagarina st., Korolev 141074, Moscow region, Russian Federation

² JSC "Composite"
4 Pionerskaya st., Korolev 141070, Moscow region, Russian Federation

✉ e-mail: vasilina-1996@mail.ru

Abstract

Purpose. Determination of the factors that have the greatest impact on the technological chain of the process of obtaining powder materials (metal granules).

Methods. The study is based on an experimental approach and statistical analysis of the regression equation, built as a result of planning a multifactorial experiment of type 2³, which is used to find optimal conditions, build interpolation formulas, select essential factors, evaluate and refine the constants of theoretical models, select the most acceptable from a set of hypotheses about the mechanism of phenomena, etc. And also on the results of the experiment using the method of a priori ranking of factors using the coefficient of concordance and coding of natural variables.

Results. Evaluation and analysis of the results of the experiment made it possible to establish that the most important factors influencing the efficiency of the production of powder materials are factor x_5 – rotation speed of the workpiece; factor x_1 – time of sieving and magnetic separation; factor x_6 – Power of the plasmatron.

Conclusion. Experimental studies were carried out to vary the parameters of the main factors affecting the increase in the productivity of the technological process, the yield of suitable material and the quality of metal granules. Improving the control of the parameters of these factors (optimizing the spraying modes and improving the classification process) will allow obtaining the maximum yield of suitable material, increasing the quality of finished products (metal powders), obtaining an economic effect and improving the technical and economic indicators of the production chain of granules metallurgy. The data obtained can be used for further research, in which it is supposed to propose and implement various ways to improve the factors under study, which will optimize the technological process of pellet production.

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

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

For citation: O. A. Voeiko, V. V. Krutikova, Trandina N. A. Analysis of Efficiency Factors for Powder Materials Production. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(3): 46–58. (In Russ.)

Received 29.06.2021

Accepted 16.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

Ведущим материаловедческим предприятием Госкорпорации «Роскосмос» является АО «Композит». Одним из направлений деятельности предприятия является производство порошковых металлических материалов, применяемых для изготовления отечественных изделий авиатехники, ракетной и другой наукоемкой техники.

Порошковая металлургия (металлургия гранул) – активно развивающаяся научно-техническая отрасль, в которой применяются разнообразные методы производства порошков на основе металлов и их сплавов, готовых продуктов и полуфабрикатов из них [1].

Порошковая металлургия применяется, когда нет возможности создать необходимые детали или материалы с использованием традиционных методов обработки металлов или метод производства металлического порошка является экономически целесообразным в отличие от остальных методов [2]. Изделия, полученные методами порошковой металлургии, в силу своих структурных особенностей характеризуются термостойкостью, гораздо лучше относятся к колебаниям температуры, напряжениям [3].

Интенсивность развития производственных процессов на основе порошковой металлургии неминуемо связана с характерными трудностями. Решение проблем возможно при оптимизации

процесса производства путем совершенствования технико-экономических факторов, оказывающих влияние на эффективность производственной цепочки [4].

Качество продукции – это характеристика, объединяющая в себе все её свойства, которые определяют способность удовлетворять потребности [5]. Применение методов математической статистики – эффективный путь в повышении качества выпускаемой продукции [6].

Материалы и методы

Определение факторов, влияющих на эффективность технологической цепочки «металлургия гранул», проводилось путем планирования и проведения полного факторного эксперимента типа 2^3 . Эксперименты, как правило, являются многофакторными и связаны с оптимизацией качества сырья и материалов, отысканием оптимальных условий проведения технологических процессов, разработкой наиболее рациональных конструкций оборудования и т. д. [7]

В процессе данного исследования были определены факторы, оказывающие воздействие на эффективность процесса изготовления порошковых материалов (табл. 1).

В качестве исходных данных эксперимента был использован выход годного материала 43...56 кг (табл. 2).

Таблица 1. Перечень факторов, оказывающих воздействие на эффективность процесса изготовления гранул**Table 1.** List of factors affecting the efficiency of the pellet manufacturing process

Факторы	Наименование фактора	Область определения фактора
X ₁	Время рассева и магнитной сепарации, мин	1600...1700
X ₂	Скорость вращения заготовки, об/мин	10000...28000
X ₃	Сила тока, А	1000...1300
X ₄	Диаметр прутка, мм	55...58
X ₅	Время распыления электрода, мин	1000...1050
X ₆	Мощность плазматрона, кВт/см ²	45...60
X ₇	Время электростатической сепарации, мин	960...1100
X ₈	Длина прутка, мм	600...670

Как видно из таблицы 1, в качестве основных факторов, оказывающих влияние на эффективность производства порошковых материалов, были выбраны 8 факторов, определяющих процесс производства гранул: получение порошков методом распыления быстро-вращающегося электрода; обработка полученных материалов на установке рассева и магнитной сепарации для

классификации порошка на необходимые фракции; удаление из полученного материала керамических включений методом электростатической сепарации.

В ходе исследования были проведены испытания. Каждое испытание проводилось 3 раза для исключения систематических ошибок. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Данные эксперимента**Table 2.** Experimental data

Номер опыта	Результаты (y _i)		
	Y ₁	Y ₂	Y ₃
1	53,07	54,91	55,76
2	50,17	52,66	51,13
3	49,61	50,97	50,51
4	51,2	53,2	52,84
5	53,31	52,48	51,05
6	44,42	44,66	43,34
7	55,99	53,02	53,9
8	50,32	48,74	50,1

Данные эксперимента показывают, что максимальное значение выхода годного материала было получено в

опыте № 7 испытание 1, а минимальное значение – в опыте № 6 испытание 3.

Далее проводилось кодирование факторов, необходимое для построения

стандартной матрицы планирования эксперимента.

Результаты проведенного факторного кодирования представлены в таблице 3.

Таблица 3. Уровни варьирования

Table 3. Levels of variation

Фактор	Уровень			Интервал варьирования	Зависимые переменные
	макс. значение	сред. значение	мин. значение		
z_1	1700	1650	1600	50	$x_1 = \frac{z_1 - 1650}{50}$
z_2	28000	19000	10000	9000	$x_2 = \frac{z_2 - 19000}{9000}$
z_3	1300	1150	1000	150	$x_3 = \frac{z_3 - 1150}{150}$
z_4	58	56,5	55	1,5	$x_4 = \frac{z_4 - 56,5}{1,5}$
z_5	1050	1025	1000	25	$x_5 = \frac{z_5 - 1025}{25}$
z_6	60	52,5	45	7,5	$x_6 = \frac{z_6 - 52,5}{7,5}$
z_7	1100	1030	960	70	$x_7 = \frac{z_7 - 1030}{70}$
z_8	670	635	600	35	$x_8 = \frac{z_8 - 635}{35}$

Каждый фактор исследования был закодирован через величины среднего уровня варьирования и его интервала варьирования.

Для ранжирования факторов использовался метод априорного ранжи-

рования факторов [8]. Данный метод показывает распределение факторов по степени вносимого ими вклада в исследуемый параметр [9].

Данные результата опроса специалистов отражены в таблице 4.

Таблица 4. Априорное ранжирование факторов

Table 4. Apriori ranking of factors

Исследователи	Ранг							
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
1	3	5	4	7	2	1	6	8
2	3	8	6	5	2	1	4	7
3	6	5	4	7	1	3	2	8
4	1	8	7	5	2	6	3	4
Сумма рангов ($\sum_I^m a_{ij}$)	13	26	21	24	7	11	15	27
Отклонение суммы рангов Δ_i от средней суммы рангов	-5	8	3	6	-7	-11	-3	9
Квадраты отклонений Δ_i^2	25	64	9	36	121	49	9	81

Коэффициент согласованности мнений специалистов:

$$1) \omega = 0,586309;$$

$$2) \chi_p^2 = 16,4.$$

Так как табличное значение χ_t^2 меньше расчетного значения χ_p^2 , то мнения опрошенных исследователей считаются согласованными. Специалисты при заполнении анкеты с данными

могут вносить в нее дополнительные факторы и менять интервал варьирования имеющихся факторов [10].

Диаграмма рангов представлена на рисунке 1.

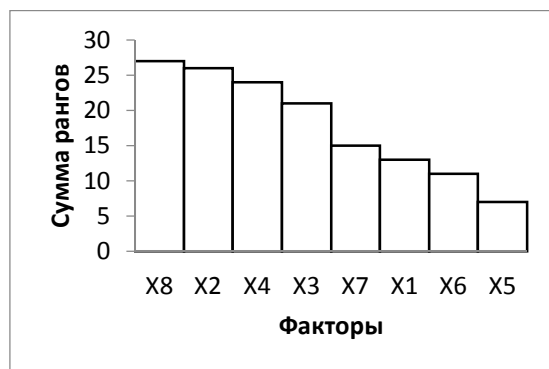


Рис. 1. Ранжирование факторов

Fig. 1. Ranking of factors

Из суммы рангов (см. табл. 4) следует, что на исследуемый параметр, значительно больше других, по мнению специалистов, влияют следующие факторы:

X_1 – время рассева и магнитной сепарации, с;

X_5 – время распыления электрода, мин;

X_6 – мощность плазматрона, кВт/см²;

X_7 – время электростатической сепарации, кВт/см².

Следует отметить, что условия эксперимента удобно отражать матрицей планирования, которая учитывает все взаимодействия факторов [11] (табл. 5).

Таблица 5. Матрица планирования

Table 5. Planning matrix

№	Факторы			Результат взаимодействий факторов			
	X_1	X_5	X_6	X_1X_5	X_1X_6	X_5X_6	$X_1X_5X_6$
1	+	+	+	+	+	+	+
2	-	+	+	-	-	+	-
3	+	-	+	-	+	-	-
4	-	-	+	+	-	-	+
5	+	+	-	+	-	-	-
6	-	+	-	-	+	-	+
7	+	-	-	-	-	+	+
8	-	-	-	+	+	+	-

Результаты и их обсуждение

Получив экспериментальные данные, необходимо рассчитать значения коэффициентов регрессии, они отражают степень влияния факторов на исследуемый параметр: чем больше значение, тем сильнее воздействие [12] (табл. 6). При увеличении значения коэффициента регрессии увеличивается и параметр оптимизации, при знаке минус у коэффициента регрессии параметр оптимизации, соответственно, уменьшается [13].

Свободный член (b_0) определяется по формуле

$$b_0 = \frac{\sum_1^N y_u}{N}, \quad (1)$$

где y_u – параметр оптимизации; N – количество опытов [14].

Коэффициенты регрессии определяются следующим образом:

$$b_i = \frac{\sum_1^N x_{iu} y_u}{\sum_1^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_1^N x_{iu} y_u}{N}, \quad (2)$$

где x_{iu} – значение фактора в кодированной переменной.

Коэффициенты регрессии, которые характеризуют парное взаимодействие исследуемых факторов, выражаются следующей формулой:

$$b_i = \frac{\sum_1^N x_{iu} y_{iu} y_u}{\sum_1^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_1^N x_{iu} y_{iu} y_u}{N}. \quad (3)$$

Результаты расчёта линейных коэффициентов регрессии отражаются в таблице 6.

Далее проводился расчет выборочных дисперсий (табл. 7).

Таблица 6. Результаты расчета линейных коэффициентов

Table 6. Results of calculation of linear coefficients

b_0	b_1	b_5	b_6	b_{15}	b_{16}	b_{56}	b_{156}
51,14	1,74	-0,56	1,03	1,11	-1,44	1,34	0,22

Таблица 7. Выборочные дисперсии

Table 7. Sample variances

$\bar{y}$	$(y_1 - \bar{y})^2$	$(y_2 - \bar{y})^2$	$(y_3 - \bar{y})^2$	S_j^2
54,580	2,28	0,11	1,39	1,89
51,320	1,32	1,80	0,04	1,58
50,363	0,57	0,37	0,02	0,48
52,413	1,47	0,62	0,18	1,14
52,280	1,06	0,04	1,51	1,31
44,140	0,08	0,27	0,64	0,49
54,303	2,84	1,65	0,16	2,33
49,720	0,36	0,96	0,14	0,73
Сумма				9,944

Определение выхода процесса и заданный уровень факторов в каждом эксперименте происходит не совсем точно, следовательно, коэффициенты уравнения регрессии также определяются с некоторой ошибкой [15].

Если полученные данные больше ошибки в их определении, то это означает, что они отличаются от нуля и признаются значимыми. Если полученные данные меньше данной ошибки определения, то они практически неотличимы от нуля и исключаются из уравнения. Для каждого коэффициента проверка проводится независимо [16].

Проверка значимости осуществляется с помощью таблицы распределения Стьюдента [17].

Дисперсия воспроизводимости определяется по формуле

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 S_j^2 ; \quad (4)$$

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{9,944}{8} = 1,243 .$$

Среднее квадратичное отклонение коэффициентов определяется следующим образом:

$$S_{\text{коэф}} = \sqrt{\frac{S_{\{y\}}^2}{n \cdot m}} ; \quad (5)$$

$$S_{\text{коэф}} = \sqrt{\frac{1,243}{8 \cdot 3}} = 0,23 .$$

По числу степеней свободы в данном исследовании значение степеней свободы составляет 16, при уровне значимости $\alpha = 0,05$ определяется критерий

Стьюдента $t_{\text{кр}} = 2,12$. Следовательно, $t_{\text{кр}} \cdot S_{\text{коэф}} = 0,48$.

При сравнении данного значения со значениями коэффициентов регрессии можно сделать вывод, что незначимым является коэффициент b_{156} . Данный коэффициент исключен из уравнения, и оно составляется из значимых коэффициентов в кодированных переменных:

$$y = 51,14 + 1,74x_1 - 0,56x_5 + 1,03x_6 + 1,11x_1x_5 - 1,44x_1x_6 + 1,34x_5x_6 .$$

Адекватность составленной модели проверяется критерием Фишера:

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{y\}}^2} . \quad (6)$$

Данное значение F при выбранном доверительном уровне сравнивается с табличным [16]. При определении значения $F_{\text{табл}}$ учитывают количество степеней свободы – знаменатели формул при расчете дисперсий [18]:

$$S_{\text{ад}}^2 \text{ и } S_{\{y\}}^2 .$$

Если значение:

1) $F_{\text{расч}} > F_{\text{табл}}$ – уравнение неадекватно;

2) $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ – уравнение адекватно [18].

Для определения рассчитанного значения $F_{\text{расч}}$ определяется остаточная дисперсия $S_{\text{ост}}^2$, для ее определения вычисляются значения параметра, который исследуется по уравнению регрессии $\hat{y}_j (j = 1, \dots, 8)$, с помощью подстановки $+1$ или -1 вместо x_i с соответствующим номером j эксперимента [19]:

$\hat{y}_1$	$\hat{y}_2$	$\hat{y}_3$	$\hat{y}_4$	$\hat{y}_5$	$\hat{y}_6$	$\hat{y}_7$	$\hat{y}_8$
54,36	51,54	50,58	52,2	52,5	43,92	54,08	49,94

Остаточная дисперсия:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{3}{8-7} \sum_{j=1}^8 (\tilde{y}_j - \bar{y}_j)^2; \quad (7)$$

$$S_{\text{ост}}^2 = 3 \cdot 0,38 = 1,15.$$

Критерий Фишера $F_{\text{расч}}$ вычисляется по формуле

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\{y\}}^2}; \quad (8)$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{1,15}{1,243} = 0,92.$$

$F_{\text{табл}}$ находится по соответствующим степеням свободы при уровне значимости $\alpha = 0,05$ [20].

$$k_1 = n - r = 8 - 7;$$

$$k_2 = n \cdot (m - 1) = 8 \cdot 2 = 16;$$

$$F_{\text{табл}} \approx 4,47.$$

Результат: $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ – уравнение адекватно.

Уравнение регрессии в натуральных переменных:

$$\begin{aligned} y = & 51,14 + 1,74 \cdot \frac{z_1 - 1650}{50} - 0,56 \cdot \frac{z_5 - 1025}{25} + \\ & + 1,03 \cdot \frac{z_6 - 52,5}{7,5} + 1,11 \cdot \frac{z_1 - 1650}{50} \cdot \frac{z_5 - 1025}{25} - \\ & - 1,44 \cdot \frac{z_1 - 1650}{50} \cdot \frac{z_6 - 52,5}{7,5} + \\ & + 1,34 \cdot \frac{z_5 - 1025}{25} \cdot \frac{z_6 - 52,5}{7,5}. \end{aligned}$$

После преобразования получили уравнение следующего вида:

$$\begin{aligned} y = & 2158,8 - 0,68z_1 - 1,91z_5 - 3,47z_6 + \\ & + 0,0008z_1z_5 - 0,0038z_1z_6 + 0,009z_5z_6. \end{aligned}$$

Оценка и анализ проведенного эксперимента позволил установить, что наиболее сильное влияние на качество порошковых материалов оказывают факторы: X_6 – мощность плазматрона, кВт/см²; X_5 – время распыления электрода, мин; X_1 – время рассева и магнитной сепарации, мин, поскольку они имеют наибольший по абсолютной величине коэффициент.

Выводы

Исследование и оценка полученных данных показали, что для оптимизации и совершенствования технологической цепочки получения порошковых материалов необходимо обратить внимание на такие факторы, как:

- мощность плазматрона, кВт/см²;
- время распыления электрода, мин;
- время рассева и магнитной сепарации, мин.

Для достижения этих целей необходимо провести дополнительные исследования по выбору режимов на получение гранул методом центробежного распыления быстровращающейся заготовки (электрода), варьируя показатели данных факторов и анализируя результат полученных данных относительно выхода годного продукта.

Список литературы

1. Гиршков В. Л., Котов С. А., Цеменко В. Н. Современные технологии в порошковой металлургии. СПб.: Политехн. ун-т, 2010. 385 с.
2. Аношкин Н. Ф. Тенденции развития металлургии гранул жаропрочных никелевых сплавов за рубежом // Металлургия гранул. Вып. 1. М.: ВИЛС, 1983. С. 135–141.
3. Гарибов Г. С. Расчет размеров порошков-гранул, изготовленных методом PREP с учетом динамического давления плазменной струи // Электромеханик. 2020. № 20. С. 14–17.
4. Гаффорова Е. Б. Управление качеством. Владивосток: Изд-во ТГЭУ, 2007. 152 с.
5. Зайцев Г. Н. Управление качеством. Технологические методы управления качеством изделий. СПб.: Питер, 2014. 272 с.
6. Вальер А. И. Управление качеством машин и технологий. М.: Инфра-Инженерия, 2020. 248 с.
7. Ленивкина И. А. Планирование и организация эксперимента. Новосибирск: НГАУБ, 2015. 54 с.
8. Борбаць Н. М. Статистические методы в управлении качеством. М.: Лань, 2020. 228 с.
9. Шестаков В. Н., Щетинина Н. Н. Оптимизация конструктивно-технологических параметров укрепленных грунтовых подушек в основании водопропускных труб под насыпями автомобильных дорог // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2009. № 3. С. 125–133.
10. Салимова Т. А. Управление качеством. М.: Омега-Л, 2019. 560 с.
11. Рогов В. А. Методика и практика технических экспериментов. М.: Академия, 2005. 283 с.
12. Хамханов К. М. Основы планирования эксперимента. Улан-Удэ: ВСГТУ, 2001. 50 с.
13. Ефимов В. В. Статистические методы в управлении качеством продукции. М.: КноРус, 2017. 240 с.
14. Кокшарова Т. Е. Основы научных исследований. Улан-Удэ: ВСГТУ, 2001. 111 с.
15. Пономарев С. В. Управление качеством продукции. Инструменты и методы менеджмента качества. М.: РИА «Стандарты и качество». 2005. 248 с.
16. Мусина О. Н. Планирование и постановка научного эксперимента. М.: Директ-Медиа, 2015. 88 с.
17. Логанина В. И. Статистические методы контроля и управления качеством продукции. М.: Феникс, 2016. 224 с.
18. Шкляр В. Н. Планирование эксперимента и обработка результатов. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2010. 90 с.

19. Абросимова А. А. Методика оценки и повышения прочности сварных соединений металлоконструкций строительных машин: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2017. 173 с.
20. Соколовская И. Ю. Полный факторный эксперимент. Новосибирск: НГАВТ, 2010. 36 с.

References

1. Girshkov V. L., Kotov S. A., Tsemenko V. N. *Sovremennye tekhnologii v poroshkovoi metallurgii* [Modern technologies in powder metallurgy]. St. Petersburg, Polytechnic Univ. Publ., 2010. 385 p.
2. Anoshkin N. F. Tendentsii razvitiya metallurgii granul zharoprochnykh nikelovykh splavov za rubezhom [Trends in the development of metallurgy of high-temperature nickel alloy granules for]. *Metallurgiya granul = Metallurgy of pellets*, 2014, is. 1, pp. 135–136.
3. Garibov G. S. Raschet razmerov poroshkov-granul, izgotovlennykh metodom PREP s uchetom dinamicheskogo davleniya plazmennoi strui [Calculation of the sizes of powders-granules made by the PREP method, taking into account the dynamic pressure of the plasma jet]. *Elektromekhanik = Electromechanic*, 2020, no. 20, pp. 14–17.
4. Gafforova E. B. *Upravlenie kachestvom* [Quality management]. Vladivostok, TSUE Publ., 2007. 152 p.
5. Zaitsev G. N. *Upravlenie kachestvom. Tekhnologicheskie metody upravleniya kachestvom izdelii* [Quality management. Technological methods of product quality management]. St. Petersburg, Piter Publ., 2014. 272 p.
6. Vallier A. I. *Upravlenie kachestvom mashin i tekhnologii* [Quality management of machines and technologies]. Moscow, Infra-Engineering Publ., 2020. 248 p.
7. Lenivkina I. A. *Planirovanie i organizatsiya eksperimenta* [Planning and organization of the experiment]. Novosibirsk, NGAUB Publ., 2015. 54 p.
8. Borbats N. M. *Statisticheskie metody v upravlenii kachestvom* [Statistical methods in quality management]. Moscow, Lan Publ., 2020, 228 p.
9. Shestakov V. N., Shchetinina N. N. Optimizatsiya konstruktivno-tekhnologicheskikh parametrov ukreplennykh gruntovykh podushek v osnovanii vodopropusknykh trub pod nasyptami avtomobil'nykh dorog [Optimization of design and technological parameters of reinforced soil cushions at the base of culverts under road embankments]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta = Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering*, 2009, no. 3, pp. 125–133.
10. Salimova T. A. *Upravlenie kachestvom* [Quality management]. Moscow, Omega-L Publ., 2019. 560 p.

11. Rogov V. A. Metodika i praktika tekhnicheskikh eksperimentov [Technique and practice of technical experiments]. Moscow, Academy Publ., 2005. 283 p.
12. Khamkhanov K. M. Osnovy planirovaniya eksperimenta [Fundamentals of experiment planning]. Ulan-Ude, VSGTU Publ., 2001. 50 p.
13. Efimov V. V. Statisticheskie metody v upravlenii kachestvom produktsii [Statistical methods in product quality management]. Moscow, KnoRus Publ., 2017. 240 p.
14. Koksharova T. E. Osnovy nauchnykh issledovaniy [Fundamentals of scientific research]. Ulan-Ude, VSSTU Publ., 2001. 111 p.
15. Ponomarev S. V. Upravlenie kachestvom produktsii. Instrumenty i metody menedzhmenta kachestva [Product quality management. Tools and methods of quality management]. Moscow, RIA "Standarty i kachestvo", 2005. 248 p.
16. Musina O. N. Planirovanie i postanovka nauchnogo eksperimenta [Planning and staging a scientific experiment]. Moscow, Direct-Media Publ., 2015. 88 p.
17. Loganina V. I. Statisticheskie metody kontrolya i upravleniya kachestvom produktsii [Statistical methods of control and management of product quality]. Moscow, Feniks Publ., 2016. 224 p.
18. Shklyar V. N. Planirovanie eksperimenta i obrabotka rezul'tatov [Experiment planning and results processing]. Tomsk, Tomsk Polytechnic Univ. Publ., 2010. 90 p.
19. Abrosimova A. A. Metodika otsenki i povysheniya prochnosti svarnykh soedinenii metallokonstruktsii stroitel'nykh mashin. Diss. kand. techn. nauk [Methodology for assessing and increasing the strength of welded joints of metal structures of construction machines. Diss. cand. techn. sci.]. St. Petersburg, 2017. 173 p.
20. Sokolovskaya I. Yu. Polnyi faktornyi eksperiment [Complete factorial experiments]. Novosibirsk, NSAVT Publ., 2010. 36 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Воейко Ольга Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление качеством и стандартизацией», Технологический университет имени дважды Героя Советского Союза, летчика-космонавта А. А. Леонова, г. Королев, Московская область, Российская Федерация, e-mail: voeyko@ut-mo.ru, ORCID: 0000-0002-7114-4306

Olga A. Voeyko, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Quality Management and Standardization, Technological University named after twice Hero of the Soviet Union, pilot-cosmonaut A. A. Leonov, Korolev, Moscow region, Russian Federation, e-mail: voeyko@ut-mo.ru, ORCID: 0000-0002-7114-4306

Крутикова Василина Владимировна, магистрант кафедры «Управление качеством и стандартизации», Технологический университет имени дважды Героя Советского Союза, летчика-космонавта А. А. Леонова», г. Королев, Московская область, Российская Федерация,
e-mail: vasilina-1996@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-6527-0122

Наталья Алексеевна Трандина, начальник группы, АО «Композит», г. Королев, Московская область; аспирант кафедры «Управление качеством и стандартизации», Технологический университет имени дважды Героя Советского Союза, летчика-космонавта А. А. Леонова», г. Королев, Московская область, Российская Федерация,
e-mail: nata-trandina@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-4512-0968

Vasilina V. Krutikova, Undergraduate of the Department of Quality Management and Standardization, Technological University named after twice Hero of the Soviet Union, pilot-cosmonaut A. A. Leonov, Korolev, Moscow region, Russian Federation,
e-mail: vasilina-1996@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-6527-0122

Natalya A. Trandina, Head of the group, JSC "Composite", Korolev, Moscow region, Post-Graduate Student of the Department of Quality Management and Standardization, Technological University named after twice Hero of the Soviet Union, pilot-cosmonaut A. A. Leonov, Korolev, Moscow region, Russian Federation,
e-mail: nata-trandina@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-4512-0968

УДК 539.232

**Условия формирования и топография поверхности
никелевых нанопленок на меди****В. В. Филиппов^{1,2} ✉, С. Е. Лузянин¹, Е. С. Нефедова¹, Д. В. Токарева¹**

¹ Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского
ул. Ленина 42, г. Липецк 398020, Российская Федерация

² Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского
(Первый казачий университет)
ул. Земляной вал 73, г. Москва 109004, Российская Федерация

✉ e-mail: wwfilippow@mail.ru

Резюме

Целью данной работы является разработка методики получения однородных никелевых пленок нанометровой толщины на поверхности металла. Объектом исследования выбраны электрохимические пленки никеля на меди. В статье описана методика определения топографии электрохимических пленок никеля нанометровой толщины (40–60 нм), наносимых на проводниковую подложку с малой шероховатостью.

Методы. Выполнено исследование шероховатости подложки Si пленки Ni с использованием металлографического и зондового микроскопов. Для получения электрохимических пленок никеля использовался раствор Уоттса и установка по получению электрохимических пленок капельным методом; для минимизации шероховатости поверхности никеля использовался режим малых токов с временем электролиза 2–10 мин на подложке из медной и алюминиевой фольги. Для теоретического обоснования методики построена электродинамическая краевая задача, решенная методом Фурье.

Результаты. Построены математическая и компьютерная модели распределения нормальной составляющей плотности тока на границе электролит-металл. С помощью метода силовой туннельной микроскопии определена шероховатость полученных нанопленок никеля на меди. Для получения однородных магнитных пленок толщиной около 50 нм показана необходимость качественной предварительной полировки поверхности подложки. Рассмотрены условия формирования цельной пленки нанометровой толщины и получены свойства никелевых магнитных пленок на меди. Проведен расчет энергий связей димеров по методам квантовой химии NDDO PM3 и *ab initio* (HF) для оценки реакционной способности и возможности взаимодействия атомов никеля с поверхностными атомами алюминия и меди.

Заключение. Определены параметры шероховатости поверхности никеля, влияющие на эксплуатационные свойства устройств. Показано, что формирование никелевой пленки на поверхности меди возможно для толщин Ni, превосходящих среднюю шероховатость подложки.

Ключевые слова: никелевые пленки; электролиз; шероховатость пленки; зондовая микроскопия.

© Филиппов В. В., Лузянин С. Е., Нефедова Е. С., Токарева Д. В., 2021

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

Для цитирования: Условия формирования и топология поверхности никелевых нанопленок на меди / В. В. Филиппов, С. Е. Лузянин, Е. С. Нефедова, Д. В. Токарева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 59–76.

Поступила в редакцию 22.06.2021

Подписана в печать 27.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Formation Conditions and Surface Topography of Nickel Nanofilms on Copper

Vladimir V. Filippov^{1,2} ✉, Sergey E. Luzyanin¹, Elena S. Nefedova¹,
Daria V. Tokareva¹

¹ Lipetsk State Pedagogical University named after P.P. Semenov-Tyan-Shansky
st. Lenina 42, Lipetsk 398020, Russian Federation

² Moscow State University of Technology and Management named after K.G. Razumovsky
73 st. Zemlyanoy Val, Moscow 109004, Russian Federation

✉ e-mail: wwfilippow@mail.ru

Abstract

The purpose. The aim of this work is to develop a technique for obtaining uniform nickel films of nanometer thickness on a metal surface. Electrochemical films of nickel on copper were chosen as the object of research. The article describes a technique for determining the topography of electrochemical nickel films of nanometer thickness (40–60 nm) applied to a conductive substrate with low roughness.

Methods. A study of the roughness of the Cu substrate of the Ni film was carried out using metallographic and probe microscopes. To obtain electrochemical nickel films, a Watts solution and an installation for the production of electrochemical films by the drop method were used; To minimize the roughness of the nickel surface, we used a low current mode with an electrolysis time of 2–10 min on a copper and aluminum foil substrate. For the theoretical substantiation of the technique, an electrodynamic boundary value problem is constructed, solved by the Fourier method.

Results. Mathematical and computer models of the distribution of the normal component of the current density at the electrolyte-metal interface have been constructed. Using the method of force tunneling microscopy, the roughness of the obtained nickel nanofilms on copper was determined. To obtain homogeneous magnetic films with a thickness of about 50 nm, the necessity of high-quality preliminary polishing of the substrate surface is shown. The conditions for the formation of a solid film of nanometer thickness are considered, and the properties of nickel magnetic films on copper are obtained. The binding energies of dimers were calculated by the methods of quantum chemistry NDDO PM3 and *ab initio* (HF) to assess the reactivity and the possibility of interaction of nickel atoms with surface aluminum and copper atoms.

Conclusion. The parameters of the nickel surface roughness, which affect the operational properties of the devices, have been determined. It is shown that the formation of a nickel film on the copper surface is possible for Ni thicknesses exceeding the average substrate roughness.

Keywords: nickel films; electrolysis; film roughness; probe microscopy.

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

For citation: Filippov V. V., Luzyanin S. E., Nefedova E. S., Tokareva D. V. Formation Conditions and Surface Topology of Nickel Nanofilms On Copper. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(3): 59–76. (In Russ.)

Received 22.06.2021

Accepted 27.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

Поверхность многих металлов обладает повышенной химической активностью, в частности склонностью к быстрому окислению. Благодаря присутствию защитной пленки никеля на поверхности металл наделен способностью отлично противостоять коррозии. Покрытие из антикоррозийного металла надежно защищает от окисления детали и предметы, изготовленные из других материалов. Именно поэтому никель широко используется в современной промышленности. К тому же данный элемент обладает антикоррозийными свойствами, как при атмосферных воздействиях, так и при щелочных воздействиях. Благодаря этому его применяют для защиты всевозможных алюминиевых, железных и чугунных деталей, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах, в том числе для изготовления самолетных лопастей, цистерн для перевозки опасных веществ и другого оборудования для химической промышленности [1; 2].

Из-за высоких механических свойств никель применяют для восстановления изношенных деталей машин, гальванопластического изготовления инъекционных форм и конструктивных элементов, которые трудно или даже невозможно изготовить обычными механическими методами.

Если говорить о других сферах нашей жизни, где использование никеля сегодня нашло промышленное применение, то стоит упомянуть производство протезов и брекетов для нужд медицины, аккумуляторов, химических реактивов, «белого золота» в ювелирной промышленности, обмотки для струн музыкальных инструментов. Соединения никеля используются в производстве щелочных аккумуляторов [1].

Как показывают последние исследования [3–5], механические и магнитные свойства пленок никеля и его соединений весьма чувствительны к толщинам в диапазонах менее 100 нм.

Целью данной работы является разработка методики получения никелевых пленок нанометровой толщины на поверхности металла электрохимическим способом.

Объектом исследования выбраны электрохимические пленки никеля на поверхности меди.

Материалы и методы

Получить никелевые пленки можно несколькими способами: напыление, электролиз, пленки из расплава [1; 6; 7]. Основным преимуществом никелевых покрытий, нанесенных химическим путем, является однородная толщина независимо от формы изделия. Особенностью электрохимического никелирования является непрерывное осаждение

слоя, что создает возможность образования покрытий любой толщины [1; 7].

Для того чтобы получить электрохимические никелевые плёнки, использовался раствор Уоттса [8] $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,07 кг, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,0125 кг, H_2O – 0,25 кг), приведенный в контакт с медной пластиной, с использованием никелевого зонда [9]. Данный состав электролита позволяет минимизировать влияние выделяющегося водорода на качество получаемых металлических пленок [7; 8]. Никель оседал на пластинке Cu при комнатной температуре, и при малой плотности тока ($j \approx 5 \text{ мА/мм}^2$) были получены плёнки никеля микроскопической толщины. Визуально данные пленки наблюдались в металлографическом микроскопе Биомед ММР-3.

Для получения нанопленок никеля с малой шероховатостью поверхности использовался режим малых токов с временем электролиза 2–10 мин [10; 11]. В ходе эксперимента получили цельные плёнки никеля толщиной 10...100 нм. Среднюю толщину плёнки можно оценить по формуле

$$d = \frac{kIt}{\rho S}, \quad (1)$$

где k – электролитический эквивалент двухвалентного никеля; I – сила тока; t – время электролиза; ρ – плотность объемного Ni ; S – площадь получаемой пленки [8; 9].

Площадь S нанопленок никеля соответствовала площадке контакта капли электролита и проводниковой подложки (круглый контакт диаметром 5 мм). В составе используемого электролита Уоттса никель двухвалентен, поэтому при вычислениях $k = 0,3041 \cdot 10^{-6} \text{ кг/Кл}$, плотность пленки никеля принимаем равной соответствующей величине объемного материала $\rho = 8902 \text{ кг/м}^3$. Принимая ток $I = 90 \text{ мА}$, площадь контакта $19,6 \text{ мм}^2$, а время в секундах, получаем следующую формулу для расчета толщины пленки никеля, нм:

$$d = 0,157 \cdot t. \quad (1)$$

При времени 300 с (5 мин) получаем толщину пленки примерно 50 нм. Для оценки шероховатости поверхностей использовался зондовый микроскоп СММ-2000 ЗАО «Протон» в режиме туннельной микроскопии [12; 13].

Для проведения процесса электролиза использовалась установка, показанная на рисунке 1.

Первоначально был исследован процесс осаждения плёнок никеля на поверхность меди, обработанной мелкозернистой наждачной бумагой (размер зерна 30...40 мкм). При электролизе (режим электролиза: $I = 90 \text{ мА}$, $t = 5 \text{ мин}$) была получена пленка никеля с поверхностью, повторяющей неровности подложки меди (рис. 2), и, соответственно, обладающая высокой шероховатостью.

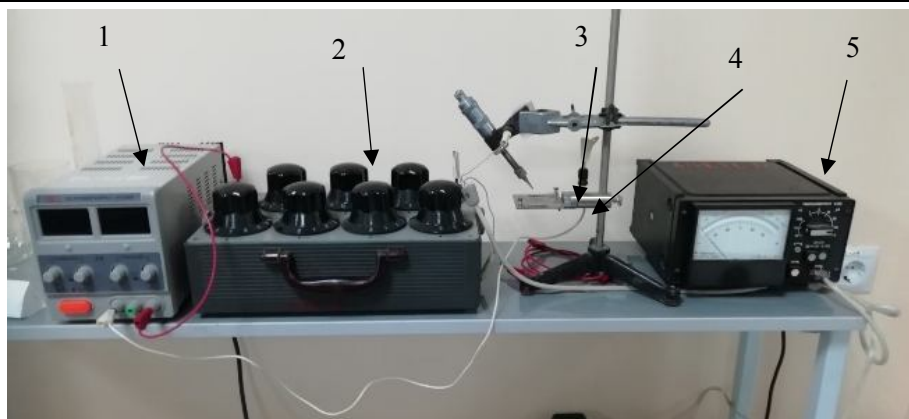


Рис. 1. Схема установки по получению электрохимических пленок никеля: 1 – источник постоянного стабилизированного напряжения; 2 – магазин сопротивлений с возможностью изменять сопротивление от 0 до 1 МОм; 3 – никелевый зонд; 4 – держатель проводящей подложки; 5 – микроамперметр

Fig. 1. Scheme of the installation for the production of electrochemical nickel films: 1 – a source of constant stabilized voltage; 2 – a resistance store with the ability to change the resistance from 0 to 1 mOhm; 3 – a nickel probe; 4 – a holder of a conductive substrate; 5 – microammeter

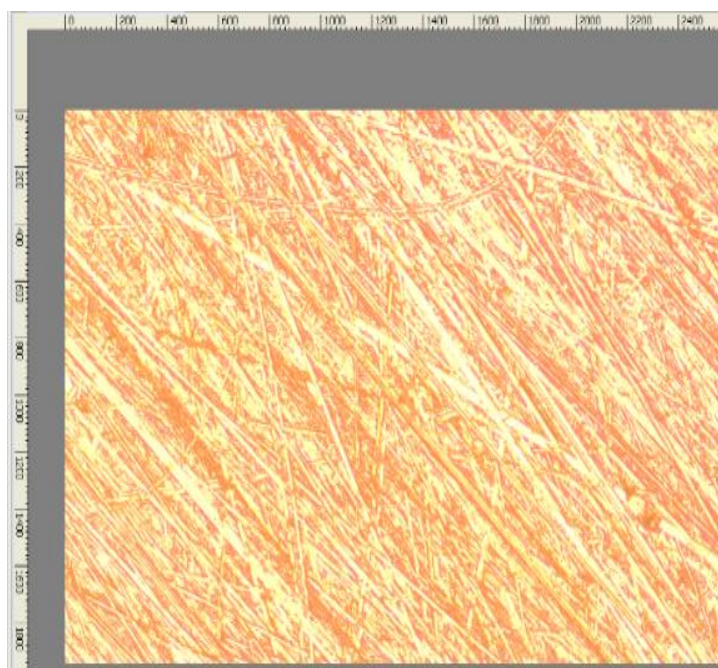


Рис. 2. Снимок поверхности меди после механической обработки мелкозернистой наждачной бумагой. Размер изображения 440x360 мкм

Fig. 2. A snapshot of the copper surface after mechanical processing with fine-grained emery paper. Image size 440x360 microns

Затем был изучен процесс осаждения плёнок никеля на поверхность меди, обработанной с помощью электролиза из медного купороса. Режим электролиза: $I = 90$ мкА, $t = 5$ мин. Состав

электролита [8]: $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Однако использование этого метода не позволило исправить неровности медной пластинки, поскольку, кроме меди, на

подложке выделялись и микрокристаллы CuSO_4 .

В качестве возможной подложки для пленок никеля также использовалась алюминиевая фольга. Однако при осаждении на алюминий наблюдалось неравномерное и не цельное распределение никеля на поверхности. Пленка никеля не имела сцепления с поверхностью подложки и отделялась при незначительных механических воздействиях. Это свидетельствует о недостаточной сцепляемости Ni и Al.

В итоге для получения нанопленок никеля использовалась подложка из медной фольги. Так, применяемая медная фольга после шлифовки пастой ГОИ имела малую шероховатость (рис. 3, 4), и медь имеет хорошую сцепляемость с никелем.

При формировании пленки электрохимическим путем с использовани-

ем малого анода малой площади по толщине пленки весьма значимо положение контактной площадки острия никелевого зонда на поверхности электролита. Для анализа данного фактора рассмотрим распределение плотности тока на металлическом аноде.

Для устранения растекания электролита по поверхности медной подложки по периметру контактной области использовалась пластиковая граница. На рисунке 5 представлена схема контакта никелевого зонда, области электролита и медной подложки. При растекании тока малого контакта решающее значение имеет его площадь, поэтому для возможности реализации расчетов будем считать, что никелевый электрод имеет квадратное острие с характерным размером $2c$.

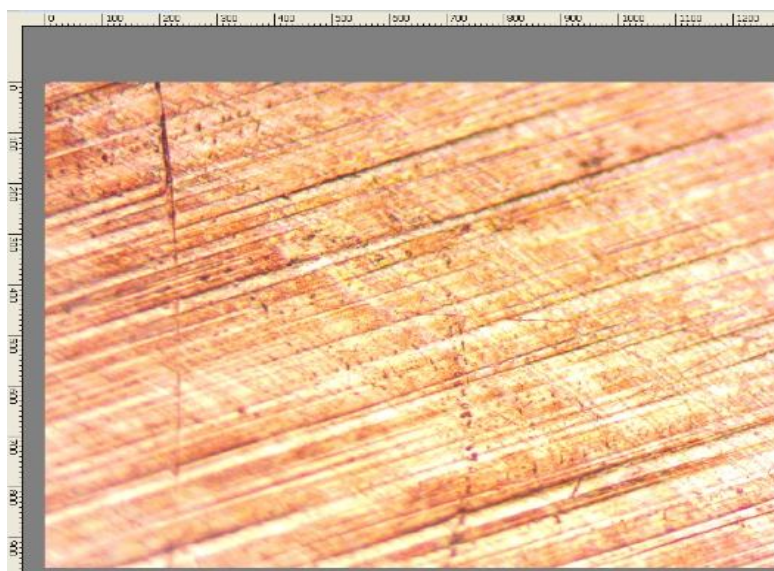


Рис. 3. Снимок поверхности медной фольги после полировки пастой ГОИ. Размер изображения 180x220 мкм

Fig. 3. A snapshot of the surface of a copper foil after polishing with GOI paste. Image size 180x220 microns

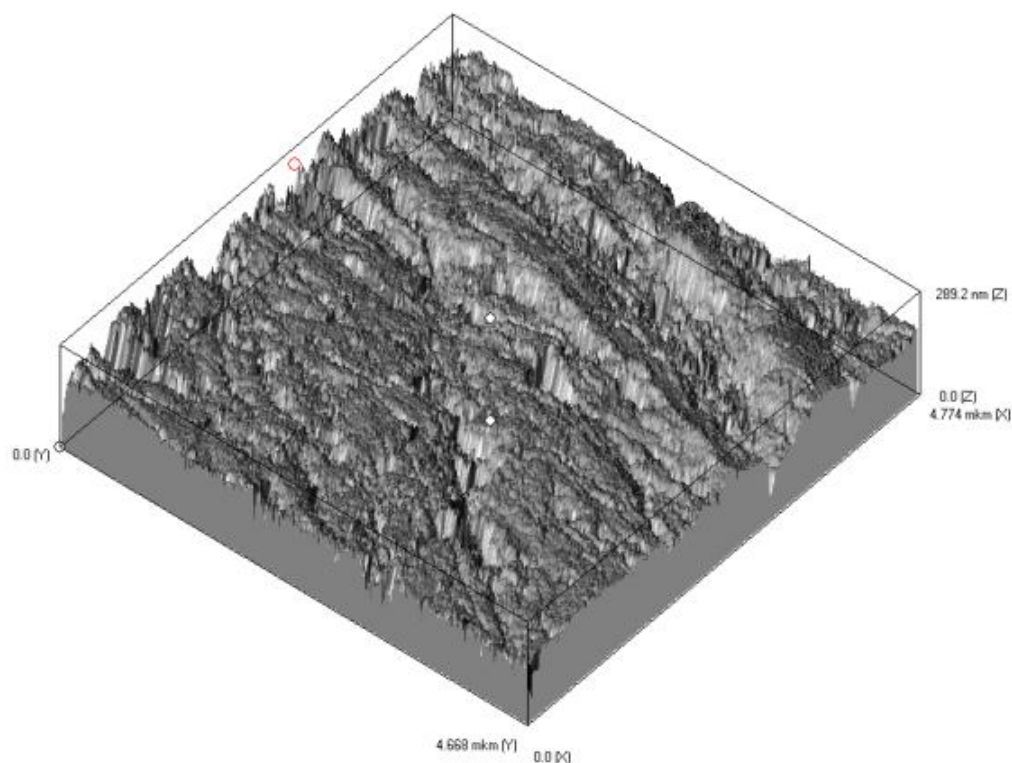


Рис. 4. Снимок поверхности меди. 3D-вид, режим СТМ (СММ-2000)

Fig. 4. A snapshot of the copper surface. 3D view, STM mode (SMM-2000)

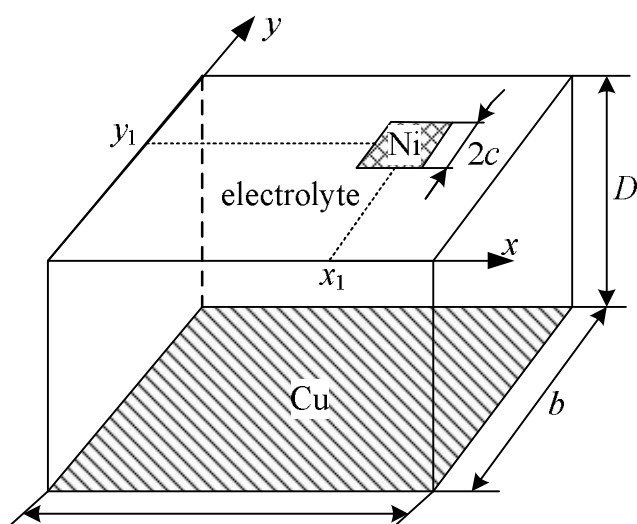


Рис. 5. Физическая область электролиза при получении нанопленки Ni на Cu: D – толщина слоя электролита; x_1, y_1 – координаты центра никелевого зонда; $2c$ – размер никелевого зонда (в приближении квадратной формы острия); a и b – размеры контактной площадки

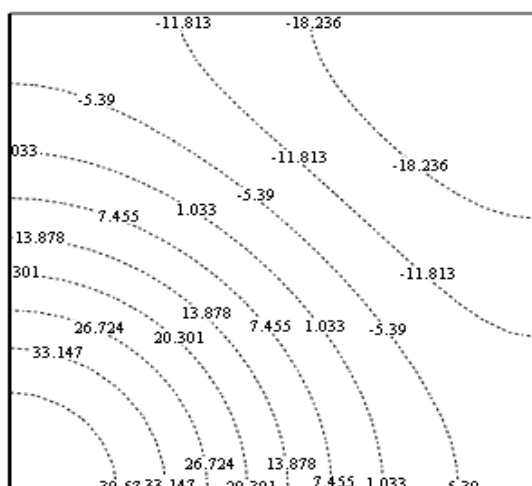
Fig. 5. Physical area of electrolysis in the preparation of Ni nanofilm on Cu: D – is the thickness of the electrolyte layer; x_1, y_1 – are the coordinates of the center of the probe; $2c$ – the size of the nickel probe (in the approximation of a square tip); a and b – the dimensions of the contact pad

В рамках модели будем рассматривать электролит однородным проводником. Масса вещества, выделяющаяся на аноде в единицу времени на единице поверхности, пропорциональна плотности тока на границе раздела металл – электролит. Согласно результатам расчетов [14; 15] плотность тока на поверхности однородного низкоомного проводника можно определить выражением:

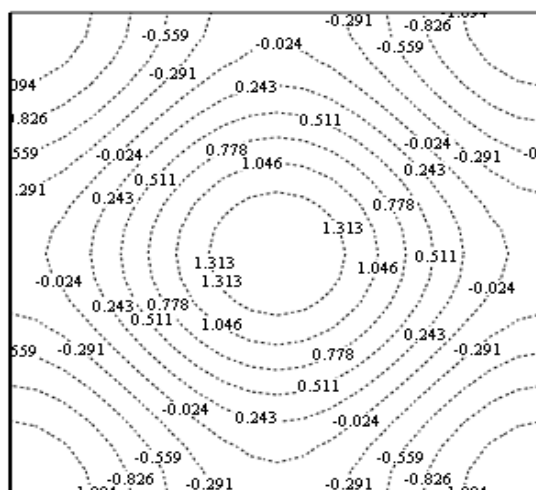
$$j_z(x, y) = \frac{I}{ab} \times \left[+4 \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \frac{1}{\operatorname{ch}(\eta_{nk} D)} \frac{\sin(\alpha_n c)}{\alpha_n c} \frac{\sin(\beta_k c)}{\beta_k c} \times \right. \\ \left. \times \cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1) \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \right], \quad (3)$$

$$\Theta_{nk} = \begin{cases} 1, & n \neq 0 \wedge k \neq 0; \\ 1/2, & n = 0 \wedge k \neq 0 \vee n \neq 0 \wedge k = 0; \\ 0, & n = k = 0; \end{cases} \quad (4)$$

где $\alpha_n = \frac{\pi n}{a}$, $\beta_k = \frac{\pi k}{b}$, $\eta_{nk} = \sqrt{\alpha_n^2 + \beta_k^2}$.



а)



б)

Рис. 6. Карта линий уровня величины $\delta(x, y)$ при положении анода в угловой (а) и в средней части поверхности электролита (б)

Fig. 6. Map of the level lines of the magnitude of the $\delta(x, y)$ at the position of the anode in the corner (a) and in the middle part of the electrolyte surface (б)

Для анализа однородности распределения плотности тока на границе подложка-электролит удобно использовать величину, показывающую отклонение значения j_z от среднего значения $\langle j_z \rangle = I / (a \cdot b)$:

$$\delta(x, y) = \left(\frac{\langle j_z \rangle - j_z(x, y)}{\langle j_z \rangle} \right) \cdot 100\%. \quad (7)$$

Для анализа влияния положения зонда на неоднородность распределения плотности тока в плоскости контакта образующейся никелевой пленки нами рассмотрены следующие случаи:

– острие анода локализуется в угловой верхней части границы электролита: $x_1 = y_1 = c$ (рис. 6, а);

– острие анода локализуется в средней области на поверхности электролита: $x_1 = a/2$, $y_1 = b/2$ (рис. 6, б).

Компьютерное моделирование величины δ (рис. 6) выполнено в пакете MathCad для практически реализуемых параметров $a = b = D$, $2c = a/10$.

Как показывает проведенное моделирование для случая на рисунке 6, а, теоретическое отклонение плотности тока от среднего значения достигает существенных величин – более 30%, а при помещении «точечного» анода по центру поверхности электролита (см. рис. 6, б) получаем величину максимального отклонения плотности тока от среднего значения менее 2% (на контакте пленка-электролит). Таким образом, для получения однородных по толщине пленок на металлической поверхности необходимо выбирать положение анода по центру верхней границы раздела воздух-электролит [16].

Результаты и их обсуждение

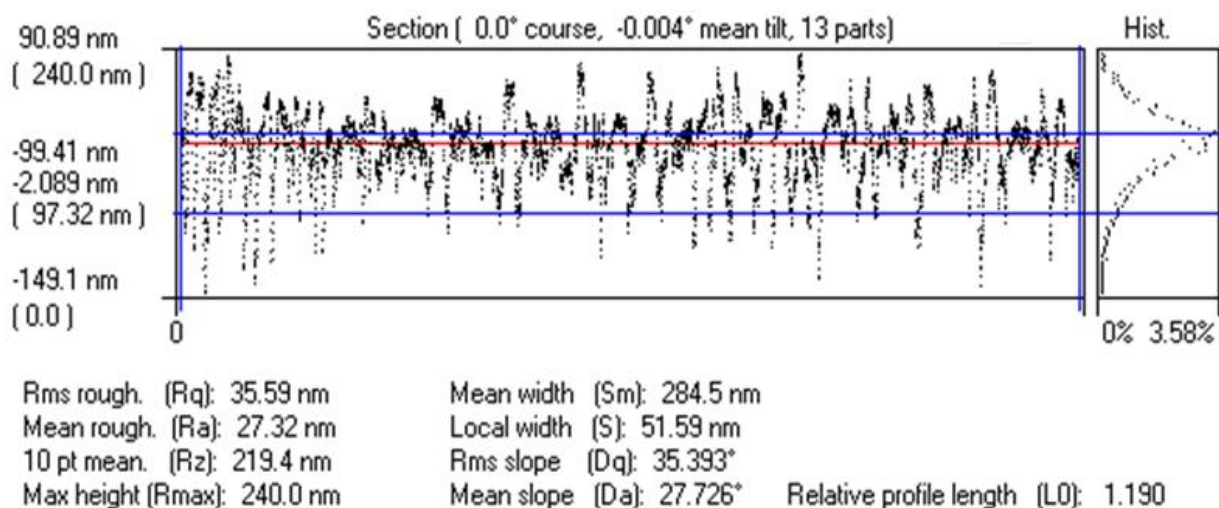
Данные по шероховатости двух участков поверхности медной подложки приведены на рисунке 7. Методика сканирования – СТМ, используемый зондовый микроскоп СММ-2000 [12]. Специальное программное обеспечение «Scan Master» позволяет проводить не только качественный, но и количественный металлографический анализ наноструктур. Область сканирования в обоих случаях $4,7 \times 4,7$ мкм. Определены следующие параметры шероховатостей [12; 17; 18]:

- средняя квадратичная шероховатость профиля $R_q = 32 \dots 36$ нм;
- средняя шероховатость профиля $R_a = 25 \dots 28$ нм;

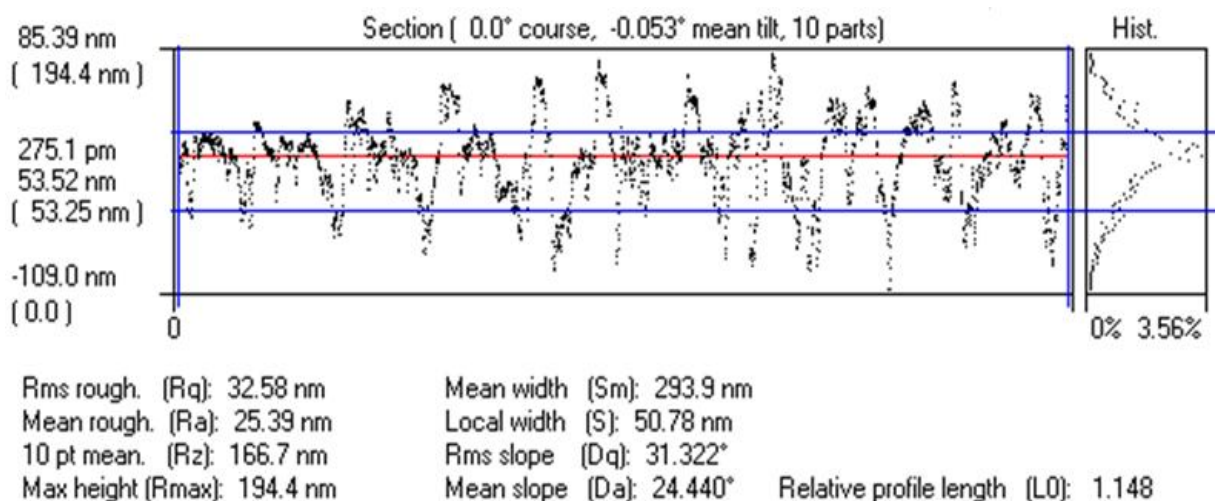
- средняя шероховатость по 10 точкам $R_z \approx 160 \dots 220$ нм;
- максимальная высота шероховатостей (размах профиля) $R_{\max} = 190 \dots 240$ нм;
- средний шаг неровностей (размер зерна) $S_m = 280 \dots 300$ нм;
- средний шаг выступов профиля (средняя насечка зерна) $S = 50 \dots 52$ нм;
- среднеквадратичный локальный наклон $D_q = 31 \dots 36^\circ$;
- средний локальный наклон $D_a = 24 \dots 28^\circ$;
- относительная длина профиля $Lo = 1,15 \dots 1,19$.

График профиля показывает график Selection, график Hist определяет гистограмму высот профиля. Данные параметры шероховатости соответствуют ГОСТ 25142-82 (ИУС 7 - 2017) и ГОСТ Р ИСО 4287-2014.

Проведя серию из 10 экспериментов по получению никелевых плёнок на поверхности медной фольги с разными режимами электролиза, установили, что наиболее цельный и гладкий образец плёнок получается при плотности тока $j \approx 5$ мкА/мм² и времени $t \approx 4 \dots 6$ мин (рис. 7). Данные режимы соответствуют получаемой пленке никеля с толщиной в диапазоне 40...60 нм (около 10 нм слоя никеля за 1 минуту электролиза). Для оценки данной шероховатости целесообразно применять зондовую микроскопию.



а)



б)

Рис. 7. Данные по исследованию шероховатости медной подложки на двух участках сканирования («Scan Master», CMM-2000): а – скан № 1; б – скан № 2

Fig. 7. Data on the study of the roughness of the copper substrate in two scanning areas ("Scan Master", SMM-2000): а – scan 1; б – scan 1

Согласно данным зондовой микроскопии никелевые плёнки при достаточно малой толщине (40...60 нм) значительно уменьшают шероховатость

поверхности меди (рис. 7, 8). Данные СТМ микроскопии пленок никеля при увеличении толщины пленки приведены на рисунке 9.

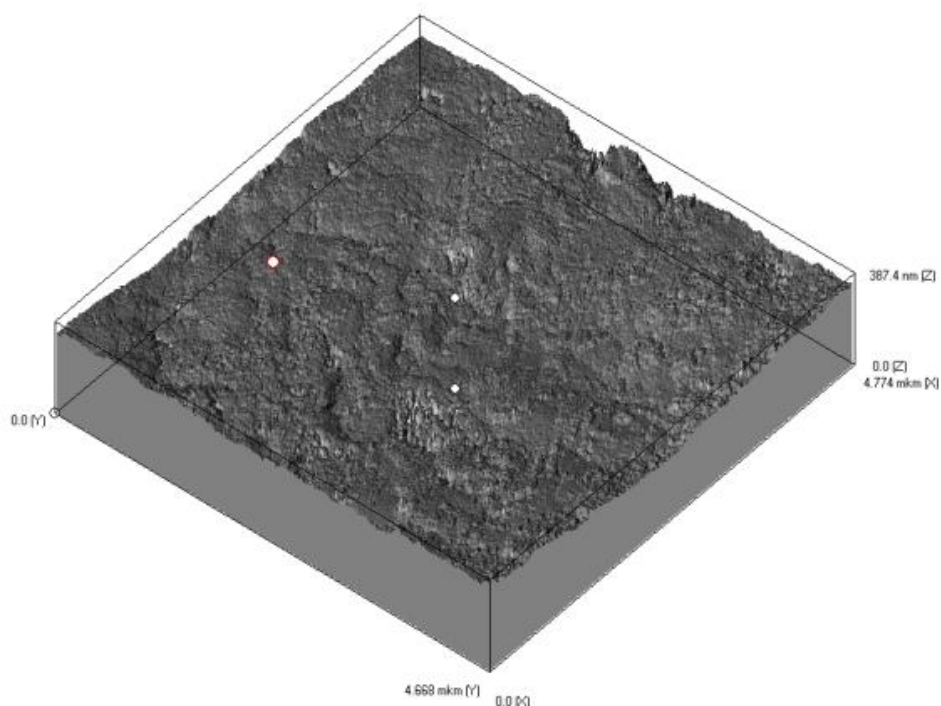


Рис. 8. Снимок поверхности пленки никеля ($t = 300$ с). 3D вид, режим СТМ (СММ-2000)

Fig. 8. Of the surface of the nickel film ($t = 300$ s). 3D view, STM mode (SMM-2000)

Наиболее гладкие пленки никеля на подложке меди получены при режиме тока $I = 90$ мкА и времени $t = 300$ с ($d \approx 47$ нм) и $t = 360$ с ($d \approx 57$ нм). Видно, что параметры шероховатости R_a , R_q , R_z , $R_{\max}$ уменьшаются в 2-3 раза, уменьшается шаг неровностей S_m при практически неизменном среднем размере зерна S . Углы D_q и D_a , характеризующие наклон неровностей, также уменьшаются примерно в 2 раза по отношению к данным по поверхности меди на рисунке 7. Относительная длина профиля L_0 также существенно уменьшается на 10–15%.

В результате проведения эксперимента выяснилось, что при сильной шероховатости подложки получаемые плёнки никеля менее 20...30 нм повто-

ряют структуру поверхности медной подложки и получаются неоднородными. Для достижения наилучшего эффекта нужно использовать подложку с гладкой поверхностью (средняя шероховатость не более 40 нм), шероховатость можно анализировать по данным СТМ, т. е. величина средней шероховатости должна быть меньше, чем предполагаемая толщина наносимой пленки. Выяснено, что при толщине $d > R_a$ (R_d) никелевые плёнки уменьшают шероховатость поверхности, на которую их осаждали. Пленки имеют минимальную толщину в области пиков шероховатости меди, соответственно, механические и магнитные свойства пленки никеля неоднородны в плоскости контакта с подложкой.

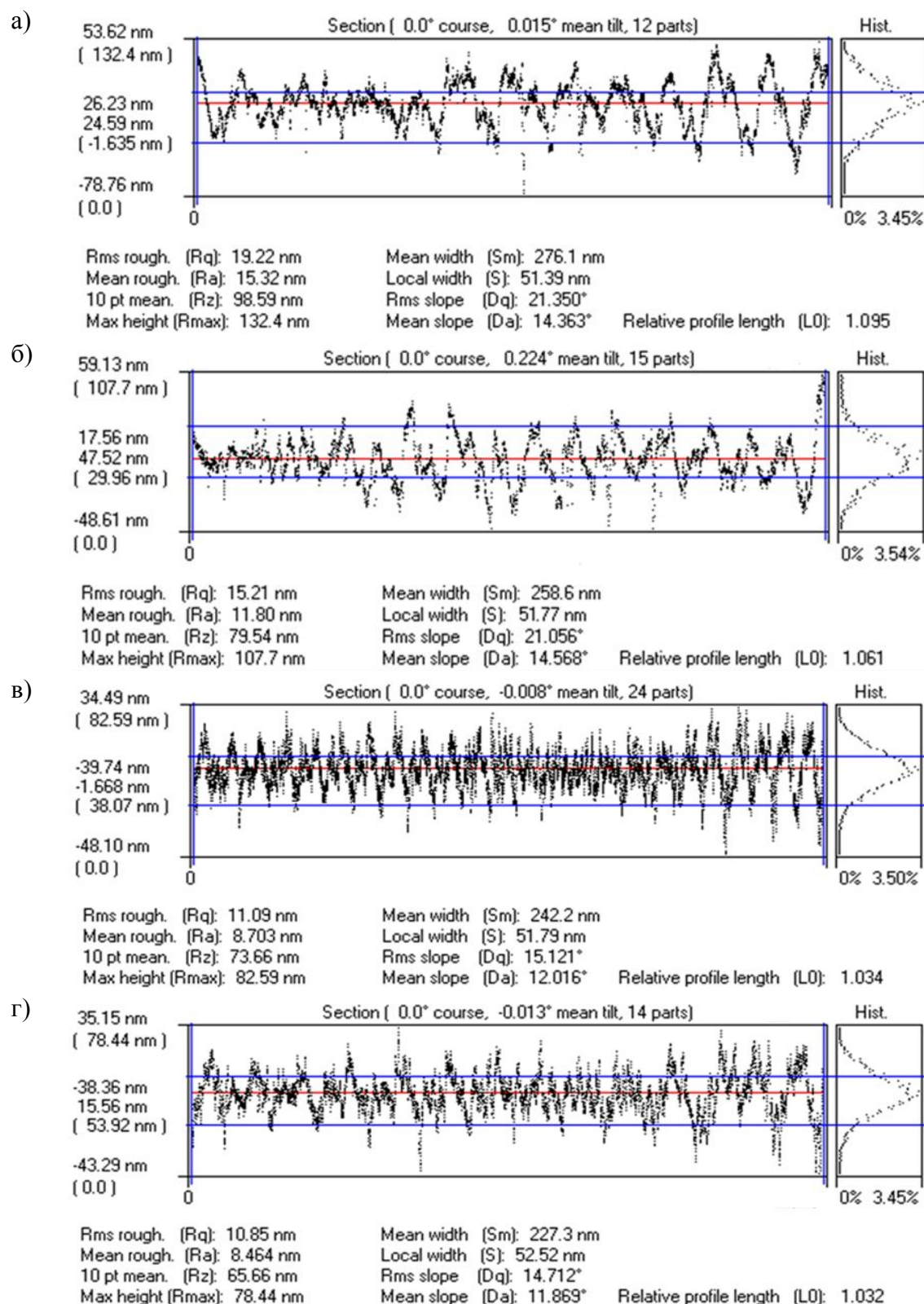


Рис. 9. Шероховатость поверхности пленок Ni различной толщины на подложке Cu (по данным «Scan Master», CMM-2000): а – $d \approx 28$ нм, $t = 180$ с; б – $d \approx 38$ нм, $t = 240$ с; в – $d \approx 47$ нм, $t = 300$ с; г – $d \approx 57$ нм, $t = 360$ с

Fig. 9. Roughness of the surface of Ni films of various thicknesses on a Cu substrate (according to "Scan Master", SMM-2000): а – $d \approx 28$ нм, $t = 180$ с; б – $d \approx 38$ нм, $t = 240$ с; в – $d \approx 47$ нм, $t = 300$ с; г – $d \approx 57$ нм, $t = 360$ с

Выявленный механизм роста никелевых пленок свидетельствует о смешанном характере их осаждения – электролиз, атомарная самоорганизация, тепловое движение ионов [7; 8]. Выяснилось, что наиболее гладкими и однородными получаются плёнки при $I \approx 100$ мкА и $t \approx 5-6$ мин. Никелевые наноматериалы, получаемые электрохимическим путем в металлических нанопленках, могут быть в дальнейшем исследованы на предмет обнаружения размерных эффектов, в том числе и магнитных.

При использовании в качестве подложки алюминиевой фольги обнаружено, что электрохимические плёнки никеля на её поверхности получают неоднородными при различных токовых режимах. Это значит, что у никеля низкая сцепляемость с алюминием. Низкое сцепление никеля с алюминием объясняется наличием оксидной пленки на поверхности алюминия. Избежать образования окисла на поверхности алюми-

ниевой пленки можно только в условиях отсутствия газов-окислителей (атмосфера инертных газов, вакуум). Поверхность меди обладает гораздо лучшими антикоррозийными свойствами и не окисляется так же быстро, как алюминий.

Для оценки реакционной способности и возможности взаимодействия атомов никеля с поверхностными атомами алюминия и меди нами проведен расчет энергий связей димеров по методам квантовой химии NDDO PM3 и HF (базис 6-31G**) [19; 20]. Расчетные данные приведены в таблице. При проведении расчетов учитывалось минимальная мультиплетность (для данных молекул $2S + 1 = 2$), парные электронные состояния определялись по методу UHF методу (неограниченный метод Хартри – Фока) [19]. Межатомное расстояние определялось из условия оптимизации геометрии методом NDDO PM3.

Таблица. Расчетные энергии связей гетеродимеров металлов

Table. Calculated bond energies of metal heterodimers

Соединение	Межатомное расстояние, нм	Энергия системы, эВ (NDDO PM3)	Энергия системы, эВ (HF, 6-31G**)
Ni-Cu	0,217	-4,85	-85610,4
Ni-Al	0,245	-4,06	-47586,3

Полученные расчеты также подтверждают более сильную связь меди и никеля по отношению к структуре алю-

миний – никель. Значительное различие абсолютных величин энергий по методам PM3 и HF объясняется существен-

ным различием расчета энергии и сла-
гаемых гамильтониана молекулы [20].

Выводы

Таким образом, были получены электрохимическим путем однородные никелевые плёнки на меди и обнаружены их следующие свойства:

- повторяют структуру поверхности подложки при большой шероховатости Cu и малой толщине Ni ($d \leq R_a$);
- имеют хорошую сцепляемость с медью, но низкую с алюминием;
- уменьшают шероховатость поверхности, на которую их осаждают, при достаточной толщине ($d > R_a$);
- нанопленки никеля неоднородны по толщине – они имеют минимальную толщину в области пиков шероховатостей и максимальную в области впадин;
- полученные гладкие и неоднородные по толщине наноплёнки никеля хорошо формируются при плотности тока $j \approx 5$ мкА/мм² и $t \approx 5$ -6 минут.

Для экспериментального получения цельных пленок никеля на поверхности меди необходима предварительная оценка шероховатости подложки, так чтобы пленка никеля имела среднюю толщину, превосходящую по величине шероховатость меди. Никелевый анод для получения максимально однородной по толщине пленки необходимо располагать по центру площади границы раздела воздух – электролит.

Известно, что магнитные свойства ультратонких пленок никеля зависят от условий получения, однако свойства образующихся нанопленок исследованы не полностью. Полученные в ходе исследования никелевые электрохимические нанопленки могут служить научным объектом для обнаружения значимых размерных эффектов (управление проводимостью, намагниченностью, термодинамическими параметрами).

Список литературы

1. Румянцева К. Е. Физические и технологические свойства покрытий. Иваново: Иванов. гос. хим.-техн. ун-т, 2018. 80 с.
2. Vaz C. A. F., Bland J. A. C., Lauhoff G. Magnetism in ultrathin film structures // Reports on Progress in Physics. 2008. Vol. 71, is. 5. P. 056501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/5/056501>.
3. Anatomy of large perpendicular magnetic anisotropy in free-standing Co/Ni (111) multilayer / Indra Pardede, Daiki Yoshikawa, Tomosato Kanagawa [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 500. P. 166357. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166357>.
4. Electroless deposition of Ni-Fe alloys on scaffolds for 3D nanomagnetism / P. Pip, C. Donnelly, M. M. Döbeli [et al.]. // Nano micro small. 2020. Vol. 16, no. 44. P. 2004099. <https://doi.org/10.1002/sml.202004099>.

5. Maximizing necking-delayed fracture of sandwich-structured Ni/Cu/Ni composites / Fei Liang, Hai-Feng Tan, Bin Zhang [et al.] // Scripta Materialia. 2017. Vol. 134, no. 6. P. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.032>.
6. Апокин И. А. Технология изготовления ферромагнитных пленок. М.: Физматлит, 2016. 80 с.
7. Бережная А. Г. Электрохимические технологии и материалы. Ростов н/Д; Таганрог: Южный федер. ун-т, 2017. 118 с.
8. Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров. М.: Наука, 2017. 208 с.
9. Поляков Н. Н., Мицук С. В., Филиппов В. В. Капельный метод электрохимического осаждения контактов металл-полупроводник и исследование их свойств // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 2. С. 30–34.
10. Джумалиев А. С., Никулин Ю. В., Филимонов Ю. А. Шероховатость поверхности и магнитные свойства поликристаллических пленок Co/SiO₂/Si(100), полученных магнетронным распылением на постоянном токе // Радиотехника и Электроника. 2017. Т. 54, № 3. С. 347–351.
11. Джумалиев А. С., Никулин Ю. В., Филимонов Ю. А. Магнетронное осаждение тонких пленок Cu (200) на подложки Ni(200)/SiO₂/Si // Журнал технической физики. 2014. Т. 84, вып. 7. С. 152–155.
12. Логинов Б. А., Логинов П. Б., Логинов В. Б. Зондовая микроскопия: применения и рекомендации по разработке // Наноиндустрия. 2019. Т. 12, № 6. С. 352–365.
13. Chen C. J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York: Oxford University Press, 2015. 488 p.
14. Филиппов В. В., Лузянин С. Е., Емельянов В. М. Моделирование электрических полей в неоднородных полупроводниках и композитных структурах при зондовых измерениях // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2019. Т. 9, № 3. С. 64–78.
15. Filippov V. V., Mitsuk S. V., Luzyanin S. E. Electric Field Mathematical Modelling at Probe Measurement in Anisotropic Semiconductor Films // Proceedings - 2019 1st International Conference on Control Systems, Mathematical Modelling, Automation and Energy Efficiency, SUMMA 2019. Lipetsk, 2019. P. 465–468. <https://doi.org/10.1109/SUMMA48161.2019.8947507>.
16. Влияние текстуры пленок никеля на размеры оксидных наноструктур, полученных методом локального анодного окисления / А. Ю. Павлова, Ю. В. Никулин, А. С. Джумалиев [и др.] // Наноинженерия. 2018. Т. 11, № 5. С. 14–20.
17. Houselt A. van, Zandvliet H. J. W. Colloquium: Time-resolved scanning tunneling microscopy // Reviews of Modern Physics. 2010. Vol. 82. P. 1593–1605. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1593>.

18. Особенности формирования топографии поверхности конструкционной стали 09Г2С при ультразвуковой ударно-фрикционной упрочняющей обработке / Н. В. Лежкин, А. В. Макаров, С. Н. Лучко [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т. 22, № 2. С. 16–29. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2020-22.2-16-29>.

19. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-Пресс, 2017. 224 с.

20. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов н/Д: Феникс, 1997. 560 с.

References

1. Rumyantseva K. E. *Phizicheskie i tehicheskie svoystva pokritiy* [Physical and technological properties of coatings]. Ivanovo, Ivanovo St. Univ. of Chemical Technology Publ., 2018. 80 p.

2. Vaz C. A. F., Bland J. A. C., Lauhoff G. Magnetism in ultrathin film structures. *Reports on Progress in Physics*, 2008, vol. 71, is. 5, pp. 056501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/5/056501>.

3. Indra Pardede, Daiki Yoshikawa, Tomosato Kanagawa, eds. Anatomy of large perpendicular magnetic anisotropy in free-standing Co / Ni (111) multilayer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 500, pp. 166357. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166357>.

4. Pip P., Donnelly C., Döbeli M., eds. Electroless deposition of Ni – Fe alloys on Scaffolds for 3D Nanomagnetism. *Nano micro small*, 2020, vol. 16, no. 44, pp. 2004099. <https://doi.org/10.1002/sml.202004099>.

5. Fei Liang, Hai-Feng Tan, Bin Zhang, eds. Maximizing necking-delayed fracture of sandwich-structured Ni / Cu / Ni composites. *Scripta Materialia*, 2017, vol. 134, no. 6, pp. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.032>.

6. Apokin I. A. *Tehnologia izgotovleniya ferromagnitnih plynok* [Ferromagnetic films manufacturing technology]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2016. 80 p.

7. Berezhnaya A. G. *Elektrohimicheskie tehnologii i materialy* [Electrochemical technologies and materials]. Taganrog, Southern Federal Univ. Publ., 2017, 118 p.

8. Virbilis S. *Galvanotehnika dlya masterov* [Electroplating for craftsmen]. Moscow, Nauka Publ., 2017. 208 p.

9. Polyakov N. N., Mitsuk S. V., Filippov V. V. *Kapelniy metod elektrohimicheskogo osajdeniya kontaktov metal-poluprovodnik i issledovanie ih svoystv* [Drop method of electrochemical deposition of metal-semiconductor contacts and research of their properties]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Factory laboratory. Diagnostics of materials*, 2006, vol. 72, no. 2, pp. 30–34.

10. Dzhumaliev A. S., Nikulin Yu. V., Filimonov Yu. A. Sherohovatosty poverhnosti i magnitnie svoistva polikrystallicheskih plenok Co / SiO₂ / Si (100), poluchennykh magnetronnim raspileniem na postoyannom toke [Surface roughness and magnetic properties of Co / SiO₂ / Si (100) polycrystalline films obtained by DC magnetron sputtering]. *Radiotekhnika i elektronika = Radio Engineering and Electronics*, 2017, vol. 54, no. 3, pp. 247–251.
11. Dzhumaliev A. S., Nikulin Y. V., Filimonov Y. A. Magnetronnoe osazhdenie tonkikh plenok Cu (200) na podlozhki Ni(200)/SiO₂/Si [Magnetron sputtering of thin Cu(200) films on Ni(200)/SiO₂/Si substrates]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*, 2014, vol. 59, no. 7, pp. 1097–1100. <https://doi.org/10.1134/S106378421407010X>.
12. Loginov B. A., Loginov P. B., Loginov V. B. Zondovaya mikroskopiya: primeneniya i rekomendacii po razrabotke [Probe microscopy: applications and recommendations for development]. *Nanoindustriya = Nanoindustry*, 2019, vol. 12, no. 6, pp. 352–365.
13. Chen C. J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York, Oxford University Press, 2015. 488 p.
14. Filippov V. V., Luzyanin S. E., Emelyanov V. M. Modelirovanie elektricheskikh polej v neodnorodnykh poluprovodnikakh i kompozicionnykh strukturah pri zondovykh izmereniyah [Modeling of electric fields in inhomogeneous semiconductors and composite structures during probe measurements]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2019, vol. 9, no. 3, pp. 64–78.
15. Filippov V. V., Mitsuk S. V., Luzyanin S. E. Electric field mathematical modeling at probe measurement in anisotropic semiconductor films. *Proceedings, 1st International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency, SUMMA 2019*. Lipetsk, 2019. pp. 465–468. <https://doi.org/10.1109/SUMMA48161.2019.8947507>.
16. Pavlova A. Yu., Nikulin Yu. V., Dzhumaliev A. S., eds. Vliyanie tekstury plenok nikelya na razmery oksidnykh nanostruktur, poluchennykh metodom lokal'nogo anodnogo okisleniya [Influence of the texture of nickel films on the size of oxide nanostructures obtained by the method of local anodic oxidation]. *Nanoinzheneriya = Nanoengineering*, 2018, vol. 11, no. 5, pp. 14–20.
17. Houselt van A., Zandvliet H. J. W. Colloquium: Time-resolved scanning tunneling microscopy // Time-resolved scanning tunneling microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 2010, vol. 82, pp. 1593–1605. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1593>.
18. Lezhnin N. V., Makarov A. V., Luchko S. N., eds. Osobennosti formirovaniya topografii poverkhnosti konstruksionnoi stali 09G2S pri ul'trazvukovoi udarno-friktsionnoi uprochnyayushchei obrabotke [The effect of ultrasonic impact-friction treatment on a surface roughness of 09Mn2Si structural steel]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2020, vol. 22, no. 2, pp. 16–29. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2020-22.2-16-29>.

19. Butyrskaya E. V. Komp'yuternaya himiya: osnovy teorii i rabota s programmami Gaussian i GaussView [Computer chemistry: basic theory and work with Gaussian and GaussView programs]. Moscow, Solon-Press, 2017, 224 p.

20. Minkin V. I., Simkin B. Ya., Minyaev R. M. Teoriya stroeniya molekul [The theory of the structure of molecules]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 1997. 560 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Филиппов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры математики и физики, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: wwfilippow@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4323-351X

Vladimir V. Filippov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Mathematics and Physics, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansk, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: wwfilippow@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4323-351X

Лузянин Сергей Евгеньевич, старший преподаватель кафедры информатики, информационных технологий и защиты информации, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского», г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: luzyanin_se@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9788-6500

Sergey E. Luzyanin, Senior Lecturer of the Department of Informatics, Information Technologies and Information Security, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: luzyanin_se@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9788-6500

Нефедова Елена Сергеевна, студент кафедры математики и физики, Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского», г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: elena.nefyodowa2015@yandex.ru

Elena S. Nefedova, Student of the Department of Mathematics and Physics, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: elena.nefyodowa2015@yandex.ru

Токарева Дарья Васильевна, студент кафедры математики и физики, Липецкий государственный педагогический университет имени П.П. Семенова-Тян-Шанского, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: tokarevadashalis@mail.ru

Daria V. Tokareva, Student of the Department of Mathematics and Physics, Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: tokarevadashalis@mail.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.9

Тепловой механизм воздействия лазерного излучения на поры в поверхностном слое металлических сплавов

Ю. В. Симонов¹, И. В. Ушаков¹ ✉, И. А. Дьяков^{2,1}

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

² Тамбовский государственный технический университет
ул. Советская 106, г. Тамбов 392000, Российская Федерация

✉ e-mail: ushakoviv@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Селективная лазерная обработка является перспективным методом формирования механических свойств поверхностного слоя металлических сплавов. Селективность лазерной обработки проявляется в преимущественном воздействии ударной волны и теплового фронта на дефектные области. В результате в дефектных областях идут процессы релаксации механических напряжений, в то время как бездефектный материал не претерпевает существенных изменений. Это позволяет улучшить механические характеристики материала при сохранении его структурного состояния в целом. Дальнейшее развитие метода селективной лазерной обработки требует изучения теплового механизма воздействия лазерного излучения на дефектные области. Целью работы является исследование взаимодействия теплового фронта, инициированного лазерным импульсом, с дефектами поверхностного слоя металлического сплава.

Методы. Исследовали распространение теплового фронта в поверхностном слое титанового сплава, содержащего систему пор, методом конечных разностей, с помощью компьютерного моделирования.

Результаты. Предложена модель взаимодействия теплового фронта с системой из трёх пор, расположенной параллельно поверхности образца. Разработанная модель может быть использована для выявления специфики взаимодействия волны прогрева с различными дефектами. Специфика теплового механизма воздействия короткоимпульсного лазерного излучения на поры в поверхностном слое металлических сплавов проявляется в искажении теплового фронта и неравномерности прогрева материала.

Заключение. Неравномерность прогрева материала проявляется, в первую очередь, в дефектных областях и может приводить к релаксации напряжений за счёт пластического деформирования нагретого материала. Имеющиеся экспериментальные данные, полученные на образцах, подвергнутых селективной лазерной обработке, свидетельствуют об одновременном увеличении микротвёрдости поверхностного слоя в полтора раза и стойкости к формированию трещин в условиях локального нагружения.

Ключевые слова: прогрев поверхности; моделирование; селективная обработка; поры; поверхностный слой.

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

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90039.

Благодарности. Авторы искренне признательны доктору физико-математических наук, профессору Д. М. Левину за конструктивную критику, ценные советы и полезные дискуссии.

Для цитирования: Симонов Ю. В., Ушаков И. В., Дьяков И. А. Тепловой механизм воздействия лазерного излучения на поры в поверхностном слое металлических сплавов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 77–92.

Поступила в редакцию 27.07.2021

Подписана в печать 27.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Thermal Mechanism of The Influence of Laser Radiation on the Pores in the Surface Layer of Metallic Alloys

Yuri V. Simonov¹, Ivan V. Ushakov¹✉, Igor A. Dyakov^{1,2}

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

² Tambov State Technical University
106 Sovetskaya str., Tambov 392000, Russian Federation

✉ e-mail: ushakoviv@mail.ru

Abstract

Purpose. Selective laser treatment is a promising method for creation the mechanical properties of the surface layer of metal alloys. The selectivity of laser processing is manifested in the predominant effect of the shock wave and the heat front on the defective areas. As a result, mechanical stress relaxation processes occur in the defective areas, while the defect-free material does not undergo significant changes. This makes it possible to improve the mechanical characteristics of the material while maintaining its initial structural state as a whole. Further development of the method of selective laser processing requires investigation the thermal mechanism of the effect of laser radiation on defective areas. The aim of the work is to investigate the interaction of the thermal front initiated by a laser pulse with defects in the surface layer of a metal alloy.

Methods. The propagation of a thermal front in the surface layer of a titanium alloy containing a pore system was studied by the finite difference method and using computer modeling.

Results. A model of the interaction of the heat front with a system of three pores located parallel to the sample surface is proposed. The developed model can be used to identify the specifics of the interaction of the heating wave with various defects. The specificity of the thermal mechanism of the effect of short-pulse laser radiation on the pores in the surface layer of metal alloys is manifested in the distortion of the thermal front and the non-uniform heating of the material.

Conclusion. The non-uniform heating of the material manifests itself, first of all, in the defective areas and can lead to stress relaxation due to plastic deformation of the heated material. The available experimental data obtained on samples subjected to selective laser treatment indicate a simultaneous increase in the microhardness of the surface layer and resistance to crack formation in condition of local loading conditions.

Keywords: surface heating; modeling; selective treatment; pores; surface layer.

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

Acknowledgments: The authors are sincerely grateful to Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor D. M. Levin for constructive criticism, valuable advice and useful discussions.

For citation: Simonov Yu. V., Ushakov I. V., Dyakov I. A. Thermal Mechanism of The Influence of Laser Radiation on the Pores in the Surface Layer of Metallic Alloys. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2021; 11(3): 77–92

Введение

Селективная лазерная обработка является перспективным методом формирования механических свойств тонкого поверхностного слоя металлических сплавов. Принципиальное отличие селективной лазерной обработки от «традиционных» методов [1–4] связано с преимущественным/избирательным воздействием лазерного излучения на отдельные дефектные области: концентраторы механических напряжений, зародыши разрушения, вершины трещин и пр. [5] При этом остальной материал практически не претерпевает изменений. Методом селективной лазерной обработки удаётся одновременно повысить микротвёрдость и вязкость микро-разрушения тонких лент твёрдых и хрупких аморфно-нанокристаллических металлических сплавов [6; 7]. Существенно, что при этом сохраняется исходная аморфно-нанокристаллическая структура материала.

Научное и прикладное значение имеют работы, связанные с исследованием возможности применения принципа селективной лазерной обработки для поликристаллических металлических сплавов [6; 8–11]. Можно выделить некоторые титановые ($\alpha+\beta$)-сплавы [12–15], структура которых имеет определённую аналогию со

структурой аморфно-нанокристаллических металлических сплавов, получаемых контролируемым отжигом из аморфного состояния [16–18]. Ранее была экспериментально показана возможность использования метода селективной лазерной обработки для формирования свойств тонкого поверхностного слоя таких материалов [6; 7]. Дальнейшее развитие метода селективной лазерной обработки требует исследования механизма селективного лазерного воздействия.

Воздействие на поверхность металлического сплава наносекундного лазерного импульса с высокой плотностью мощности сопровождается формированием плазмы лазерного пробоя, ударной волны, импульсного прогрева и пр. [19] Целью данной работы является исследование взаимодействия теплового фронта, инициированного лазерным импульсом, с дефектами поверхностного слоя металлического сплава.

Материалы и методы

В данной работе исследованы титановые сплавы: жаропрочный псевдо α -сплав ВТ18у системы Ti-Al-Zr-Mo-Nb-Si с небольшим присутствием (до 5%) β -фазы и высокопрочный двухфазный ($\alpha+\beta$)-сплав мартенситного класса ВТ9

с содержанием высокотемпературной β -фазы около 10%.

Для лазерной обработки объектов исследования используются два типа лазерных установок, позволяющих получать импульсы наносекундной длительности: ELS-03 и Nd^{3+} : YAG.

Решение тепловой задачи получено методом конечных разностей с помощью компьютерного моделирования.

Результаты и их обсуждение

Селективная лазерная обработка первоначально экспериментально разработана для аморфно-нанокристаллических материалов [5]. Затем селективная лазерная обработка, с учётом коррекции режимов, была использована для формирования свойств титановых сплавов [6; 7]. Избирательность воздействия наносекундных лазерных импульсов обусловлена различным прохождением ударной волны и теплового фронта через «бездефектные» и «дефектные» области материала. В качестве дефектов для модели были выбраны поры. Поры являются распространённым дефектом, как для аморфно-нанокристаллических материалов, так и для титановых сплавов [20; 21]. В качестве лимитирующего фактора правильнее взять особенности наноструктурных материалов, основные структурные элементы которых (кристаллиты, волокна, слои, поры) не превышают 100 нм [16–18]. В работах, посвящён-

ных селективной лазерной обработке аморфно-нанокристаллических металлических сплавов [5], средний размер областей когерентного рассеяния составлял 30...50 нм (для разных метастабильных фаз). В данной работе в качестве пор рассматривали сферические области со средним диаметром 50 нм, заполненные воздухом.

Тепловая задача заключается в исследовании теплопроводности поверхностного слоя металлического сплава толщиной до 15 мкм при условии присутствия пор в материале. Задача температурного поля в общем случае описывается уравнением теплопроводности:

$$\text{div}(\lambda \cdot \text{grad}(T)) = -q - c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); T – температура, К; q – мощность приповерхностных источников теплоты, Вт/м³; c – удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; t – время, с.

Градиент температур показывает направление роста температуры при распространении теплового фронта. Учитывая, что основной источник теплового излучения находится с одной стороны от поверхностного слоя, и температура по мере погружения в сплав будет уменьшаться, в правой части уравнения стоит знак «минус».

В развёрнутом виде уравнение теплопроводности в объёме сплава имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) = -q - c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

В стационарной задаче второе слагаемое в правой части равно нулю, и уравнение (2) имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) = -q.$$

Источники тепла зададим на верхней границе исследуемой поверхности, как условие заданной температуры на ребре модели. Вычисляемая физическая величина – температура T . Примем допущение, что длина поверхностного слоя значительно превышает его ширину и многократно превышает толщину. Тогда тензором по координате z можно пренебречь и решать двумерную задачу. Решение двумерной задачи также нетривиально вследствие существенных различий теплопроводности металла и теплопроводности воздуха. Теплопроводность в точке с координатами (x, y) зависит от среды и изменяется во времени. Примем допущение о равенстве компонентов тензора теплопроводности $\lambda_x = \lambda_y$. Таким образом, следует решать нестационарную задачу. Если в каче-

стве базового численного метода выбрать метод сеток, то решение двумерной задачи целесообразно проводить послойно (покоординатно). Уравнение теплопроводности, например, по координате y , будет иметь вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \forall y \in (0, L), \quad (3)$$

где $a = \lambda/(c \cdot \rho)$ – температуропроводность, м²/с.

Следуя геометрии задачи (рис. 1), введём граничные условия:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=L} = q, \quad (4)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = \alpha \cdot (T(0, t) - T_b),$$

(5)

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); T_b – температура внешней среды, например воздуха, К. На внешней границе условие заданного теплового потока $F_n = -q_s$ примем как $q_s = 0$.

Приповерхностный источник тепла в области 1 описывается выражением

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=L} = q.$$

Естественный теплообмен на участке 2 описывается следующим образом:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = \alpha \cdot (T(0, t) - T_b),$$

где T_b – температура окружающей среды.

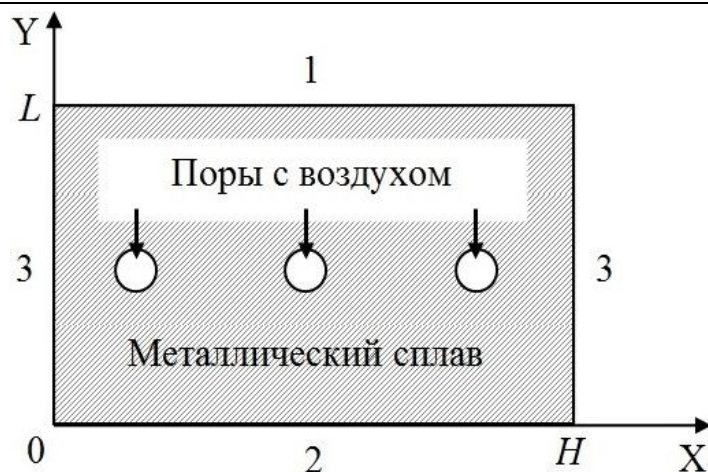


Рис. 1. Геометрия задачи и граничные условия: 1 – приповерхностный источник теплоты на границе с воздушной средой; 2 – граница между поверхностным слоем и основным материалом; 3 – внешняя граница, $q_s = 0$

Fig. 1. The geometry and boundary conditions: 1 – a surface heat source at the boundary with the air medium; 2 – the boundary between the surface layer and the base material; 3 – the outer boundary, $q_s = 0$

Определим начальное условие на границе L . Положим, что в начальный момент времени $t = 0$ испытуемый образец не нагрет и его температура T равна температуре окружающей среды T_b :

$$T(y, 0) = T_b.$$

Наличие пор и применение численного метода не позволяют работать с непрерывными величинами, и задачу следует решать послойно с шагом, меньшим среднего диаметра пор (рис. 2).

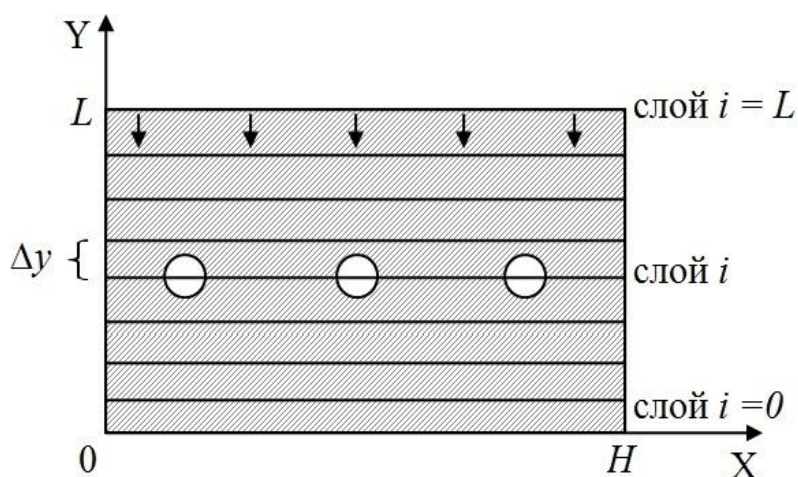


Рис. 2. Геометрия послойного решения задачи

Fig. 2. Geometry of the layer by layer solution

Таким образом, задача поиска температуры T :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, y \in (0, L); \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=L} = q; \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = \alpha \cdot (T(0, t) - T_B); \\ q|_{x=0} = 0; \\ q|_{x=H} = 0; \\ T(y, 0) = T_B. \end{array} \right. \quad (6)$$

В случае решения по слоям i задача принимает вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_i}{\partial t} = a_i \cdot \frac{\partial^2 T_i}{\partial y^2}, y \in (0, L); \\ -\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial y} \Big|_{y=L} = q; \\ -\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial y} \Big|_{y=0} = \alpha \cdot (T_i(0, t) - T_B); \\ q|_{x=0} = 0; \\ q|_{x=H} = 0; \\ T_i(y, 0) = T_B. \end{array} \right. \quad (7)$$

Рассмотрим решение задачи поиска температуры по слою i для фиксированной координаты y как серию подзадач. В этом случае координата x может

принимать значения в интервале от 0 до H , например, с шагом $\Delta x = \Delta y$. Введём для координаты x индекс серии j (рис. 3). Уточнённые значения температуры T обозначим как T^* , а с учётом серии подзадач – как T_j^* .

Если применить линейную интерполяцию температуры в интервале от T_i до T_{i+1} :

$$\frac{T^*(x, 0) - T_i(y_i, 0)}{T_{i+1}(y_i, 0) - T_i(y_i, 0)} = \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i},$$

$$\Delta x = x_{i+1} - x_i,$$

то для решения серии получим краевую задачу:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T^*}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T^*}{\partial x^2}, x \in (0, H); \\ T^*(x_i, t) = T_i(y_i, t); \\ T^*(x_{i+1}, t) = T_{i+1}(y_i, t); \\ T^*(x, 0) = \\ = T_i + \frac{T_{i+1}(y_i, 0) - T_i(y_i, 0)}{\Delta x} \cdot (x - x_i). \end{array} \right.$$

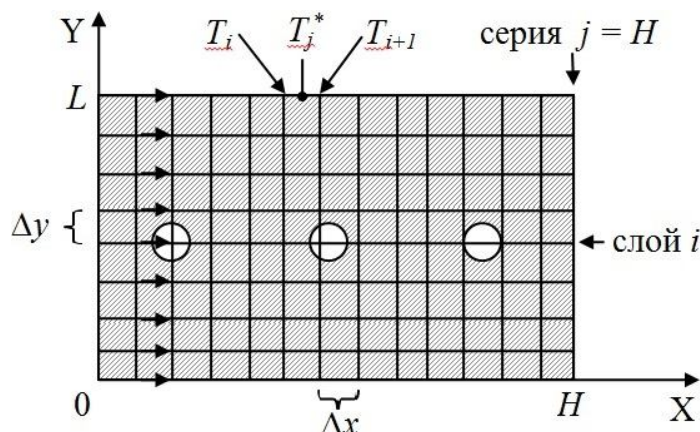


Рис. 3. Геометрия послойного решения задачи по координате X

Fig. 3. Geometry of the layer by layer solution on the X coordinate

При выборе шага решения задачи, например, явным методом сеток следу-

ет учитывать, что соотношение между шагами по времени и координате для

уравнения теплопроводности с коэффициентом температуропроводности a ($\text{м}^2/\text{с}$) должно соответствовать условию $a \cdot \Delta t \leq 0,5 \cdot (\Delta y)^2$ [22–24].

Теплопроводность считали постоянной для металлических сплавов и воздушных пор. Значения коэффициентов теплопроводности: титановые сплавы ВТ18у и ВТ9 $\lambda \approx 21,9 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, воздух $\lambda \approx 0,022 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Плотности: титановые сплавы $\rho_{\text{спл}} \approx 4540 \text{ кг}/\text{м}^3$, воздух $\rho_{\text{возд}} \approx 1,225 \text{ кг}/\text{м}^3$. Температуры: плавления $T_{\text{пл}} \approx 1943 \text{ К}$, кипения $T_{\text{кип}} \approx 3560 \text{ К}$. Удельные теплоёмкости: $c_{\text{спл}} \approx 540 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $c_{\text{возд}} \approx 1007 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Выбрана конфигурация из трёх пор, расположенных в ряд параллельно поверхности сплава. Соответствующее положение пор в образце видно на рисунках 4–5. Размер пор 50 нм, расстояние между соседними порами 100 нм, расстояние от пор до поверхности 150 нм.

В ходе прогрева поверхностного слоя материал нагревается интенсивнее в направлении пор (через 0,15 нс), что можно наблюдать на рисунке 4, а. Локализация максимальной температуры возле пор видна на рисунке 4, б, в то время как между ними температура материала меньше.

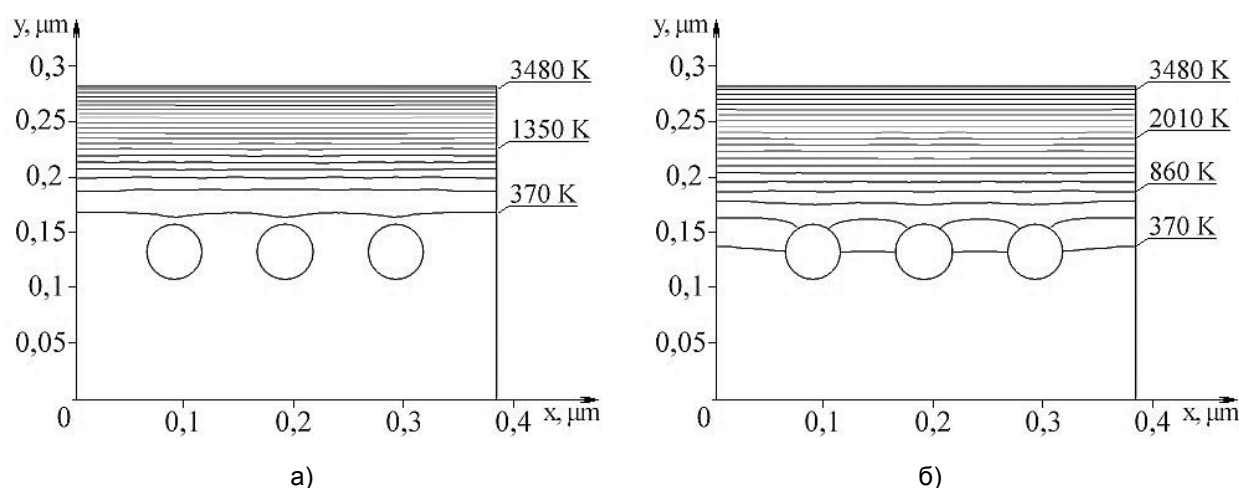


Рис. 4. Распространение изотерм нагрева внутри титанового сплава при обработке единичным лазерным импульсом через: а – $t = 0,15 \text{ нс}$; б – $t = 0,25 \text{ нс}$

Fig. 4. Propagation of heating isotherms inside a titanium alloy after treatment by a single laser pulse: а – $t = 0.15 \text{ ns}$; б – $t = 0.25 \text{ ns}$

На рисунке 5 показан прогрев образца в момент прохождения нижней изотермой с температурой 370 К системы трёх пор ($t = 0,4 \dots 1,25 \text{ нс}$). Обращает на себя внимание меньшая скорость

распространения изотермы 370 К под системой трёх пор (рис. 5, а).

Дальнейший прогрев показан для момента времени 1,25 нс. Материал вблизи пор прогревается быстрее и до более высоких температур по сравне-

нию с бездефектными участками образца. При этом система пор в целом снижает скорость распространения прогрева вглубь образца (рис. 5, б).

При указанном взаимодействии теплового фронта с системой пор могут

быть реализованы эффекты, связанные с локальным перегревом материала, в том числе в результате интерференции. Эффект локального перегрева будет иметь место в дефектных участках материала.

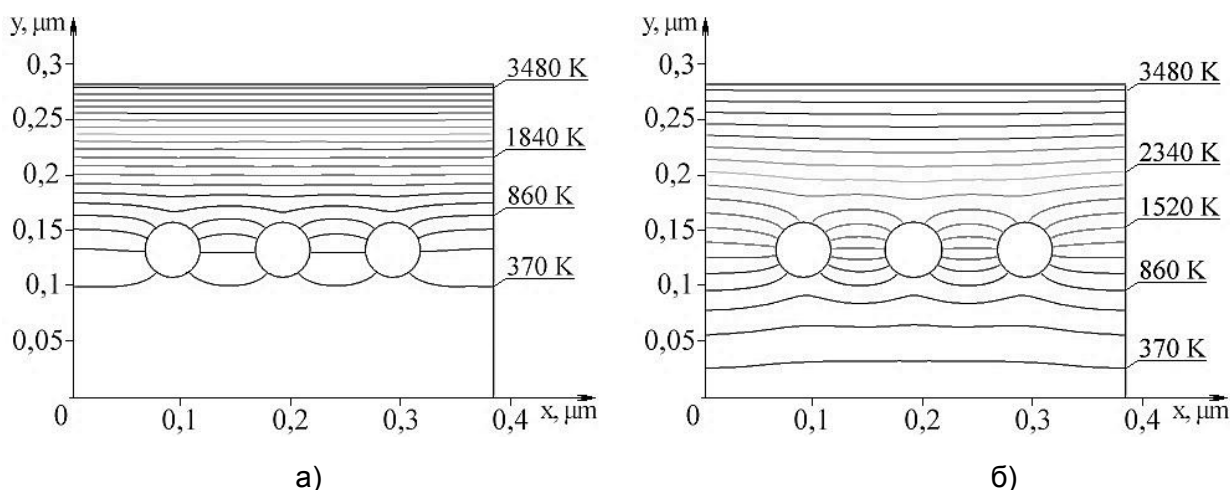


Рис. 5. Прогрев титанового сплава при обработке единичным лазерным импульсом через: а – $t = 0,4$ нс; б – $t = 1,25$ нс

Fig. 5. Heating of a titanium alloy after treatment by a single laser pulse through: а – $t = 0.4$ ns; б – $t = 1.25$ ns

Дефектные области вначале подвергаются воздействию ударной волны (давление до 10^{10} Па), и только затем быстрому и кратковременному прогреву. В неоднородных дефектных областях, находящихся в окружении нагретого материала, может наблюдаться релаксация напряжений, частичное заживление дефектов.

Интервал между лазерными импульсами должен быть достаточно велик. В этом случае материал будет успевать остыть и повторное действие следующего лазерного импульса в серии будет приводить к воздействию на

глубже лежащий от поверхности сплава слой дефектов.

Использование лазерного излучения (ELS-03 и Nd^{3+} : YAG) позволило повысить микротвёрдость сплава ВТ18у в 1,4–1,6 раз [5; 6]. Примечательно, что увеличение микротвёрдости сопровождается одновременным повышением устойчивости к формированию трещин при локальном нагружении пирамидкой Виккерса.

Выводы

1. Разработана модель взаимодействия теплового фронта с порами, расположенными в поверхностном слое металлического сплава. Тепловая задача решена методом конечных разностей с помощью компьютерного моделирования. Предложенная модель может быть использована для выявления специфики прохождения теплового фронта через систему различных дефектов.

2. Тепловой механизм воздействия короткоимпульсного лазерного излучения на поры, расположенные в поверхностном слое металлических сплавов, проявляется в искажении теплового фронта, неравномерности прогрева материала в локальных областях.

3. Прогреву материала предшествует прохождение ударной волны сжатия,

способной инициировать локальные деформации и разрушения. Неравномерность прогрева материала проявляется,

в первую очередь, в дефектных областях и может приводить к релаксации механических напряжений за счёт пластической деформации. Имеющиеся экспериментальные данные, полученные на образцах, подвергнутых селективной лазерной обработке, свидетельствуют об одновременном увеличении микротвёрдости поверхностного слоя в полтора раза и стойкости к формированию трещин в условиях локального нагружения.

Список литературы

1. Dowden J., Schulz W. The theory of laser materials processing // Heat and mass transfer in modern technology. Second ed. Cham: Springer Series in Materials Science. 2017. 432 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56711-2>.

2. Капуткин Д. Е., Дурадзи В. Н., Капуткина Н. А. Ускоренное диффузионное насыщение поверхности металлов при электро-химико-термической обработке // Физика и химия обработки материалов. 2020. № 2. С. 48–57. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2020-2-48-57>.

3. Степанов М. С., Давидян Л. В., Домбровский Ю. М. Структура, фазовый состав и свойства стали после микродугового борохромирования и боромолибденирования // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2018. № 3 (213). С. 124–131.

4. Влияние технологических параметров газопорошковой лазерной наплавки на структурные характеристики восстановленного поверхностного слоя коррозионно-стойких сталей / С. Е. Крылова, С. П. Оплеснин, Н. А. Манаков, А. С. Ясаков, А. О. Стрижов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. № 10 (748). С. 35–40.

5. Сафронов И. С. Закономерности формирования механических свойств аморфно-нанокристаллических металлических сплавов, обработанных лазерными импульсами наносекундной длительности: монография. Саратов: АйПиАрМедиа, 2019. 144 с.

6. Ushakov I. V., Simonov Yu. V. Formation of surface properties of VT18u titanium alloy by laser pulse treatment // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 19 (5). P. 2051–2055. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.072>.

7. Симонов Ю. В., Ушаков И. В. Механические свойства поверхностных структур титанового сплава ВТ9 после многократной локальной обработки наносекундными лазерными импульсами // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика*. 2020. № 2. С. 19–35. <https://doi.org/10.18384/2310-7251-2020-2-19-35>.

8. Densification, microstructure, and mechanical properties of additively manufactured 2124 Al–Cu alloy by selective laser melting / J. Deng, C. Chen, W. Zhang, Y. Li, R. Li, K. Zhou // *Materials*. 2020. Vol. 13(19). P. 4423. <https://doi.org/10.3390/ma13194423>.

9. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting / A. B. Spierings, K. Dawson, T. Heeling, P. J. Uggowitzer, R. Schaublin, F. Palm, K. Wegener // *Materials and Design*. 2017. Vol. 115. P. 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.040>.

10. Effect of aging treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-3.02Mg-0.2Sc-0.1Zr alloy printed by selective laser melting / R. Li, H. Chen, H. Zhu, M. Wang, C. Chen, T. Yuan // *Materials and Design*. 2019. Vol. 168. P. 107668. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107668>.

11. Селективное лазерное плавление интерметаллидного титанового сплава / А. А. Попович, В. Ш. Суфияров, И. А. Полозов, А. В. Григорьев // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018. № 1. С. 26–35. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-26-35>.

12. The influence of heat treatment temperature on microstructures and mechanical properties of titanium alloy fabricated by laser melting deposition / W. Wang, X. Xu, R. Ma, G. Xu, W. Liu and F. Xing // *Materials*. 2020. Vol. 13(18). P. 4087. <https://doi.org/10.3390/ma13184087>.

13. Li W., Zhou Z. Research on ultrasonic array testing methods of laser additive-manufacturing titanium alloy // *Journal of Mechanical Engineering*. 2020. Vol. 56(8). P. 141–147. <https://doi.org/10.3901/JME.2020.08.141>.

14. Formation of residual stresses in the surface layers of titanium alloy targets irradiated with high-current pulsed electron beams / V. A. Shulov, I. G. Steshenko, D. A. Teryaev, Yu. A. Perlovich, M. G. Isaenkova, V. A. Fesenko // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. Vol. 10(3). P. 529–531. <https://doi.org/10.1134/S2075113319030407>.

15. Texture formation in the surface layer of VT6 alloy targets irradiated by intense pulsed electron beams / V. A. Shulov, A. N. Gromov, D. A. Teryaev, Y. A. Perlovich, M. G. Isaenkova, V. A. Fesenko // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8(3). P. 387–391. <https://doi.org/10.1134/S2075113317030212>.
16. Глезер А. М., Шурыгина Н. А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013. 452 с.
17. Гочжун Ц., Ван И. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. М.: Научный мир, 2012. 515 с.
18. Абросимова Г. Е. Эволюция структуры аморфных сплавов // *Успехи физических наук*. 2011. Т. 181, № 12. С. 1265–1281. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112b.1265>.
19. Laser shock peening and its applications: a review / R. Sundar, P. Ganesh, R. Kishor Gupta, G. Ragvendra, B. K. Pant, K. Vivekanand, K. Ranganathan, K. Rakesh, K. S. Bindra // *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2019. Vol. 6. P. 424–463. <https://doi.org/10.1007/s40516-019-00098-8>.
20. Antony K., Clint T. C., Rakeshnath T. R. Study of porosity and build rate of the selective laser melting (SLM) of titanium and its statistical modelling for optimization // *Lasers in Engineering*. 2020. Vol. 47, is. 1-3. P. 95–111.
21. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones / S. A. Khairallah, A. T. Anderson, A. Rubenchik, W. E. King // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 108(16). P. 36–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.014>.
22. Компьютерное моделирование процессов переноса и деформаций в сплошных средах / В. Е. Анкудинов, Д. Д. Афлятунова, М. Д. Кривилев, Г. А. Гордеев. Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2014. 108 с.
23. Purin M., Zakharevich A., Gutareva N. Mathematical modeling of melting during laser heating of metal plate // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 110. P. 01070. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201711001070>.
24. Распространение теплового потока через материалы с шаровой полостью / А. И. Шарапов, А. А. Черных, А. Г. Ярцев, А. В. Пешкова // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2019. Т. 9, № 1 (30). С. 49–55.

References

1. Dowden J., Schulz W. The theory of laser materials processing. heat and mass transfer in modern technology. Second ed. Cham, Springer Series in Materials Science, 2017. 432 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56711-2>.

2. Kaputkin D. E., Duradji V. N., Kaputkina N. A. Uskorennoye diffuzionnoye nasyshcheniye poverkhnosti metallov pri elektro-khimiko-termicheskoy obrabotke [Accelerated diffusion saturation of the metal surface during electro-chemical-thermal treatment]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and chemistry of materials processing*, 2020, no. 2, pp. 48–57. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2020-2-48-57>.
3. Stepanov M.S., Davidyan L.V., Dombrovsky Yu.M. Struktura, fazovyy sostav i svoystva stali posle mikrodugovogo borokhromirovaniya i boromolibdenirovaniya [Structure, phase composition and properties of steel after microarc boron chromium plating and boron molybdenum plating]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Volgograd State Technical University*, 2018, no. 3 (213), pp. 124–131.
4. Krylova S. E., Oplesnin S. P., Manakov N. A., Yasakov A. S., Strizhov A. O. Vliyaniye tekhnologicheskikh parametrov gazoporoshkovoy lazernoy naplavki na strukturnyye kharakteristiki vosstanovlennogo poverkhnostnogo sloya korozionnostoykikh staley [Influence of technological parameters of gas-powder laser surfacing on the structural characteristics of the restored surface layer of corrosion-resistant steels]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov = Metal Science and Heat Treatment metals*, 2017, no. 10 (748), pp. 35–40.
5. Safronov I. S. Zakonomernosti formirovaniya mekhanicheskikh svoystv amorfno-nanokristallicheskikh metallicheskh splavov, obrabotannykh lazernymi impul'sami nanosekundnoy dlitel'nosti [Regularities of the formation of mechanical properties of amorphous-nanocrystalline metal alloys treated with laser pulses of nanosecond duration]. Saratov, IPR Media Publ., 2019. 144 p.
6. Ushakov I. V., Simonov Yu. V. Formation of surface properties of VT18u titanium alloy by laser pulse treatment. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 19 (5), pp. 2051–2055. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.072>.
7. Simonov Yu. V., Ushakov I. V. Mekhanicheskiye svoystva poverkhnostnykh struktur titanovogo splava VT9 posle mnogokratnoy lokal'noy obrabotki nanosekundnymi lazernymi impul'sami [Mechanical properties of surface structures of titanium alloy VT9 after repeated local processing with nanosecond laser pulses]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblasnogo universiteta. Seriya: Fizika-Matematika = Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics-Mathematics*. 2020, no. 2, pp. 19–35. <https://doi.org/10.18384/2310-7251-2020-2-19-35>.
8. Deng J., Chen C., Zhang W., Li Y., Li R., Zhou K. Densification, microstructure, and mechanical properties of additively manufactured 2124 Al–Cu Alloy by selective laser melting. *Materials*, 2020, vol. 13(19), pp. 4423. <https://doi.org/10.3390/ma13194423>.

9. Spierings A. B., Dawson K., Heeling T., Uggowitzer P. J., Schaublin R., Palm F., Wegener K. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting. *Materials and Design*, 2017, vol. 115, pp. 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.040>.
10. Li R., Chen H., Zhu H., Wang M., Chen C., Yuan T. Effect of aging treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-3.02Mg-0.2Sc-0.1Zr alloy printed by selective laser melting. *Materials and Design*, 2019, vol. 168, pp. 107668. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107668>.
11. Popovich A. A., Sufiyarov V. Sh., Polozov I. A., Grigoriev A. V. Selektivnoye lazernoye plavleniye intermetallidnogo titanovogo splava [Selective laser melting of intermetallic titanium alloy]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2018, no. 1, pp. 26–35. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-26-35>.
12. Wang W., Xu X., Ma R., Xu G., Liu W. and Xing F. The influence of heat treatment temperature on microstructures and mechanical properties of titanium alloy fabricated by laser melting deposition. *Materials*, 2020, vol. 13 (18), pp. 4087. <https://doi.org/10.3390/ma13184087>.
13. Li W., Zhou Z. Research on ultrasonic array testing methods of laser additive-manufacturing titanium alloy. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, vol. 56(8), pp. 141–147. <https://doi.org/10.3901/JME.2020.08.141>.
14. Shulov V. A., Steshenko I. G., Teryaev D. A., Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G., Fesenko V. A. Formation of residual stresses in the surface layers of titanium alloy targets irradiated with high-current pulsed electron beams. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10(3), pp. 529–531. <https://doi.org/10.1134/S2075113319030407>.
15. Shulov V. A., Gromov A. N., Teryaev D. A., Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G., Fesenko V. A. Texture formation in the surface layer of VT6 alloy targets irradiated by intense pulsed electron beams. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8(3), pp. 387–391. <https://doi.org/10.1134/S2075113317030212>.
16. Glezer A. M., Shurygina N. A. Amorfno-nanokristallicheskiye splavy [Amorpho-nanocrystalline alloys]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2013. 452 p.
17. Guozhong Ts., Wang I. Nanostruktury i nanomaterialy. Sintez, svoystva i primeniye [Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and application]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2012. 515 p.
18. Abrosimova G. E. Evolyutsiya struktury amorfnykh splavov [Evolution of the structure of amorphous alloys]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2011, vol. 181, no. 12, pp. 1265–1281. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112b.1265>.

19. Sundar R., Ganesh P., Gupta R. K., Ragvendra G., Pant B. K., Vivekanand K., Ranganathan K., Rakesh K., Bindra K. S. Laser shock peening and its applications: a review. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, 2019, vol. 6, pp. 424–463. <https://doi.org/10.1007/s40516-019-00098-8>.
20. Antony K., Clint T. C., Rakeshnath T. R. Study of porosity and build rate of the selective laser melting (SLM) of titanium and its statistical modelling for optimization. *Lasers in Engineering*, 2020, vol. 47(1-3), pp. 95–111.
21. Khairallah S. A., Anderson A. T., Rubenchik A., King W. E. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones. *Acta Materialia*, 2016, vol. 108(16), pp. 36–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.014>.
22. Ankudinov V. E., Aflyatunova D. D., Krivilev M. D., Gordeev G. A. Komp'yuternoye modelirovaniye protsessov perenosa i deformatsiy v sploshnykh sredakh [Computer modeling of transfer and deformation processes in continuous media]. Izhevsk, Udmurtsk Univ. Publ., 2014. 108 p.
23. Purin M., Zakharevich A., Gutareva N. Mathematical modeling of melting during laser heating of metal plate. *MATEC Web of Conferences*, 2017, vol. 110, pp. 01070. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711001070>.
24. Sharapov A. I., Chernykh A. A., Yartsev A. G., Peshkova A. V. Rasprostraneniye teplovogo potoka cherez materialy s sharovoy polost'yu [Distribution of heat flow through materials with a spherical cavity]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2019, vol. 9, no. 1 (30), pp. 49–55.

Информация об авторах / Information about the Authors

Симонов Юрий Владимирович, аспирант, ассистент кафедры физики, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: simonov.yuv@mail.ru

Yuri V. Simonov, Post-Graduate Student, Assistant of the Department of Physics, National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russian Federation, e-mail: simonov.yuv@mail.ru

Ушаков Иван Владимирович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой 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, Head 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

Дьяков Игорь Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационные процессы и управление», Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов; доцент кафедры физики, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация,
e-mail: nanogalvanotech@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-1231-7411

Igor A. Dyakov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of “Information Processes and Management”, Tambov State Technical University, Tambov; Associate Professor of the Department of Physics, National Research Technological University “MISIS”, Moscow, Russian Federation,
e-mail: nanogalvanotech@mail.ru,
ORCID: 0000-0003-1231-7411

Оригинальная статья / Original article

УДК 620.17, 531.728

Влияние структурных свойств люминофоров на повышение индекса цветопередачи белого светодиода

А. П. Кузьменко¹, Д. П. Аникин², В. В. Родионов¹ ✉

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

² ООО «Русид»,
Территория Северная промзона, участок 95, г. Армавир 352900, Российская Федерация

✉ e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Определить влияния содержания и форм компонентов люминесцентных веществ со структурой граната (LuAG, YAGG, YAG) и вюрцита (SCASN, CASN) на излучательные свойства белых светодиодов.

Методы. Проведены электронные микроскопические исследования в совокупности с энергодисперсионным и рентгенофазовым анализами порошковых образцов производства ООО «Монокристалл Пасты». Светотехнические параметры определялись с помощью конфокального рамановского и флуоресцентного спектрометра OmegaScore под действием излучения синего лазера.

Результаты. Выстроено корреляционное влияние на флуоресцентные спектры состава порошковых материалов со структурой граната (LuAG, YAGG, YAG) и вюрцита (SCASN, CASN), проведен их анализ и описаны перспективные подходы по усовершенствованию структуры белых светодиодов и повышению индекса цветопередачи. Проведен теоретический расчет содержания красного компонента.

Заключение. Основной задачей светодиодного источника в настоящее время является преобразование синего света полупроводникового кристалла типа InGaN в белый свет в широком диапазоне частот. Белые светодиодные лампы, обладающие многообещающими характеристиками, такими как небольшой размер, безопасность, длительный срок службы и световая эффективность, в скором будущем выступят в качестве альтернативы естественному свету вследствие высокого индекса цветопередачи, характеризующего контрастность отображения предметов облучаемым светом. В результате исследований установлено прямое влияние состава и структуры фотолюминесцентных веществ на излучательные свойства светодиода. Так включением галлия в иттрий-алюминиевый гранат длина волны максимума флуоресценции уменьшается от 547 нм до 523 нм. При замещении в нитридном люминофоре стронция кальцием происходит изменение спектра в сторону красных цветов, а именно с 600 до 650 нм. При многокомпонентном люминофоре, включающем наличие нескольких люминофоров, светодиодный источник способен перекрыть весь диапазон частот видимого излучения и соответствовать естественному освещению.

Ключевые слова: люминесцирующие материалы; светоизлучающий диод; рентгенофазовый анализ; энергодисперсионный анализ; растровая электронная микроскопия.

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

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации № 0851-2020-0035.

© Кузьменко А. П., Аникин Д. П., Родионов В. В., 2021

Для цитирования: Кузьменко А. П., Аникин Д. П., Родионов В. В. Влияние структурных свойств люминофоров на повышение индекса цветопередачи белого светодиода // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 93–108.

Поступила в редакцию 02.07.2021

Подписана в печать 27.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Influence of the Structural Properties of Phosphors on the Color Rendering Index of a White LED

Alexander P. Kuzmenko¹, Dmitry P. Anikin², Vladimir V. Rodionov¹ ✉

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

² LLC "RUSID"
Severnaya Promzona territory, sec. 95/5, Armavir 352900, Russian Federation

✉ e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru

Abstract

Purpose of research. Determine the content and forms of components of luminescent substances with the structure of garnet and nitride on the emissive properties of white LEDs.

Methods. Electron microscopic studies were carried out in conjunction with energy dispersive and X-ray phase analyzes of powder samples, produced by LLC "Monocrystal Paste". Lighting parameters were determined using a confocal Raman and fluorescence spectrometer OmegaScope with blue laser radiation.

Results. The correlation effect of physical and mechanical characteristics on the fluorescence spectra of powder materials with the garnet and nitride structure is built, their analysis and promising approaches to improving the structure of white LEDs and the color rendering index are carried out. The theoretical calculation of the content of the red component has been carried out.

Conclusion. Offering promising characteristics such as small size, safety, long life and luminous efficiency, white LED lamps perform in a high CRI alternative to natural light, which characterizes the contrast in which objects are displayed by irradiated light. The main purpose of the LED source is to convert the blue light of an InGaN semiconductor crystal into white light over a wide frequency range. As a result of the research, the direct influence of the composition and structure of photoluminescent substances on the emissive properties of the LED has been established. Thus, by including gallium in yttrium-aluminum garnet, the wavelength of the fluorescence maximum decreases from 547 nm to 523 nm. When strontium is replaced in the nitride phosphor with calcium, the shape changes towards red, namely from 600 nm to 650 nm. With a multicomponent phosphor, including both phosphors, the LED source crosses the entire frequency range of visible radiation.

Keywords: luminescent materials; light-emitting diode; X-ray phase analysis; energy dispersive analysis; scanning electron microscopy.

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

Funding: This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 0851-2020-0035.

For citation: Kuzmenko A. P., Anikin D. P., Rodionov V. V. Influence of the Structural Properties of Phosphors on the Color Rendering Index of a White LED. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika*

Received 02.07.2021

Accepted 27.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

Светоизлучающие диоды в широком диапазоне (белые СИД) появились более 20 лет назад. С тех пор непрерывно улучшались их светотехнические характеристики с увеличением доли светодиодного освещения. Современные светодиоды уже превосходят по своим характеристикам другие источники света. Световая эффективность производимых светодиодов достигла 160 лм/Вт при расчетном пределе 240 лм/Вт. Для получения белого света излучение чипа в синем диапазоне преобразуется в видимое люминофором, состав которого отвечает за улучшение количественных и качественных характеристик света. Энергетическая отдача в преобразовании излучения чипом современными люминофорами преодолевает 45% при естественном пределе 75%.

Цветовые характеристики белого СИД в сравнении с солнечным светом в настоящее время невысоки и в основном определяются свойствами люминофоров вследствие особенностей устройства белых СИД. Для создания в них белого света высокого качества должны применяться несколько преобразователей энергии излучения синего полупроводникового кристалла, причем чем выше смещение длины волны, тем сложнее это реализовать при неизбеж-

ных потерях в световой эффективности. В связи с этим особенную роль в настоящее время играет красный люминофор, позволяющий создавать свет со значением индекса цветопередачи (Colour rendering index (CRI) или R_a) до 95, что сопоставимо с лампой накаливания в контрастности оттенков и красок освещаемых предметов. Исследователи посвятили время поиску красных люминофоров, чтобы компенсировать недостаток красного компонента. Наиболее известны сульфидные, оксидные и нитридные люминофоры, например: ZnCdS:Ag^+ , Cl^- , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $(\text{Gd}_{1.83}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3\text{:Eu}_{0.12}^{3+}$, LiEuW_2O_8 , $\text{CaSiN}_2\text{:Ce}$, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ и $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$. Чтобы преодолеть низкую эффективность преобразования красного люминофора, можно создать кластер светодиодов белого света с использованием красного светодиода с зеленым и желтым люминофором, возбуждаемых синим светодиодным кристаллом [1].

Современный белый светодиод не может полноценно функционировать без фотолюминесцентных материалов, технология синтеза которых полностью определяет такие основные параметры, как морфология, состав, излучательные характеристики, эффективность преобразования энергии. На данный момент

наиболее распространенными и отработанными являются методы твердотельного синтеза, лазерной абляции, золь-геля [2], гидротермального синтеза [3], пиролитического распыления, соосаждения, синтеза с использованием горения [4]. Этими методами можно получить гранаты, в которых иттрий и алюминий частично или полностью замещены на гадолиний, скандий, галлий, железо и другие элементы.

Для модификации люминесцентного материала необходимо проводить поверхностную обработку готового материала, используя кремнийорганические добавки, которые создают на поверхности частиц люминофора сплошное и прочное защитное покрытие, обеспечивающее по сравнению с исходным люминофором высокую термическую и химическую стойкость, но при этом достаточно прозрачное по отношению к возбуждающему и излучаемому свету.

В светоизлучающих диодах белого цвета свечения нашли широкое применение люминесцентные материалы на основе $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce) [5]. В настоящее время имеется огромное количество публикаций по синтезу и исследованию алюминиевого граната, активированного церием. Однако следует отметить, что получение люминофоров на основе YAG:Ce [6] с высокой яркостью, подобной свечению квантовых точек [7], технологически сложно и требует выверенного состава и размеров частиц. Имеется большое количе-

ство работ о влиянии добавок различных лантаноидов на характеристики люминофоров. В данной работе проводится сравнение люминофоров со структурой граната (LuAG, YAGG, YAG) [8] и вюрцита (SCASN, CASN) со спектральными характеристиками белых светодиодов ведущих мировых производителей.

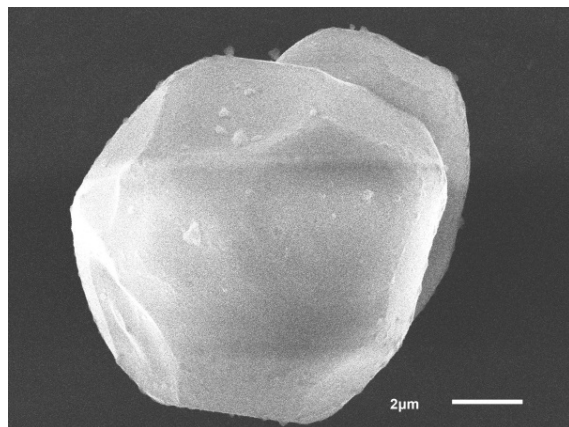
Материалы и методы

Принципиально все люминофоры, предназначенные для белых СИД, представляют собой порошки из микрокристаллов, различающиеся степенью дисперсности, кристалличности и формой [9]. Размер характерных структур составляет несколько микрон, максимальные размеры которых обычно не превышают 30 мкм. Небольшой размер частиц упрощает использование в светодиодах с малым резонатором, соответствующим длине световой волны работы люминофора. Некоторые люминофоры имеют различающуюся огранку, что свидетельствует о разной степени кристалличности частиц в разных люминофорах. Вследствие различных методик приготовления люминофорного материала морфология поверхности, размер частиц и возможное наличие примесей заметно отличается.

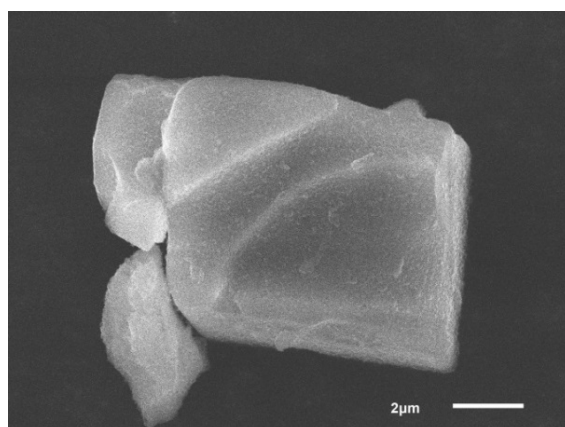
Для микроанализа были предоставлены ООО «Русид» (г. Армавир, Россия) неорганические люминесцентные порошки со структурой граната L-5XXX (рис. 1, а) и вюрцита L-6XXX (рис. 1, б) желтого и красного цветов

маркировки LG-525-M-8, L-540, L-555-M_2, L-625S и L-650 соответственно для белых светоизлучающих диодов производства ООО «Монокристалл Пасты» и компании «Intematix Corpora-

tion», а также светодиоды для поверхностного монтажа STW8A12D-E3 компании «Seoul Semiconductor» и NF2W757GRT-V1 компании «Nichia Corporation».



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения люминофоров, полученных при увеличении $\times 8000$ в режиме вторичных электронов: а – L-5XXX; б – L-6XXX

Fig. 1. Electron microscopic images of phosphors obtained at a magnification of $\times 8000$ in the secondary electron mode: a – L-5XXX; b – L-6XXX

При гранулометрическом анализе (табл.), который проводился с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM6610LV с совмещенным энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments серии X-Max, желтые люминофоры серии LG-525-M-8 показали размер частиц в диапазоне 0,1...12 мкм. Частицы, в которых заключена основная масса вещества, обладают диаметром 8...11 мкм, что больше микронных и субмикронных частиц, не вносящих вклад в излучение. Встречаются небольшие агломераты, в составе которых находятся монокристаллы в количестве 10–15. Желтый люминофор L-540 представлен части-

цами с меньшим характерным размером 1...8 мкм.

Порошок L-555-M_2 имеет иное распределение размера частиц. Присутствует небольшое количество частиц размером 0,1...0,3 мкм, что соответствует выкрашиванию граней кристаллов, в том числе и при транспортировке. Основной состав порошка находится в диапазоне 6...28 мкм. Вследствие отсутствия частиц субмикронных размеров, а также непрореагировавших исходных компонентов (в том числе оксидов и гидрооксидов алюминия и иттрия), агломераты в порошке не образуются, что указывает на более технологический процесс синтеза [3]. Диапазон изменения разме-

ров частиц оранжевого люминофора с индексом L-625S значительно шире: от 2 до 30 мкм. Размер частиц люминофора L-650 почти в два раза превышает L-625S и составляет 10...60 мкм. Соот-

ношения сторон частиц существенно отличаются, возможно, это обусловлено анизотропией условий роста его кристаллов из расплава при дуговой плавке однофазных порошков.

Таблица. Характеристики люминофоров

Table. Characteristics of phosphors

Наименование	Размер, мкм	Положение максимума, нм	FWHM, нм
1. LG-525-M-8	0,1...12	523	585...477 (108)
2. L-540	1...8	524	590...485 (105)
3. L-555-M_2	6...28	547	606...500 (106)
4. L-625S	2...30	600	642...568 (74)
5. L-650	10...60	650	671...582 (89)

По данным РФА (рис. 2) образцов желтого люминофора L-555-M_2 основной фазой при точности до 96,8% являлся $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), формула которого также была подтверждена данными энергодисперсионного анализа в пересчете на атомный состав. Заметим также отсутствие на дифрактограмме пиков примесной фазы иттрий-алюминиевого перовскита $YAlO_3$, формирующегося при недостатке кислорода при синтезе, что положительно влияет на интенсивность флуоресценции в целом. Средний размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Шеррера:

$$d = K\lambda/(\beta \cos\theta),$$

где d – средний диаметр; K – безразмерный коэффициент, который для плоскости (402) равен 1,073; λ – длина волны рентгеновского излучения K_α меди $\lambda = 0,154051$ нм; β – ширина

рефлекса по уровню 0,5 от его интенсивности;

θ – угол рефлекса. от плоскости {402} для основного рефлекса с $2\theta = 33,35^\circ$ дает значение 90 нм для порошка YAG. Таким образом, каждая частица образца состоит из $10^2...10^3$ монокристаллов YAG. По данным микроанализа порошок YAG активирован ионами Се, в случае исследуемой дифрактограммы рефлекс Се максимальной интенсивности с $2\theta = 29,96^\circ$ от плоскости {111} накладывается на рефлекс YAG с $2\theta = 29,74^\circ$ от плоскости {400}.

При синтезе порошков L-540 в иттрий-алюминиевый гранат был внесен дополнительно галлий, что в конечном итоге привело к выращиванию кристаллов иттрий-алюминиево-галлиевого граната $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ (YAGG). Структура YAGG схожа с YAG, параметры решетки изменяются с $2,68\text{\AA}$ до $2,69\text{\AA}$. Вследствие добавления галлия в реак-

ционную зону последовательные изменения $Y_3Al_5O_{12} \rightarrow Y_3Al_4GaO_{12} \rightarrow Y_3Al_3Ga_2O_{12}$, приводят к увеличению содержания галлия, что влияет на длину волны максимума спектра, как это будет показано ниже. Все дифракционные пики образцов прозрачной керамики LG-525-M-8 могут быть хорошо проин-

дексированы в пространственной группе Ia-3d кубического $Lu_3Al_5O_{12}$ (PDF № 73-1368) [10]. Никаких следов других фаз или примесей обнаружено не было, что указывает на то, что легирование ионами Ce^{3+} не привело к образованию каких-либо примесей и не вызвало значительных изменений в решетке.

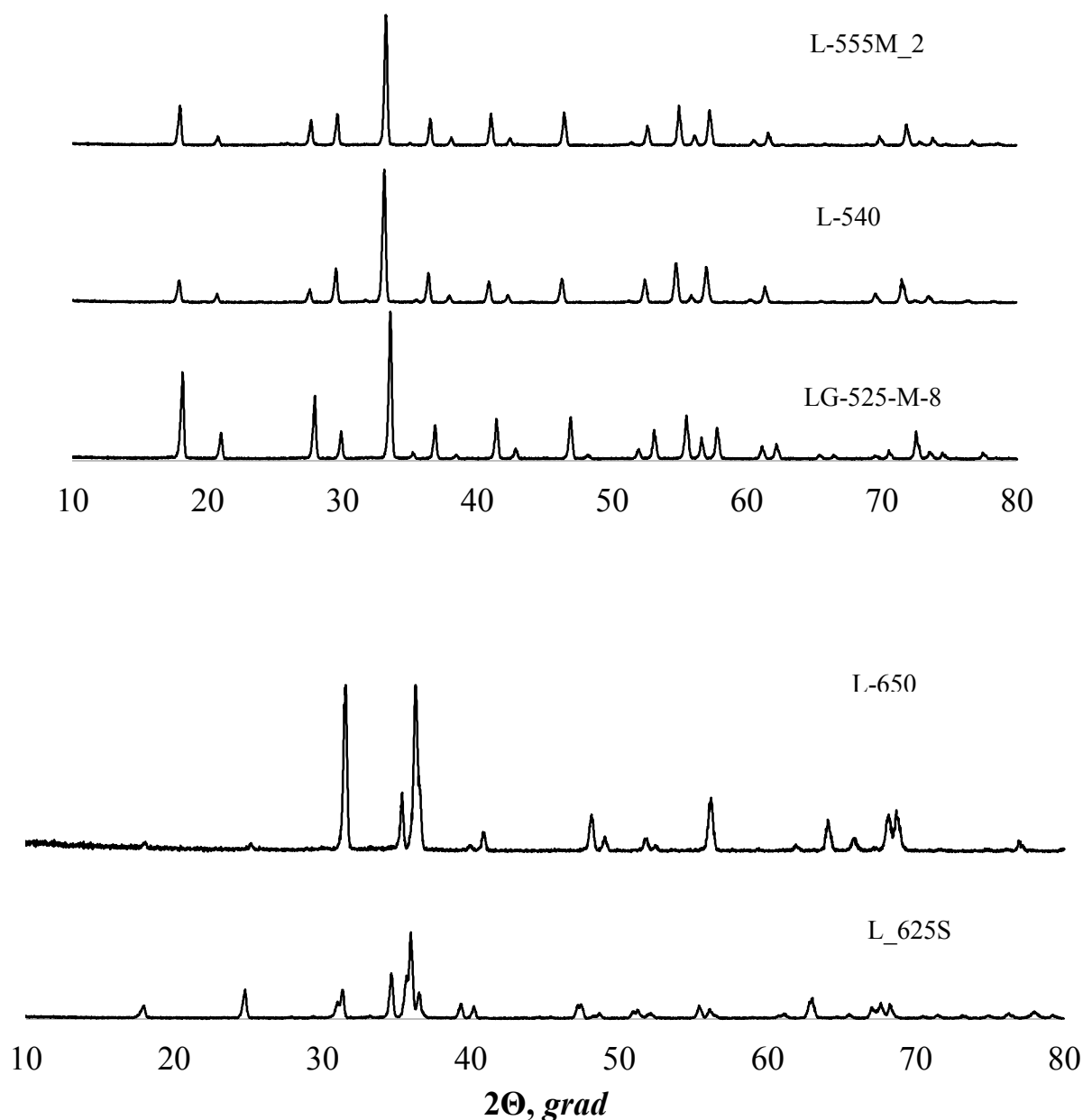


Рис. 2. Дифрактограммы люминофоров

Fig. 2. Diffraction patterns of phosphors

Дифрактограмма образца L-625S представлена нитридом класса SrAlSiN_3 (SASN), часто используемого в качестве красного люминофора, и схожа с другим фосфоресцирующим веществом на основе алюмината стронция [11]. Люминофор SrAlSiN_3 [12] кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $\text{Cmc}2_1$ с параметрами решетки $a = 9,8087 \text{ \AA}$, $b = 5,75600 \text{ \AA}$, $c = 5,16614 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки $= 291,674 \text{ \AA}^3$. В отличие от YAG:Ce изменение параметров решетки SASN происходит допированием в синтез кальция, при этом получая соединение $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$ (SCASN), где $0,2 \leq x \leq 1$ согласно [13]. Однако основной фазой в образце L-625S является $\text{Sr}_{0,962}\text{AlSiN}_3$, которое получается азотированием сплавов SrAlSi и SrAlSi согласно [14], что согласуется с картой данных ICDD 01-077-9189,14. По данным микроанализа содержание Ca варьируется от 2% до 3%, что соответствует значениям x от 0,85 до 0,87 при изменении объема решетки на 0,3%. Токсичных соединений в виде оксида стронция не найдено [15].

Кристаллическая структура порошка L-650 близка к стехиометрическому составу CaAlSiN_3 , при условии недостаточности содержания Al и Ca. По рентгенофазовому анализу образцу L-650 соответствует соединение оксонитридоалюмосиликата $\text{Ca}_{0,88}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{1,09}\text{N}_{2,85}\text{O}_{0,15}$, синтезированное твердофазной реакцией в тройной системе Ca_3N_2 , AlN и Si_3N_4 . Непроореа-

гировавший AlN и Ca израсходовались с образованием стекла или неизвестной фазы в прокаленном порошке. Пространственная группа поликристалла была определена как орторомбическая $\text{Cmc}2_1$ с параметрами решетки $a = 9,80005 \text{ \AA}$, $b = 5,64928 \text{ \AA}$ и $c = 5,06241 \text{ \AA}$. $\text{Ca}_{0,88}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{1,09}\text{N}_{2,85}\text{O}_{0,15}$ образовался за счет создания катионных вакансий в позиции Ca^{2+} в CaAlSiN_3 , который имеет изоморфную структуру с LiSi_2N_3 и NaSi_2N_3 , путем частичного замещения N^{3-} на O^{2-} . Структурно L-650 соответствует L-625, но оксонитридоалюмосиликаты считаются перспективными материалами в силу их химической, физической и термической стабильности.

Для изучения особенностей фотолюминесценции исследуемых материалов в работе применен сканирующий зондовый конфокальный рамановский спектрометр OmegaScope AIST-NT (Россия) [16], в котором включены возможности флуоресцентной микроскопии. При этом достигается как высокое пространственное (400 нм), так и спектральное (до $0,8 \text{ см}^{-1}$) разрешение практически без пробоподготовки. Предварительно с помощью конфокального микроскопа Aist-NT (с наибольшим увеличением до $\times 7670$) проводился выбор области для получения спектров. Спектры определялись на характерных частицах люминофоров. В качестве зондирующего источника в комплексе использовался «синий» лазер [17].

Результаты и их обсуждение

Результаты спектральных измерений для люминофоров представлены в таблице. Положение максимума спектра соответствует определенной цветовой температуре, вследствие чего используется различный люминофор. В общем случае спектр светодиода состоит из двух участков, обусловленных свечением полупроводникового кристалла InGaN и фотолюминофора. При небольшой разнице длин волн максимумов провал на спектре между этими участками минимален. С этой целью смещают первый максимум излучения люминофора к синим цветам, в том числе применяя LuAG или YAGG. Но с

потребительской точки зрения в подобных однокомпонентных источниках света будут отсутствовать «красные» тона в виде низкого индекса цветопередачи R_9 в работе желтого люминофора и, как следствие, общий индекс CRI будет тоже небольшим. Во избежание этого необходимо использовать многокомпонентный люминофор, работающий в различных спектральных диапазонах.

В светодиодах может быть до пяти слоев различных люминофоров, что выравнивает спектр испускания. В зависимости от состава можно проследить корреляцию с длиной волны максимума. Спектры для образцов L-540 и L-625S представлены на рисунке 3.

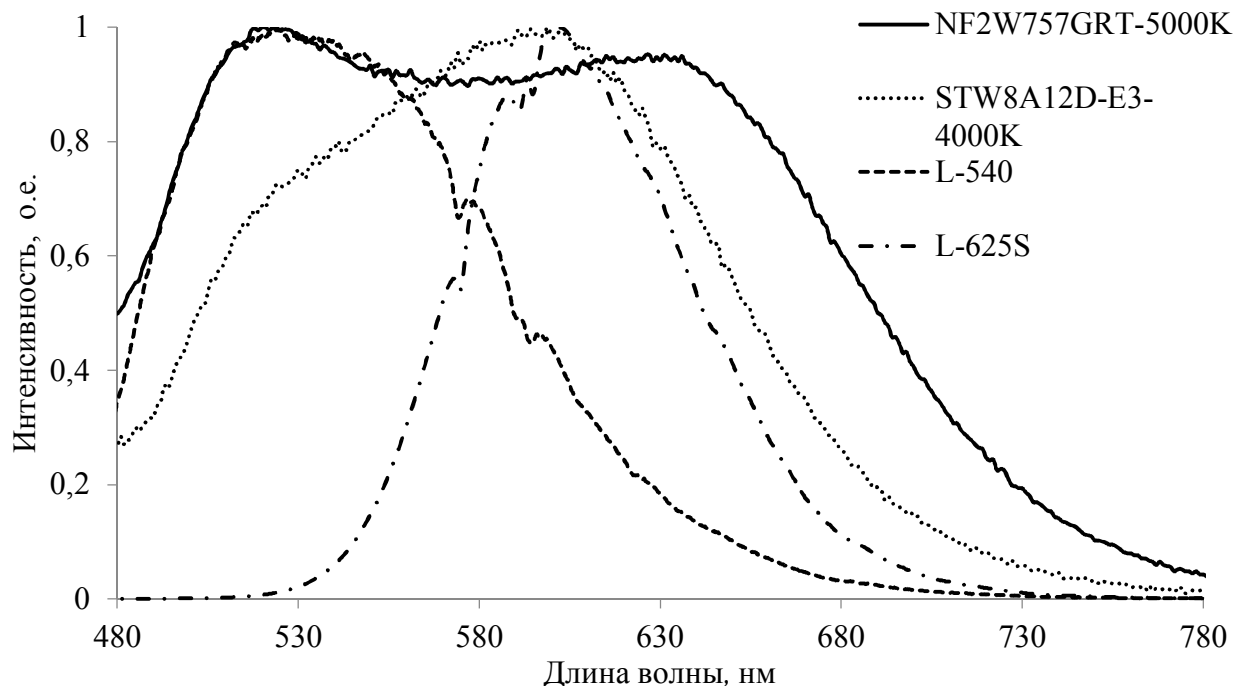


Рис. 3. Спектры флуоресценции NF2W757GRT (Сплошная), STW8A12D-E3 (точечная), L-540 (штриховая), L-625S (штрихпунктирная)

Fig. 3. Fluorescence Spectra NF2W757GRT (Solid), STW8A12D-E3 (Dotted), L-540 (dashed), L-625S (dash-dotted)

Так для YAGG характерен максимум на 523...535 нм, для YAG – 547 нм, что соответствует зеленому участку спектра. Характеризовать полноту даваемого люминофором спектра можно по полной ширине спектра на половине высоты (FWHM): чем больше FWHM спектра, тем меньше провалы на нем. Для порошков на основе YAGG и YAG она варьируется от 104 до 111,5 нм, что показывает хорошее излучение источника на участках от голубого до желтого цвета. Для улучшения работы светодиодов в длинноволновом диапазоне используют порошок L-625S с максимумом 600 нм, что соответствует оранжевому свечению, но в отличие от желтых люминофоров, с меньшей в 1,4 раза величиной FWHM спектра, что отрицательно влияет на общую ширину спектра свечения, но увеличивает световую эффективность источника в целом.

На рисунке 3 показаны нормированные спектры флуоресценции светодиодов STW8A12D-E3 и NF2W757GRT в сравнении с распределением для L-540 и L-625S. Как известно, в естественном свете, а также в свете ламп накаливания индекс цветопередачи CRI приравнивается к 100. В современных светодиодных источниках света CRI колеблется от 80 до 95. Последнее значение характерно для светодиодов NF2W757GRT, что указывает на хорошую цветопередачу, в том числе крас-

ных тонов. Положение максимумов кривых флуоресценции NF2W757GRT и L-540 на участке 500...550 нм, а также STW8A12D-E3 и L-625S на участке от 580 до 650 нм совпадает, что указывает на применение аналогичных желтого и оранжевого люминофоров в светодиодах.

Для STW8A12D-E3 на первом участке наблюдается характерный изгиб кривой с последующим изменением коэффициента наклона, который объясняется иной от NF2W757GRT цветовой температурой 4000 К против 5000 К. На участке 600...700 нм у образцов L-625S и STW8A12D-E3 наблюдается спад интенсивности на уровне 0,5 при 642 нм и 655 нм, соответственно, в отличие от NF2W757GRT, у которого подобное уменьшение наблюдается на 690 нм, что соответствует красным цветам. При этой длине волны L-625S и STW8A12D-E3 излучают 0,07 и 0,19 от максимальной интенсивности.

Вследствие большего стоксового сдвига светодиод станет менее ярким, т. е. уменьшится световая эффективность, что подтверждается сравнением значений для STW8A12D-E3 и NF2W757GRT 190 лм/Вт и 120 лм/Вт соответственно. Для восстановления яркости светодиод NF2W757GRT имеет два чипа, смонтированных на один катод. Как итог использование другого люминофора с рабочей длиной волн 632...

636 нм (см. рис. 3) обеспечивает расширенную цветовую гамму. Смещение максимума до указанного интервала, например, у образца L-625S возможно при увеличении содержания кальция в $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$ с $x = 0,87 \dots 0,85$ до $x = 0,70 \dots 0,80$ [13], причем полученный люминофор необходимо использовать дополнительно в виде третьего компонента, покрывающего светодиод.

При $x = 0$, т. е. при отсутствии стронция в соединении $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$, красный люминофор CaAlSiN_3 имеет пик эмиссии при 650 нм [18]. Соединение $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ [19] демонстрирует широкий спектр возбуждения от ультрафиолетовой до видимой области, что позволяет предположить, что интенсивное красное излучение наблюдается при облучении светом с широким диапазоном длин волн. Этот характер необычен для обычных люминофорных материалов и обусловлен особым окружением иона Eu^{2+} . Подобными характеристиками обладает красный люминофор серии L-650. Максимум излучения находится на длине волны 649,2 нм. Отметим значительную область спектра, предшествующую пиковому значению, исключаящую образование «провалов» между свечением желтого и красного люминофора (см. табл.) [20]. Резкий спад кривой в диапазоне большем, чем 650 нм, сходный с АЧХ красного светодиода [21], характерен для энергоэффективных люминофоров.

Выводы

Таким образом, в большинстве коммерческих белых светодиодных ламп целесообразно использовать синий чип, покрытый желтым и красным люминофорами со структурой граната (LuAG, YAGG и YAG) и вюрцита (SCASN, CASN), вследствие своей стабильности, эффективности и вариативность состава, отвечающего за цветовую температуру, а также полноту излучаемого света. Светодиоды с высоким индексом цветопередачи могут быть изготовлены путем выбора люминофоров различных тонов, т. к. CRI зависит от состава люминофоров в светодиодах. Изменяя содержание галлия в иттрий-алюминиевом гранате и стронция в нитридоалюмосиликате, можно смещать положение максимумов соответствующих люминофоров. При оптимальном балансировании между световой эффективностью и индексом цветопередачи в настоящее время наиболее вероятными являются подходы к реализации светодиодов в виде многокомпонентного состава люминофора (желтый, оранжевый и красный). Альтернативно, при коммерческом использовании, в котором большое значение отдано световой эффективностью, вместо красного люминофора можно использовать красный диод как отдельный элемент в лампах, так и встроенный в светодиод.

Список литературы

1. He G., Xu J., Yan H. Spectral optimization of warm-white light-emitting diode lamp with both color rendering index (CRI) et special CRI of R9 above 90 // AIP advances. 2011. Vol. 3, No. 1. P. 032160. <https://doi.org/10.1063/1.3644342>.
2. Konnova S. I. Sol-Gel synthesis et investigation of Un-doped et Eu-doped strontium aluminate $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. 2. Томск: Изд. дом Томск. гос. ун-та, 2018. С. 147–149.
3. Влияние различных плавней на светотехнические параметры YAG: Ce / М. С. Шама, С. Н. Кичук, С. В. Костюков [и др.] // Новые огнеупоры. 2016. Т. 1(8). С. 50–53.
4. Синтез наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, и их применение для формирования наполненных полимерных оптических композитов / О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, Е. Н., Поддешный и др. // Хімія, фізика та технологія поверхності. 2017. Т. 8(3). С. 289–298.
5. Xia Z., Meijerink A. Ce^{3+} -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties et applications // Chemical Society Reviews. 2017. Vol.46(1). P. 275–299. <https://doi.org/10.1039/C6CS00551A>.
6. Scintillation et optical properties of YAG:Ce films grown by liquid phase epitaxy / J. A. Mares, A. Beitlerova, M. Nikl [et al.] // Radiation measurements. 2007. Vol. 42, is. 4-5. P. 533–536. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.047>.
7. High color rendering index white LED based on nano-YAG:Ce³⁺ phosphor hybrid with CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots / C. Shen, J. Chu, F. Qian, X. Zou, C. Zhong, K. Li, S. Jin // Journal of Modern Optics. 2012. Vol. 59, is. 14. P. 1199–12.3. <https://doi.org/10.1080/09500340.2012.693632>.
8. YAGG:Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application / Hui Hua, Feng Shaowei, Zhongyu Ouyang [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. 2019. Vol. 8, is. 3. P. 389–398. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0321-9>.
9. Low temperature delayed recombination decay in scintillating garnets / E. Mihóková, V. Babin, K. Bartosiewicz [et al.] // Optical Materials. 2015. Vol. 40. P. 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.12.01>.
10. Crystal structure et optical properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtained by a colloidal chemical synthesis method / S. A. Samoylenko, E. V. Tretyak, G. P. Shevchenko [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. 2015. Vol. 81, is. 6. P. 1048–1055.

11. New insights in the structure-luminescence relationship of $\text{Eu:SrAl}_2\text{O}_4$ / E. Cordoncillo, B. Julian-Lopez, M. Martínez [et al.] // *Journal of Alloys et Compound*. 2009. Vol. 484, is. 1-2. P. 693–697. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.018>.
12. Assessment of strontium oxide functionalized graphene nanoflakes for enhanced photocatalytic activity: A density functional theory approach / A. Divya, T. Mathavan, R. M. Asath [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. 2016. Vol. 1731, is. 1. P. 140024. <https://doi.org/10.1063/1.4948190>.
13. Watanabe H., Kijima N. Crystal structure et luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ mixed nitride phosphors // *Journal of Alloys et Compounds*. 2009. Vol. 475, is. 1-2. P. 434–439. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.054>.
14. Maruyama Y., Yanase Y., Watanabe T. Ammonothermal synthesis of charge-compensated $\text{SrAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ phosphor // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2017. Vol. 125, is. 5. P. 399–401. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16295>.
15. Strontium oxide deposited onto a load-bearable et porous titanium matrix as dynamic et high-surface-contact-area catalysis for transesterification / H. Lee, J. D. Liao, M. H. Lee [et al.] // *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8, is. 12. P. 973. <https://doi.org/10.3390/nano8120973>.
16. Thermal durability of YAG:Ce ceramic with containing Al_2O_3 et its Raman analysis / T. Kang, S. Lee., J. Kim [et al.] // *Journal of Luminescence*. 2020. Vol. 222. P. 117077. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117077>.
17. Lasch P., Hermelink A., Naumann D. Correction of axial chromatic aberrations in confocal Raman microspectroscopic measurements of a single microbial spore // *Analyst*. 2009. Vol. 134, is. 6. P. 1162–1170. <https://doi.org/10.1039/B822553B>.
18. Single crystal growth et crystal structure analysis of novel orange-red emission pure nitride $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ phosphor / S. Hasegawa, T. Hasegawa, S. W. Kim [et al.] // *ACS omega*. 2019. Vol. 4, is. 6. P. 9939–9945. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00606>.
19. Synthesis of $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$ from intermetallic precursor / H. Watanabe, N. Kijima // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2009. Vol. 117 (1361). P. 115–119.
20. Two phosphor converted white LED with improved CRI / P. J. Yadav, C. P. Joshi, S. V. Moharil // *Journal of luminescence*. 2013. Vol. 136, is. 1-4. P. 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.039>.
21. Pure white hybrid light-emitting device with color rendering index higher than 90 / G. Cheng, M. Mazzeo, S. D'Agostino [et al.] // *Optics letters*. 2010. Vol. 35, is. 5. P. 616–618. <https://doi.org/10.1364/OL.35.000616>.

References

1. He G., Xu J., Yan H. Spectral optimization of warm-white light-emitting diode lamp with both color rendering index (CRI) et special CRI of R9 above 90. *AIP advances*, 2011. vol. 3, no. 1, pp. 032160. <https://doi.org/10.1063/1.3644342>.
2. Konnova S. I. Sol-Gel synthesis et investigation of Un-doped et Eu-doped strontium aluminate $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Perspektivy razvitiya fundamental'nykh nauk. Sbornik nauchnykh trudov XV Mezhdunarodnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Prospects for the development of fundamental sciences. Collection of scientific papers of the XV International Conference of Students, graduate students et young scientists]. Tomsk, Tomsk St. Univ. Publ., 2018, vol. 2, pp. 147–149.
3. Shama M. S., Kichuk S. N., Kostyukov S. V., eds. Vliyaniye razlichnykh plavney na svetotekhnicheskiye parametry YAG:Ce [Influence of various fluids on the lighting parameters of YAG:Ce]. *Novye ognepory = New refractories*, 2016, vol. 1 (8), pp. 50–53.
4. Davydova O. V., Drobyshevskaya N. E., Poddenezhny E. N., eds. Sintez nanostrukturirovannykh poroshkov ittriy-alyuminiyevogo granata, aktivirovannogo ionami tseriya i ikh primeneniye dlya formirovaniya napolnennykh polimernykh opticheskikh kompozitov [Synthesis of nanostructured powders of yttrium-aluminum garnet, activated by cerium ions et their use for the formation of filled polymer optical composites]. *Himiya, fizika i tekhnologiya poverkhosti = Chemistry, Physics and Surface Technology*, 2017, vol. 8, no. 3, pp. 289–298.
5. Xia Z., Meijerink A. Ce^{3+} -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties et applications. *Chemical Society Reviews*. 2017, vol. 46, is. 1, pp. 275–299. <https://doi.org/10.1039/C6CS00551A>.
6. Mares J., Beitlerova A., Nikl M., eds. Scintillation et optical properties of YAG:Ce films grown by liquid phase epitaxy. *Radiation measurements*. 2007, vol. 42, is. 4-5, pp. 533–536. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.047>.
7. Shen C., Chu J., Qian F. High color rendering index white LED based on nano-YAG:Ce³⁺ phosphor hybrid with CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots. *Journal of Modern Optics*, 2012, Vol. 59, is. (14), pp. 1199–12.3. <https://doi.org/10.1080/09500340.2012.693632>.
8. Hua H., Feng S., Ouyang Z., eds. YAGG:Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, vol. 8, is. 3, pp. 389–398. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0321-9>.
9. Mihóková E., Babin V., Bartosiewicz K., eds Low temperature delayed recombination decay in scintillating garnets. *Optical Materials*, 2015, vol. 40, pp. 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.12.011>.
10. Samoylenko S. A., Tretyak E. V., Shevchenko G. P., eds. Crystal structure et optical properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtained by a colloidal chemical synthesis method. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, vol. 81, is. 6, pp. 1048–1055.

11. Cordoncillo E., Julian-Lopez B., Martínez M., eds. New insights in the structure–luminescence relationship of Eu:SrAl₂O₄. *Journal of Alloys and Compound*, 2009, vol. 484, is. 1-2, pp. 693–697. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.018>.
12. Divya A., Mathavan T., Asath R. M., eds. Assessment of strontium oxide functionalized graphene nanoflakes for enhanced photocatalytic activity: a density functional theory approach. *AIP Conference Proceedings*, 2016 no. 1731, is. 1, pp. 140024. <https://doi.org/10.1063/1.4948190>.
13. Watanabe H., Kijima N. Crystal structure and luminescence properties of Sr_xCa_{1-x}AlSiN₃:Eu²⁺ mixed nitride phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 475, is. 1-2, pp. 434–439. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.054>.
14. Maruyama Y., Yanase Y., Watanabe T. Ammonothermal synthesis of charge-compensated SrAlSiN₃:Ce³⁺ phosphor. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2017, vol. 125, is. 5, pp. 399–401. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16295>.
15. Lee H., Liao J. D., Lee M. H., eds. Strontium oxide deposited onto a load-bearable et porous titanium matrix as dynamic et high-surface-contact-area catalysis for transesterification. *Nanomaterials*, 2018, vol. 8, is. 12, pp. 973. <https://doi.org/10.3390/nano8120973>.
16. Kang T., Lee S., Kim J., eds. Thermal durability of YAG:Ce ceramic with containing Al₂O₃ et its Raman analysis. *Journal of Luminescence*, 2020, vol. 222, pp. 117077. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117077>.
17. Lasch P., Hermelink A., Naumann D. Correction of axial chromatic aberrations in confocal Raman microspectroscopic measurements of a single microbial spore. *Analyst*, 2009, vol. 134, is. 6, pp. 1162–1170. <https://doi.org/10.1039/B822553B>.
18. Hasegawa S., Hasegawa T., Kim S. W., eds. Single crystal growth et crystal structure analysis of novel orange-red emission pure nitride CaAl₂Si₄N₈:Eu²⁺ phosphor. *ACS omega*, 2019, vol. 4, is. 6, pp. 9939–9945. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00606>.
19. Watanabe H., Kijima N. Synthesis of Sr_{0.99}Eu_{0.01}AlSiN₃ from intermetallic precursor. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, vol. 117 (1361), pp. 115–119.
20. Yadav P. J., Joshi C. P., Moharil S. V. Two phosphor converted white LED with improved CRI. *Journal of luminescence*, 2013, vol. 136, is. 1-4, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.039>.
21. Cheng G., Mazzeo M., D'Agostino S., eds. Pure white hybrid light-emitting device with color rendering index higher than 90. *Optics letters*, 2010, vol. 3, is. 5, pp. 616–618. <https://doi.org/10.1364/OL.35.000616>.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

Аникин Дмитрий Петрович, генеральный директор ООО «РУСИД», г. Армавир, Российская Федерация, e-mail: dmitriy.anikin@rusid.pro

Dmitry P. Anikin, General Manager of LLC "RUSID", Armavir, Russian Federation, e-mail: dmitriy.anikin@rusid.pro

Родионов Владимир Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Vladimir V. Rodionov, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Оригинальная статья / Original article

УДК 51-74:677.03

Распознавание наночастиц серебра на полиэфирных волокнах при аналитической оценке пересечения эллипсов распределения по поляризационным рамановским спектрам

В. М. Емельянов¹, Т. А. Добровольская¹ ✉, В. В. Емельянов¹, А. А. Маслова¹

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

✉ e-mail: dobtatiana74@mail.ru

Резюме

Целью работы является повышение разрешающей способности рамановской спектроскопии с использованием преобразования многомерных векторно-матричных корреляционных математических моделей при идентификации наночастиц серебра в наноструктурированных биологических объектах в условиях информационной неопределенности.

Методы исследования базируются на математическом аппарате регрессионного, многомерного векторно-матричного анализа, теории вероятности, а именно для реализации научных задач в данном исследовании используются: рамановская спектроскопия; физический эффект гигантского комбинационного рассеяния света (SERS); статистическое моделирование случайного процесса изменения экспериментальных параметров наночастиц серебра совместно с автокорреляционными функциями и взаимозависимыми параметрами по корреляционной матрице; векторно-матричный метод моделирования эквивалентного радиуса эллипсов распределения двумерных корреляционных распределений при решении уравнений распознавания наночастиц серебра по многомерным составляющим рамановских спектров. Численная реализация математических моделей осуществляется на ПЭВМ в среде MathCAD Enterprise Edition 15.

Результаты. В ходе выполнения исследования проведена оценка достоверности распознавания наночастиц коллоидного серебра на полиэфирных волокнах по многомерным корреляционным составляющим рамановских спектров при контроле по поляризационным характеристикам. Показано, что предложенный в работе метод распознавания наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов дает существенный выигрыш в оценке достоверности определения режимов нанесения наночастиц серебра на волокна.

Заключение. Предложен метод математического моделирования при идентификации и контроле наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов; получена векторно-матричная модель эквивалентного радиуса эллипса распределения двумерных корреляционных распределений при решении уравнений распознавания наночастиц серебра по многомерным корреляционным составляющим рамановских спектров; разработана программная реализация многомерных поляризационных корреляционных методов повышения достоверности идентификации наночастиц серебра.

Ключевые слова: полиэфирное волокно; наночастицы; коллоидное серебро; рамановские спектры; поляризационные характеристики; математическое моделирование.

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

Для цитирования: Распознавание наночастиц серебра на полиэфирных волокнах при аналитической оценке пересечения эллипсов распределения по поляризационным рамановским спектрам / В. М. Емельянов, Т. А. Добровольская, В. В. Емельянов, А. А. Маслова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 109–124.

Поступила в редакцию 22.06.2021

Подписана в печать 27.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Recognition of Silver Nanoparticles on Polyester Fibers in the Analytical Evaluation of the Intersection of Distribution Ellipses by Polarization Raman Spectra

Viktor M. Emelyanov¹, Tatyana A. Dobrovolskay¹ ✉, Viktor V. Emelyanov¹, Alyona A. Maslova¹

¹ Southwest State University

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

✉ e-mail: dobtatiana74@mail.ru

Abstract

The purpose of the work is to increasing the resolution of Raman spectroscopy using the transformation of multidimensional vector-matrix correlation mathematical models for the identification of silver nanoparticles in nanostructured biological objects under conditions of information uncertainty.

Methods. The research methods are based on the mathematical apparatus of regression, multidimensional vector-matrix analysis, probability theory, namely, for the implementation of scientific tasks in this study, they are used: Raman spectroscopy; the physical effect of giant Raman scattering (SERS); statistical modeling of the random process of changing the experimental parameters of silver nanoparticles together with autocorrelation functions and interdependent parameters on the correlation matrix; vector-matrix method for modeling the equivalent radius of ellipses of the distribution of two-dimensional correlation distributions in solving the equations of recognition of silver nanoparticles on the multidimensional components of Raman spectra. Numerical implementation of mathematical models is carried out on a PC in the MathCAD Enterprise Edition 15 environment.

Results. In the course of the study, the reliability of recognition of colloidal silver nanoparticles on polyester fibers was evaluated by the multidimensional correlation components of the Raman spectra when controlled by the polarization characteristics. It is shown that the proposed method of recognition of silver nanoparticles on the surface of textile materials gives a significant advantage in assessing the reliability of determining the modes of deposition of silver nanoparticles on fibers.

Methods. A method of mathematical modeling for the identification and control of silver nanoparticles on the surface of textile materials is proposed; a vector-matrix model of the equivalent ellipse radius of the distribution of two-dimensional correlation distributions is obtained for solving the equations of recognition of silver nanoparticles by multidimensional correlation components of Raman spectra; a software implementation of multidimensional polarization correlation methods for increasing the reliability of identification of silver nanoparticles is developed.

Keywords: polyester fiber; nanoparticles; colloidal silver; Raman spectra; polarization characteristics; mathematical modeling.

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

For citation: Emelyanov V. M., Dobrovolskaya T. A., Emelyanov V. V., Maslova A. A. Recognition of Silver Nanoparticles on Polyester Fibers in the Analytical Evaluation of the Intersection of Distribution Ellipses by Polarization Raman Spectra. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(3): 109–124. (In Russ.)

Received 22.06.2021

Accepted 27.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

Для обеспечения разрешающей наномолярной (10^{-9}) и пикомолярной (10^{-12}) способности при анализе биологических объектов необходимо применение рамановской спектроскопии с поверхностным усилением на наночастицах серебра [1–3]. Рамановское рассеяние/спектроскопия с поверхностным усилением (SERS) привлекает все больший интерес в различных областях, таких как фундаментальная физика/химия, материаловедение, экологические науки, биология, биофизика и медицина. Фактически, SERS можно использовать как метод обнаружения без метки, способный обеспечить сверхвысокую чувствительность в биомолекулярном и химическом зондировании. Типичные SERS-активные субстраты состоят из благородных металлов (Au, Ag, Pt и т. д.) в форме шероховатых поверхностей, агрегатов наночастиц или массивных элементов.

К настоящему времени было проведено большое количество исследований высокого качества для твердых наноструктурированных субстратов SERS, которые могут обеспечить электромагнитное усиление, связанное с резонансами поверхностного плазмона и/или химическим усилением из-за процессов переноса заряда. В дополне-

ние к благородным металлам полупроводники и переходные оксиды металлов появились как потенциальные SERS-активные субстраты [3–5]. Слияние электромагнитных и химических улучшений может сделать SERS мощным методом, позволяющим обнаруживать колебательные спектры даже от отдельных молекул и идентифицировать их. Для предварительной отработки математических моделей идентификации наночастиц серебра с применением рамановской спектроскопии используются текстильные волокна: нитрон, лавсан, полиэфир, хлопок и др. [6–8]

Наиболее приемлемым для идентификации наносеребра по простоте рамановских спектрограмм является полиэфирное волокно. Самые сложные спектрограммы имеет хлопок. Кроме этого текстильные материалы, модифицированные наночастицами, используются для изделий легкой промышленности для обеззараживания и нейтрализации микроорганизмов, болезнетворных микробов и вирусов [9–12]. И идентификация наночастиц золота, серебра, платины на поверхности и в объеме текстильных волокон представляет одним из аспектов фундаментальной научной задачи, решаемой в предлагаемой работе.

Материалы и методы

Объектом исследования выбраны текстильные волокна, а именно полиэфирные. Такой выбор обусловлен малыми поперечными размерами волокон, что представляет значительные трудности при проведении эксперимента и обработке данных. Оработка методик на данном виде объектов позволит использовать их и на других наноструктурированных физических объектах. Текстильные волокна представляют собой различные органические соединения в зависимости от происхождения и способа получения, что также может способствовать переносу результатов научных исследований на подобные объекты. Натуральные волокна животного происхождения (например, шерсть) можно отнести к биоорганическим соединениям. Они имеют достаточно сложную, разветвленную структуру, что отражается на характере рамановских спектрограмм и затрудняет математическую обработку данных. Синтетические волокна, относимые к органическим соединениям, имеют четкую упорядоченную структуру, в связи с чем математическая обработка исходных рамановских спектрограмм значительно упрощается. Это дает возможность разрабатывать методики для биологических объектов (волокно шерсти животного происхождения), предварительно отработав соответствующие алгоритмы и программы на синтетических волокнах (например, полиэфирные, полиакронитрильные) [13–17]. Выбор

способа решения задачи, а именно компьютерное моделирование рамановских спектров, обусловлен тем, что определить наличие наночастиц, а тем более контролировать их на поверхности модифицированных наночастицами физических тел ввиду их малого размера крайне затруднительно.

Исследование образцов полиэфирных волокон, обработанных коллоидным раствором наночастиц серебра, осуществлялось на сканирующем зондовом микроскопе в Юго-Западном государственном университете с учетом продольной (Y) и поперечной (X) поляризации лазерного излучения. Компьютерная обработка экспериментальных данных проводилась в программе Mathcad, в ходе которой были построены рамановские спектры полиэфирных волокон без наночастиц и с наночастицами серебра (Ag), представленные на рисунках 1, 2.

Анализ полученных результатов показывает, что для волокон с наночастицами серебра интенсивность спектра значительно выше как при продольной, так и при поперечной поляризации. Можно предположить, что усиление сигнала образуется за счет полярного эффекта на границе между диэлектриком и металлическими наночастицами. В качестве диэлектрика в данном исследовании выступает полиэфирное волокно.

Для распознавания наночастиц на поверхности волокон предлагается

определять вероятность пересечения эллипсов распределений интенсивностей пиков рамановских спектрограмм с

наночастицами и без наночастиц серебра.

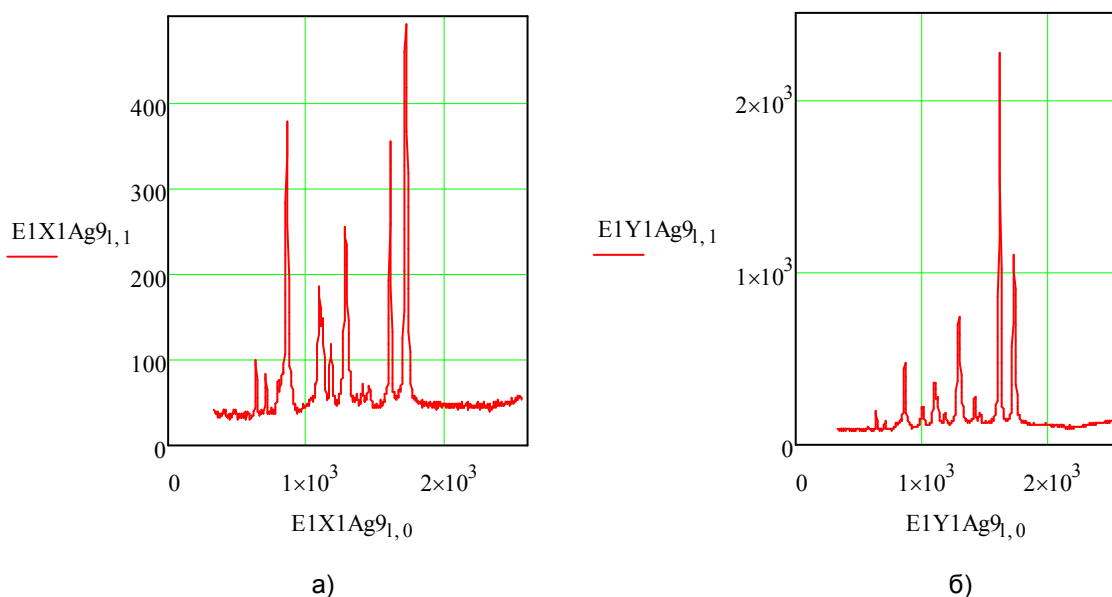


Рис. 1. Спектрограммы рамановского комбинационного рассеяния полиэфирных волокон без наночастиц серебра: а – поперечная поляризация; б – продольная поляризация

Fig. 1. Raman scattering spectrograms of polyester fibers without silver nanoparticles: а – transverse polarization; б – longitudinal polarization

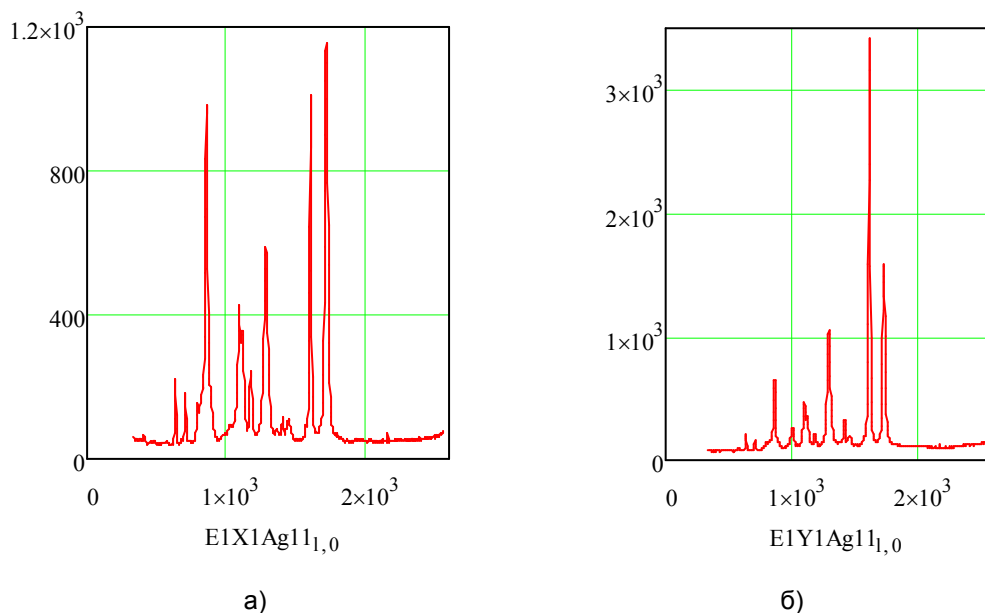


Рис. 2. Спектрограммы рамановского комбинационного рассеяния полиэфирных волокон с наночастицами серебра: а – поперечная поляризация; б – продольная поляризация

Fig. 2. Raman scattering spectrograms of polyester fibers with silver nanoparticles: а – transverse polarization; б – longitudinal polarization

На следующем этапе исследования с использованием встроенных функций программы Mathcad были определены корреляционные матрицы (r_{XY} , r_{XYAg}), математические ожидания интенсивности пиков спектров (M_X , M_{XAg} , M_Y , M_{YAg}) и среднеквадратические отклонения (σ_X , σ_{XAg} , σ_Y , σ_{YAg}).

Для выявления пересечения эллипсов распределений интенсивностей пиков рамановских спектрограмм необходимо проведение статистического мо-

делирования. Для генерации необходимого числа данных авторами предложен метод, реализованный в программе Mathcad и изложенный в работах [18–21].

Для аналитической оценки R_0 и R_1 радиусов кривизны по точкам пересечения эллипсов распределений в данной работе предложена методика с использованием выражений

$$KrAg := \begin{pmatrix} 1 & r_{XYAg_i} \\ r_{XYAg_i} & 1 \end{pmatrix} \quad Kr := \begin{pmatrix} 1 & r_{XY_i} \\ r_{XY_i} & 1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{aligned} f(x, y) &:= \left[\begin{pmatrix} \frac{x - M_{XAg_i}}{\sigma_{XAg_i}} & \frac{y - M_{YAg_i}}{\sigma_{YAg_i}} \end{pmatrix} \cdot KrAg^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \frac{x - M_{XAg_i}}{\sigma_{XAg_i}} \\ \frac{y - M_{YAg_i}}{\sigma_{YAg_i}} \end{pmatrix} \right] - R_1^2; \\ g(x, y) &:= \left[\begin{pmatrix} \frac{x - M_{X_i}}{\sigma_{X_i}} & \frac{y - M_{Y_i}}{\sigma_{Y_i}} \end{pmatrix} \cdot Kr_0^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \frac{x - M_{X_i}}{\sigma_{X_i}} \\ \frac{y - M_{Y_i}}{\sigma_{Y_i}} \end{pmatrix} \right] - R_0^2. \end{aligned} \right. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

С использованием методики, предложенной авторами в работах [18–20], в математическом редакторе Mathcad на первом этапе были сгенерированы 598 значений данных. Графические результаты представлены на рисунке 3.

Анализ данного рисунка показывает, что для 1 пика рамановского спектра полиэфирных волокон точка пересечения легко определяется, поскольку на рисунке 3, а явно видно пересечение

данных. Для 4 пика смоделированного количества данных явно недостаточно, поскольку рисунок 3, б демонстрирует отсутствие пересечения эллипсов распределения.

На следующем этапе было сгенерировано 25000 данных. Анализ рисунка 4 показывает, что пересечение эллипсов наблюдается и для 1 пика, и для 4 пика. При этом в первом случае пересечение происходит с большим перекрытием данных.

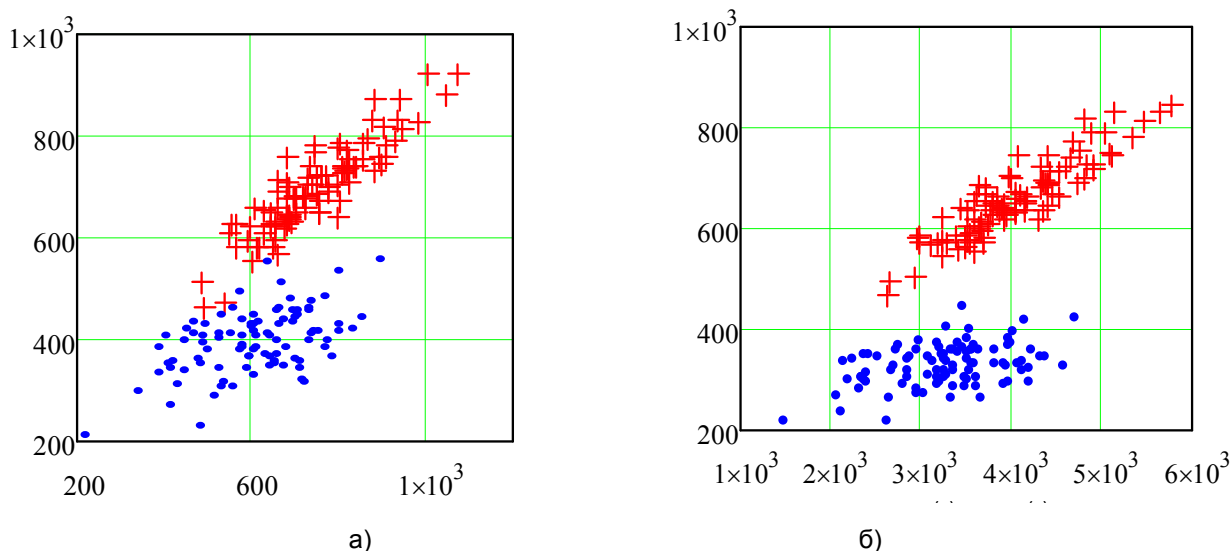


Рис. 3. Двумерные смоделированные корреляционные зависимости рамановских спектрограмм при генерации $n = 598$ данных: а – для 1 пика; б – для 4 пика

Fig. 3. Two-dimensional simulated correlation dependences of Raman spectrograms for $n = 598$ data generation: а – for 1 peak; б – for 4 peaks

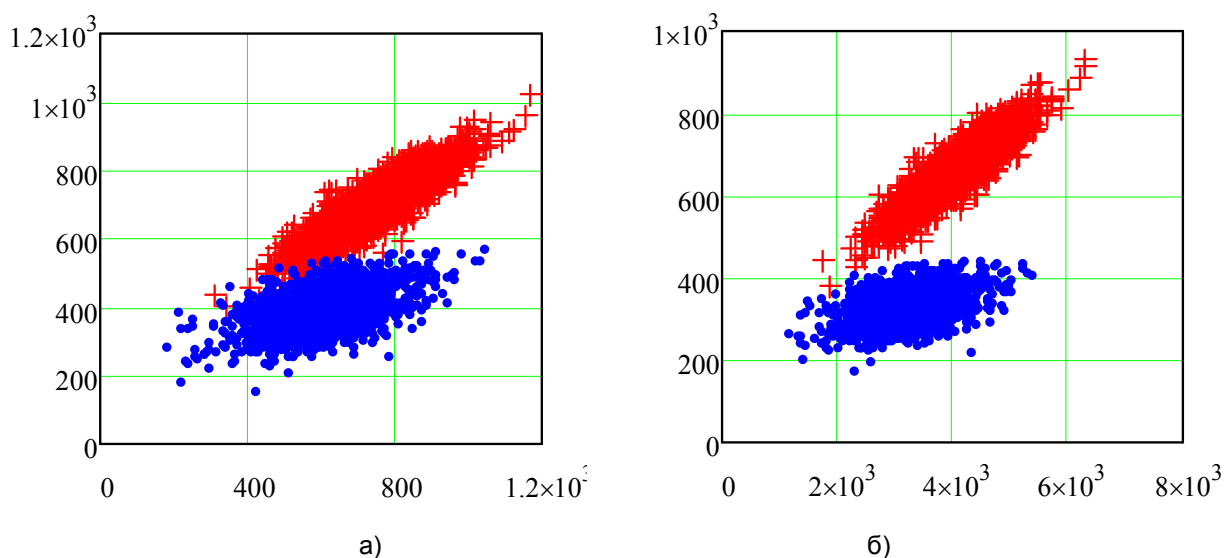


Рис. 4. Двумерные смоделированные корреляционные зависимости рамановских спектрограмм при генерации $n = 25000$ данных: а – для 1 пика; б – для 4 пика

Fig. 4. Two-dimensional simulated correlation dependences of Raman spectrograms for generating $n = 25000$ data: а – for 1 peak; б – for 4 peaks

По рисункам 5, а и б определены координаты точки пересечения эллипсов для 1 пика $X_0 = 486$ и $Y_0 = 481$ с доверительной вероятностью $P1 = 1 - 1/598 = 0,9983$.

Рисунки 6, а и б показывают, что пересечение эллипсов распределения для 4 пика происходит в точке $X_3 = 2036$ и

$Y_3 = 405$ с доверительной вероятностью

$P_4 = 1 - 1/25000 = 0,99996$.

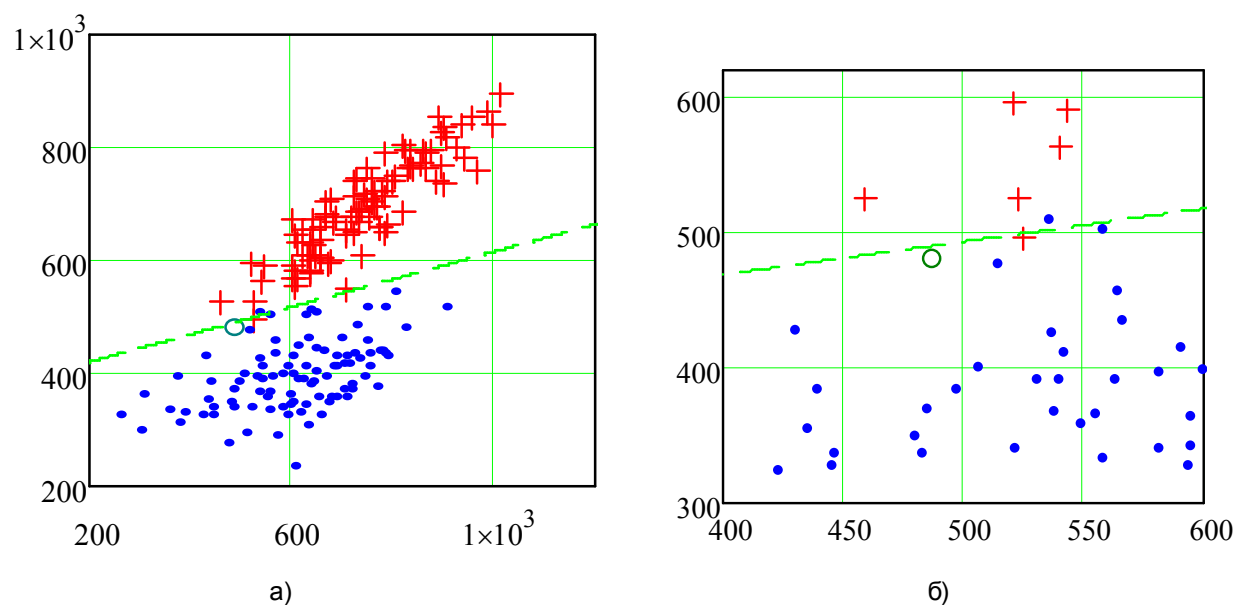


Рис. 5. Увеличенный фрагмент при генерации $n = 598$ для определения взаимного перекрытия при пересечении данных

Fig. 5. Enlarged fragment when generating $n = 598$ to determine the mutual overlap when data intersects

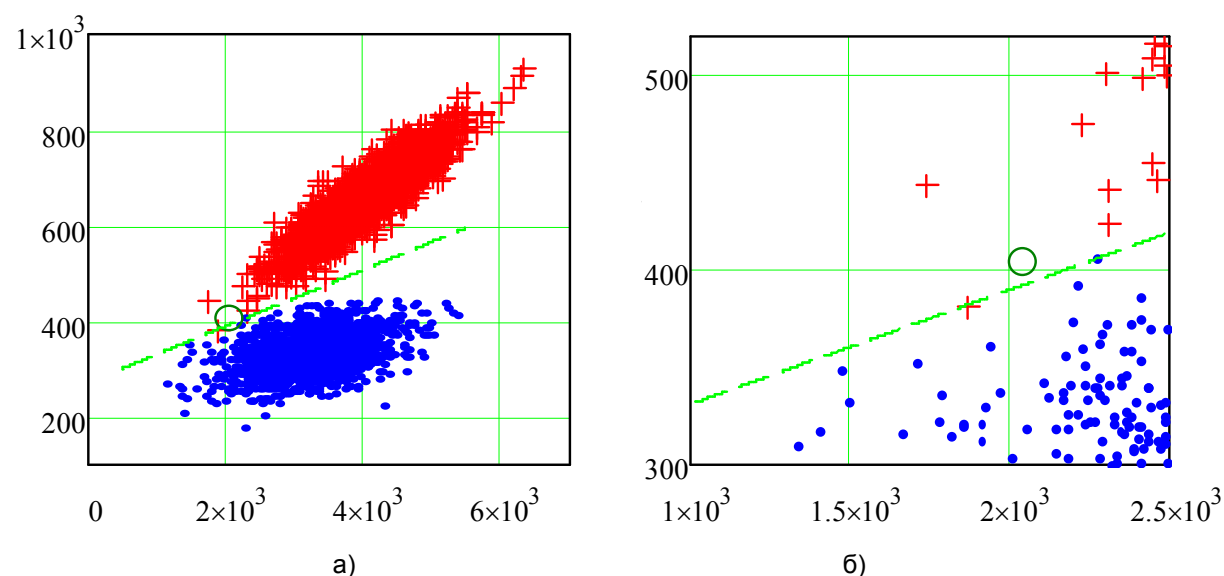


Рис. 6. Увеличенный фрагмент при генерации $n = 25000$ для определения взаимного перекрытия при пересечении данных

Fig. 6. Enlarged fragment when generating $n = 25000$ to determine the mutual overlap when data intersects

На рисунках 5, 6 кружком показано пересечение эллипсов при аналитиче-

ском решении уравнений. Пересечения эллипсов распределения по рисункам 1–4 найдены по выражениям (1)–(2).

Компьютерная реализация решения уравнений (1)–(2) была осуществлена в математической программе Mathcad [22]:

$x:=480.0$ $y:=480.0$

Given

$f(x,y) = 0$ $g(x,y) = 0$

$v:=\text{Find}(x,y)$

$$v = \begin{pmatrix} 486.11653 \\ 481.268311 \end{pmatrix}$$

$$f(v_0, v_1) = 9.996 \times 10^{-4}$$

$$g(v_0, v_1) = 6.559 \times 10^{-4}$$

Значения радиусов R_0 и R_1 были вычислены по формулам (3)–(4) при подстановке вычисленных выше значениях $v_0 = 486,11653$ и $v_1 = 481,268327$: $R_0 = 2,633874$, $R_1 = 2,633939$.

$$R_0 := \sqrt{\begin{pmatrix} \frac{v_0 - M_{X_i}}{\sigma_{X_i}} & \frac{v_1 - M_{Y_i}}{\sigma_{Y_i}} \end{pmatrix} \cdot \text{Kr}0^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \frac{v_0 - M_{X_i}}{\sigma_{X_i}} \\ \frac{v_1 - M_{Y_i}}{\sigma_{Y_i}} \end{pmatrix}}; \quad (3)$$

$$R_1 := \sqrt{\begin{pmatrix} \frac{v_0 - M_{X_{Ag_i}}}{\sigma_{X_{Ag_i}}} & \frac{v_1 - M_{Y_{Ag_i}}}{\sigma_{Y_{Ag_i}}} \end{pmatrix} \cdot \text{Kr}Ag^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \frac{v_0 - M_{X_{Ag_i}}}{\sigma_{X_{Ag_i}}} \\ \frac{v_1 - M_{Y_{Ag_i}}}{\sigma_{Y_{Ag_i}}} \end{pmatrix}}. \quad (4)$$

Цифровые результаты решения системы аналитических уравнений представлены на рисунке 7.

При проведении векторно-матричного моделирования с решением системы уравнений при равенстве эквивалентных радиусов эллипсов распределения $R_1 = R_0$ были определены эквивалентные радиусы кривизны эллипсов при пересечении:

$$RVn^T = (2.6337 \quad 1.46306 \quad 2.53702 \quad 3.57958 \quad 2.40277 \quad 3.33617 \quad 2.2412 \quad 3.255 \quad 3.12237).$$

Аналитическая оценка пересечения эллипсов распределения при решении

системы обычной формы записей аналитических уравнений дала следующие результаты:

– эквивалентный радиус кривизны эллипсов при пересечении

$$RAn^T = (2.632 \quad 1.463 \quad 2.537 \quad 3.578 \quad 2.399 \quad 3.336 \quad 2.234 \quad 3.255 \quad 3.159).$$

В результате установлено, что наибольшее соответствие при определении эквивалентных радиусов наблюдается при оценках (RVn) по предложенному в работе методу векторно-матричного моделирования.

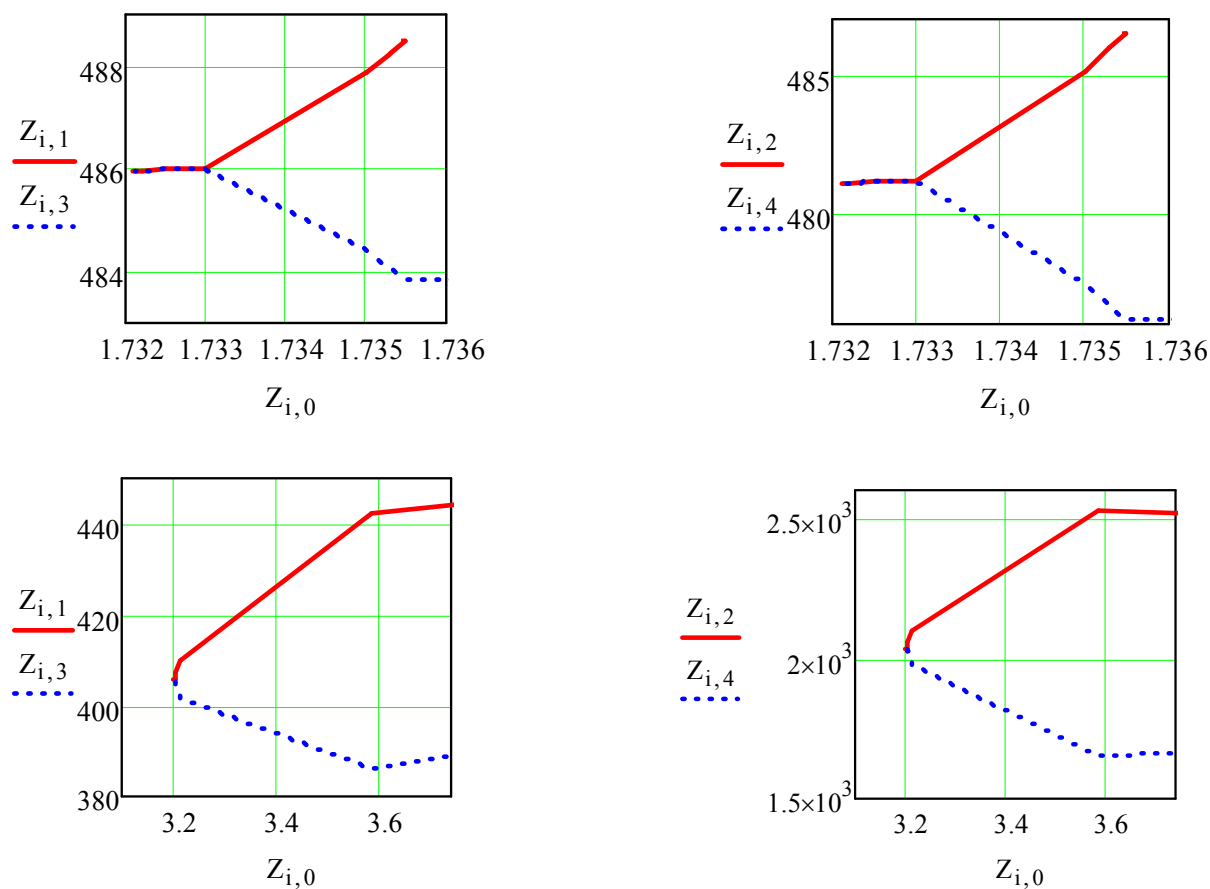


Рис. 7. Изображения пересечений эллипсов распределения по аналитическим выражениям

Fig. 7. Images of intersections of distribution ellipses by analytical expression

Выводы

1. Предложен метод математического моделирования при идентификации и контроле наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов, позволяющий выявлять наличие малого количества наночастиц серебра в структуре органических объектов.

2. Построена математическая модель эквивалентного радиуса эллипса распределения по многомерным корреляционным составляющим рамановских спектров в векторно-матричной форме.

3. Разработана программная реализация многомерных поляризационных корреляционных методов повышения достоверности идентификации наночастиц серебра в математическом редакторе MathCAD.

4. Установлено, что применение предложенного метода позволит значительно повысить (более чем в 1,5 раза) достоверность распознавания наночастиц серебра на биологических объектах.

Список литературы

1. Surface enhanced raman spectroscopy of graphene / F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V. G. Kravets, A. K. Geim, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, No. 10. P. 5617–5626.
2. In vitro and in vivo SERS biosensing for disease diagnosis / T. Joshua Moore, Amber S. Moody, Taylor D. Payne, Grace M. Sarabia, Alyssa R. Daniel, Bhavya Sharma // *Biosensors*. 2018. Vol. 8, No. 2. <http://doi.org/10.3390/bios8020046>.
3. Surface enhanced Raman detection of the colon cancer biomarker cytidine by using magnetized nanoparticles of the type $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Ag}$ / Yu. Xiang, H. Yang, X. Guo, Y. Wu, YeYing, Y. Wen, H. Yang // *Microchimica Acta*. 2018. Vol. 185. <http://doi.org/10.1007/s00604-017-2666-5>.
4. Kovalenko A. V., Plakhtii Ye. G., Khmelenko O. V. Research of photoluminescence spectra of ZnSXSe1-X:Mn nanocrystals obtained by method of self-propagating high-temperature synthesis // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, No. 4. P. 04031-1–04031-5.
5. Crucho C. I. C., Barrosb M. T. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods // *Materials Science and Engineering: C*. 2017. Vol. 80. P. 771–784.
6. Яманова Р. Р., Николаенко Г. Р. О применении наночастиц серебра в легкой промышленности // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 22. С. 39–41.
7. Кузнецова С. А., Краснова Т. Ю. Применение нанотехнологий в текстильной промышленности // *Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологий и дизайна*. 2017. № 4. С. 42–45.
8. Васильева Н. Г. Нанотехнологии в текстильной промышленности // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 8. С. 358–360.
9. Букина Ю. А., Сергеева Е. А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. № 7. С. 125–128.
10. Использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств / Л. С. Петрова, А. А. Липина, А. О. Зайцева, О. И. Одинцова // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2018. № 6(378). С. 105–109.
11. Применение наночастиц серебра для модификации свойств текстильных материалов / О. И. Одинцова, Л. С. Петрова, А. С. Антонова, О. В. Козлова // *Вестник Технологического университета Таджикистана*. 2019. № 2(37). С. 19–22.

12. Антонова М. В., Красина И. В., Илюшина С. В. Методы придания антибактериальных свойств текстильным волокнам. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 18. С. 56–63.
13. Влияние инновационных технологий и материалов на развитие текстильной промышленности / А. М. Есиркепова, Г. Ж. Ахметова, А. С. Садыков, А. Б. Абилкасым, С. Б. Аширбаева // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2020. № 3(387). С. 52–60.
14. Хамматова В. В. Метод наномодифицирования натуральных текстильных материалов коллоидным раствором наночастиц серебра // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2015. № 6(360). С. 103–108.
15. Торшин А. С. Разработка нанотехнологических методов придания текстильным материалам биоцидных свойств и защиты от сверхвысокочастотного излучения: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 158 с.
16. Хамматова В. В., Разумеев К. Э. Проведение исследований микроструктуры образцов наномодифицированных текстильных материалов для специальной одежды методами микроскопии // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2016. № 5(365). С. 84–89.
17. Применение методов Рамановской спектроскопии для выявления наночастиц золота на полиэфирных волокнах / В. М. Емельянов, Т. А. Добровольская, В. В. Емельянов, Е. Ю. Орлов, К. В. Бутов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 2. С. 37–43.
18. Выделение фоновых составляющих рамановских спектров для контроля наночастиц золота на поверхности текстильных материалов / В. М. Емельянов, Т. А. Добровольская, С. А. Данилова, В. В. Емельянов, К. В. Бутов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2014. № 1. С. 8–15.
19. Емельянов В. М., Добровольская Т. А., Емельянов В. В. Идентификация наночастиц серебра и золота на поверхности волокон. Многомерное векторно-матричное моделирование рамановских спектров текстильных материалов. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 180 с.
20. Многомерная корреляционная оценка наличия наночастиц серебра на полиэфирных волокнах по поляризационным рамановским спектрам / В. М. Емельянов, Т. А. Добровольская, В. В. Емельянов, К. В. Бутов // Фундаментальные исследования. 2015. № 8, ч. 2. С. 261–267.
21. Распознавание наночастиц серебра на текстильных материалах по поляризационным рамановским спектрам на основе проведения векторно-матричного моделирования / В. М. Емельянов, Т. А. Добровольская, В. В. Емельянов, К. В. Бутов // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 9, ч. 1. С. 41–45.

22. Емельянов В. М., Добровольская Т. А., Емельянов В. В. Компьютерное моделирование рамановских спектров текстильных материалов при нанесении на них наночастиц серебра, золота // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10, ч. 1. С. 7–12.

References

1. Schedin F., Lidorikis E., Lombardo A., Kravets V. G., Geim A. K., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Ferrari A. C. Surface enhanced raman spectroscopy of graphene. *ACS Nano*. 2010, vol. 4. no. 10, pp. 5617–5626.
2. Moore T. J., Moody A. S., Payne T. D., Sarabia G. M., Daniel A. R., Sharma B. In vitro and in vivo SERS Biosensing for Disease Diagnosis. *Biosensors*, 2018, vol. 8, no. 2. <http://doi.org/10.3390/bios8020046>.
3. Xiang Yu., Yang H., Guo X., Wu Y., Ying Ye, Wen Y., Yang H. Surface enhanced Raman detection of the colon cancer biomarker cytidine by using magnetized nanoparticles of the type $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Ag}$. *Microchimica Acta*, 2018, vol. 185. <http://doi.org/10.1007/s00604-017-2666-5>.
4. Kovalenko A. V., Plakhtii Ye. G., Khmelenko O. V. Research of Photoluminescence spectra of ZnSXSe1-X:Mn nanocrystals obtained by method of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 04031-1–04031-5.
5. Crucho C. I. C. , Barrosb M. T. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, vol. 80, pp. 771–784.
6. Yamanova R. R., Nikolaenko G. R. O primeneniі nanochastits serebra v legkoi promyshlennosti [On the use of silver nanoparticles in light industry]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2013, no. 22, pp. 39–41.
7. Kuznetsova S. A., Krasnova T. Yu. Primenenie nanotekhnologii v tekstil'noi promyshlennosti [Application of nanotechnologies in the textile industry]. *Vestnik molodykh uchenykh Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizaina = Vestnik of St. Petersburg State University of Technology and Design*, 2017, no. 4, pp. 42–45.
8. Vasilyeva N. G. Nanotekhnologii v tekstil'noi promyshlennosti [Nanotechnologies in the textile industry]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2011, no. 8, pp. 358–360.
9. Bukina Yu. A., Sergeeva E. A. Poluchenіe antibakterial'nykh tekstil'nykh materialov na osnove nanochastits serebra posredstvom modifikatsii poverkhnosti tekstilya neravnovesnoi nízkotemperaturnoi plazmoi [Preparation of antibacterial textile materials based on silver nanoparticles by modifying the surface of textiles with nonequilibrium low-

temperature plasma]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2012, no. 7, pp. 125–128.

10. Petrova L. S., Lipina A. A., Zaitseva A. O., Odintsova O. I. Ispol'zovanie nanochastits serebra dlya pridaniya tekstil'nym materialam bakteritsidnykh svoistv [The use of silver nanoparticles to impart bactericidal properties to textile materials]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti = Proceedings of Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*, 2018, no. 6(378), pp. 105–109.

11. Odintsova O. I., Petrova L. S., Antonova A. S., Kozlova O. V. Primenenie nanochastits serebra dlya modifikatsii svoistv tekstil'nykh materialov [Application of silver nanoparticles for modifying the properties of textile materials]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta Tadzhikistana = Bulletin of the Technological University of Tajikistan*, 2019, no. 2(37), pp. 19–22.

12. Antonova M. V., Krasina I. V., Ilyushina S. V. Metody pridaniya antibakterial'nykh svoistv tekstil'nym voloknam. Obzor [Methods of giving antibacterial properties to textile fibers. Obzor]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2014, vol. 17, no. 18, pp. 56–63.

13. Esirkepova A. M., Akhmetova G. Zh., Sadykov A. S., Abilkasym A. B., Ashirbayeva C. B. Vliyanie innovatsionnykh tekhnologii i materialov na razvitie tekstil'noi promyshlennosti [Influence of innovative technologies and materials on the development of the textile industry]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti = Proceedings of Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*, 2020, no. 3 (387), pp. 52–60.

14. Khammatova V. V. Metod nanomodifitsirovaniya natural'nykh tekstil'nykh materialov kolloidnym rastvorom nanochastits serebra [Method of nanomodification of natural textile materials with a colloidal solution of silver nanoparticles]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti = Proceedings of Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*, 2015, no. 6 (360), pp. 103–108.

15. Torshin A. S. Razrabotka nanotekhnologicheskikh metodov pridaniya tekstil'nym materialam biotsidnykh svoistv i zashchity ot sverkhvysokochastotnogo izlucheniya. Diss. kand. techn. nauk [Development of nanotechnological methods for giving textile materials biocidal properties and protection from ultrahigh-frequency radiation. Diss. cand. eng. sci.]. Moscow, 2016. 158 p.

16. Khammatova V. V., Yumenev K. E. Provedenie issledovaniy mikrostrukтуры obraztsov nanomodifitsirovannykh tekstil'nykh materialov dlya spetsial'noi odezhdy metodami mikroskopii [Conducting studies of the microstructure of samples of nanomodified textile materials for special clothing by microscopy methods]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti = Proceedings of Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*, 2016, no. 5 (365), pp. 84–89.

17. Emelyanov V. M., Dobrovolskaya T. A., Emelyanov V. V., Orlov E. Yu., Butov K. V. Primenenie metodov Ramanovskoi spektroskopii dlya vyavleniya nanochastits zolota na poliefirnykh voloknakh [Application of Raman spectroscopy methods for detecting gold nanoparticles on polyester fibers]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2013, no. 2, pp. 37–43.
18. Emelyanov V. M., Dobrovolskaya T. A., Danilova S. A., Emelyanov V. V., Butov K. V. Vydelenie fonovykh sostavlyayushchikh ramanovskikh spektrov dlya kontrolya nanochastits zolota na poverkhnosti tekstil'nykh materialov [Isolation of background components of Raman spectra for the control of gold nanoparticles on the surface of textile materials]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya = Proceedings of the Southwest State University. Series: Physics and Chemistry*, 2014, no. 1, pp. 8–15.
19. Emelyanov V. M., Dobrovolskaya T. A., Emelyanov V. V. Identifikatsiya nanochastits serebra i zolota na poverkhnosti volokon. Mnogomernoe vektorno-matrichnoe modelirovanie ramanovskikh spektrov tekstil'nykh materialov [Identification of silver and gold nanoparticles on the fiber surface. Multidimensional vector-matrix modeling of Raman spectra of textile materials]. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 180 p.
20. Emelyanov V. M., Dobrovolskaya T. A., Emelyanov V. V., Butov K. V. Mnogomernaya korrelyatsionnaya otsenka nalichiya nanochastits serebra na poliefirnykh voloknakh po polarizatsionnym ramanovskim spektram [Multidimensional correlation estimation of the presence of silver nanoparticles on polyester fibers by polarization Raman spectra]. *Fundamental'nye issledovaniya = Basic research*, 2015, no. 8, pt. 2, pp. 261–267.
21. Emelyanov V. M., Dobrovolskaya T. A., Emelyanov V. V., Butov K. V. Raspoznavanie nanochastits serebra na tekstil'nykh materialakh po polarizatsionnym ramanovskim spektram na osnove provedeniya vektorno-matrichnogo modelirovaniya [Recognition of silver nanoparticles on textile materials by polarization Raman spectra based on vector-matrix modeling]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii = Modern High-Tech Technologies*, 2016, no. 9–1, pp. 41–45.
22. Emelyanov V. M., Dobrovolskaya T. A., Emelyanov V. V. Komp'yuternoe modelirovanie ramanovskikh spektrov tekstil'nykh materialov pri nanesenii na nikh nanochastits serebra, zolota [Computer modeling of Raman spectra of textile materials when silver and gold nanoparticles are applied to them]. *Fundamental'nye issledovaniya = Basic research*, 2017, no. 10, pt. 1, pp. 7–12.

Информация об авторах / Information about the Authors

Емельянов Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры дизайна и индустрии моды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-6009-1627

Viktor M. Yemelyanov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher of the Department of Design and Fashion Industry, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-6009-1627

Добровольская Татьяна Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры дизайна и индустрии моды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: dobtatiana74@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9507-2335

Tatyana A. Dobrovolskaya, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Design and Fashion Industry, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: dobtatiana74@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9507-2335

Емельянов Виктор Викторович, инженер, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: wemelianov@yandex.ru

Viktor V. Yemelyanov, Engineer, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: wemelianov@yandex.ru

Маслова Алена Андреевна, студент кафедры дизайна и индустрии моды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: alen.maslow@yandex.ru

Alyona A. Maslova, Student of the Department of Design and Fashion Industry, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: alen.maslow@yandex.ru

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.915, 535.346.1, 675.043.83, 661.847.27, 621.315.592.4

Свойства наноразмерных пигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ В. Ю. Бузько^{1,2} ✉, Ю. В. Мамелин¹, С. Н. Иванин¹, Г. Ф. Копытов¹,
Е. А. Морозкина¹¹ Кубанский государственный университет
ул. Ставропольская 149, г. Краснодар 350040, Российская Федерация² Кубанский государственный технологический университет
ул. Московская 2, г. Краснодар 350072, Российская Федерация

✉ e-mail: buzkonmr@mail.ru

Резюме

Цель исследования – характеристика микроструктурных, оптических и электронных свойств синтезированных образцов наноразмерных неорганических пигментов состава $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 0.02-0.15$).

Методы. Неорганические порошкообразные пигменты с общей формулой $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 0.02-0.15$) были синтезированы пирохимическим нитрат-мочевинным методом с использованием кристаллогидратов нитратов металлов и мочевины. Исходные реактивы в необходимом стехиометрическом отношении тщательно перемешивались с порошком мочевины в керамической ступке, затем производился термолиз реакционной смеси в керамических тиглях с разложением нитратных солей с образованием окрашенных порошков зеленого цвета разной интенсивности. Микроструктура порошков пигментов была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа «JEOL JSM – 7500F». Состав пигментов исследовался методом энергодисперсионного микроанализа с использованием приставки Inca X Sight EDX Spectrometer. Оптические спектры диффузного отражения порошков синтезированных пигментов измеряли на спектрофотометре «Hitachi U-3900» с двухканальной интегрирующей сферой в области спектра 300 до 900 нм.

Результаты. Анализ гранулометрии синтезированных пигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ выявил, что они являются нанопорошками со средним размером наночастиц от 20 до 45 нм и с различной степенью агломерации. Спектры диффузного отражения от пигментов, допированных разным количеством ионов кобальта, в области спектра от 300 до 900 нм показывают систематическое возрастание интенсивности зеленой окраски с ростом содержания кобальта. Все исследованные образцы синтезированных пигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ являются полупроводниковыми соединениями с наличием нескольких оптических прямых переходов.

Заключение. Для исследованных неорганических пигментов зеленого цвета с общей формулой $Zn_{(1-x)}Co_xO$ с увеличением процентного соотношения частиц кобальта в составе наблюдается снижение отражательной способности во всей исследуемой области спектра, а в особенности на участке от 600 до 680 нм. Различие в цветовых параметрах для исследованных неорганических пигментов состава $Zn_{(1-x)}Co_xO$ преимущественно связано как с изменением долей хромогенных ионов кобальта в них, так и с изменением в ближайшей координации атомов кислорода в координационном полиэдре $Co-O_n$, влияющей на параметры электронных переходов иона Co^{2+} . Рассчитанные параметры цвета в цветовом пространстве CIE $L^*a^*b^*$ позволяют ориентироваться на выбор состава пигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ для достижения желаемой окраски.

Ключевые слова: оксид-цинковые пигменты; наночастицы; спектры; диффузное отражение; электронные характеристики.

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

Для цитирования: Свойства наноразмерных пигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ / В. Ю. Бузько, Ю. В. Мамелин, С. Н. Иванин, Г. Ф. Копытов, Е. А. Морозкина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 125–138.

Поступила в редакцию 30.07.2021

Подписана в печать 30.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Properties of Nanoscale $Zn_{(1-x)}Co_xO$ Pigments

Vladimir Yu. Buzko^{1,2} ✉, Yuri V. Mamelin¹, Sergey N. Ivanin¹,
Gennady F. Kopytov¹, Elena A. Morozkina¹

¹ Kuban State University
149 Stavropolskaya str., Krasnodar 350040, Russian Federation

² Kuban Technological State University
2 Moskovskaya str., Krasnodar 350072, Russian Federation

✉ e-mail: buzkonmr@mail.ru

Abstract

Purpose of research - characterization of microstructural, optical and electronic properties of synthesized samples of nanosized inorganic pigments of the composition $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 0.02-0.15$).

Methods. Inorganic powder pigments with the general formula $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 0.02-0.15$) were synthesized by the pyrochemical nitrate-urea method using crystalline hydrates of metal nitrates and urea. The initial reagents in the required stoichiometric ratio were thoroughly mixed with urea powder in a ceramic mortar and then thermolysis of the reaction mixture was carried out in ceramic crucibles with the decomposition of nitrate salts with the formation of colored green powders of varying color intensity. The microstructure of the prepared pigment powders was investigated using a JEOL JSM-7500F scanning electron microscope. The composition of the pigments was studied by energy dispersive microanalysis using an Inca X Sight EDX Spectrometer attachment. Optical diffuse reflectance spectra of synthesized pigment powders were measured on a Hitachi U-3900 spectrophotometer with a two-channel integrating sphere in the wavelength range from 300 to 900 nm.

Results. By means of particle SEM analysis of the synthesized $Zn_{(1-x)}Co_xO$ pigments, it was taken into account that they are nanopowders with an average nanoparticle size from 20 to 45 nm and with varying degrees of nanoparticle agglomeration. The diffuse reflectance spectra of pigments doped with different amounts of cobalt ions in the wavelength range from 300 to 900 nm show a systematic increase in the intensity of the green color with an increase in the cobalt content. All studied samples of the synthesized pigments $Zn_{(1-x)}Co_xO$ are semiconducting compounds with several direct-gap electronic transitions.

Conclusion. With an increase in the percentage of cobalt particles in the composition of the investigated green inorganic pigments with the general formula $Zn_{(1-x)}Co_xO$ a decrease in reflectivity was observed in the entire investigated optical range, and especially in the range from 600 to 680 nm. The difference in color parameters for the studied inorganic oxide pigments of the composition $Zn_{(1-x)}Co_xO$ is mainly associated with both a change in the fraction of chromogenic cobalt ions in them and a change in the nearest coordination of oxygen atoms in the $Co-O_n$ coordination polyhedron, which affects the parameters of electronic transitions ion Co^{+} . The calculated color parameters in the CIE Lab color space allow you to guide the selection of the composition of $Zn_{(1-x)}Co_xO$ pigments to achieve the desired color.

Keywords: zinc oxide pigments; nanoparticles; diffuse; reflectance spectra; electronic characteristics.

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

For citation: Buz'ko V. Yu., Mamelin Yu. V., Ivanin S. N., Kopytov G. F., Morozkina E. A. Properties of Nanoscale $Zn_{(1-x)}Co_xO$ Pigments. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(3): 125–138. (In Russ.)

Received 30.07.2021

Accepted 30.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

Керамический пигмент на основе кобальт-цинкового оксида эквивалентного состава $CoZnO_2$ был открыт Ринманном в 1780 г. и применяется в качестве свето- и термостойкого темно-зеленого пигмента [1–3], однако он имеет высокую стоимость по причине использования в составе большой доли дорогостоящего кобальта [4]. Наноразмерные пигменты зеленых цветов на основе кобальт-допированных оксидов цинка состава $Zn_{(1-x)}Co_xO$ с малой долей кобальта по своим характеристикам могут применяться в качестве эффективного пигментного наполнителя для керамик и бетонов для замены токсичных зеленых хром-оксидных и кадмий-сульфидных пигментных материалов. Ранее были исследованы микроструктурные и электронные характеристики пигментных материалов составов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ с низким содержанием кобальта, полученные методами: гидротермального синтеза [5; 6], высокотемпературного твердофазного синтеза [7], пирохимического нитрат-мочевинного синтеза [8], золь-гель синтеза [9], гидроксидного осадительного синтеза [10]. Электронные характеристики нанопорошков $Zn_{(1-x)}Co_xO$, полученных разными

методами, сильно различаются [5; 7–9]. По данным работ [5–9], нанопорошки $Zn_{(1-x)}Co_xO$, полученные различными методами синтеза, имеют отличающиеся в деталях спектры оптического пропускания и светоотражения. Рассчитанные величины ширины оптической энергетической щели (E_g) для нанопорошков $Zn_{(1-x)}Co_xO$ различных методов синтеза варьируются от 2,19 до 3,26 эВ [7–11].

В данной работе исследованы гранулометрические, оптические и электронные свойства пигментных нанопорошков $Zn_{(1-x)}Co_xO$, синтезированных пирохимическим нитрат-мочевинным методом. Ранее нами было обнаружено [12; 13], что данный тип пигментов пригоден для имитации листовного покрова растительности.

Материалы и методы

Синтезированные образцы порошков пигментов с общей формулой $Zn_{(1-x)}Co_xO$ приготавливались пирохимическим нитрат-мочевинным методом с использованием кристаллогидратов нитратов $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (химически чистый), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (химически чистый) и мочевины $(NH_2)_2CO$ (химически чистая). Исходные реактивы в

виде кристаллогидратов нитратных солей в необходимом стехиометрическом отношении тщательно перемешивались с порошком мочевины в керамической ступке, затем однородная вязкая масса переносилась в керамический тигель и постепенно подогревалась. При достижении температуры 250...270°C происходило самовозгорание реакционной смеси и наблюдалось разложение нитратных солей металлов с образованием окрашенных порошков. Полученные образцы порошков $Zn_{(1-x)}Co_xO$ далее прокалились при 500°C в течение 1 часа для удаления возможных остаточных органических примесей.

Микроструктура образцов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM – 7500F. Средний диаметр наночастиц в образцах и гistogramмы их распределения по размеру рассчитывали по электронным микрофотографиям на основании анализа размеров 350–450 измеренных наночастиц. Состав полученных образцов контролировался методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с использованием приставки Inca X Sight EDX Spectrometer.

Спектры оптического диффузного отражения образцов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ измеряли на спектрофотометре «Hitachi U-3900» с двухканальной интегрирующей сферой [14]. В качестве стандарта отражения использовались таблетки из спрессованного оксида алюминия Al_2O_3

спектроскопической чистоты марки Spectralon® (Hitachi High-Tech). Значения ширины запрещенной зоны E_g из оптических измерений диффузного светотражения определялись по уравнению [15–17]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (1)$$

где α – коэффициент светопоглощения; $h\nu$ – энергия фотона; A – константа; $n = 1/2$ для расчета запрещенной зоны прямых переходов.

Коэффициент светопоглощения определялся из величины светотражения R для исследуемого порошка [15]:

$$2\alpha t = \ln \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}}, \quad (2)$$

где t – толщина слоя порошка образца.

Результаты и их обсуждение

Анализ данных по микроструктуре неорганических порошкообразных пигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$, полученных пирохимическим нитрат-мочевинным методом, выявил, что они состоят из совокупности наноразмерных частиц, размер которых лежит в пределах от 15 до 45 нм, с высокой долей агломерации наночастиц из-за процессов сплавления (рис. 1). В индивидуальном оксиде цинка, полученном пирохимическим нитрат-мочевинным методом для сравнения, микроструктура обусловлена наноразмерными частицами, размер которых лежит в пределах от 35 до 100 нм, с высокой долей агломерации наночастиц из-за процессов сплавления.

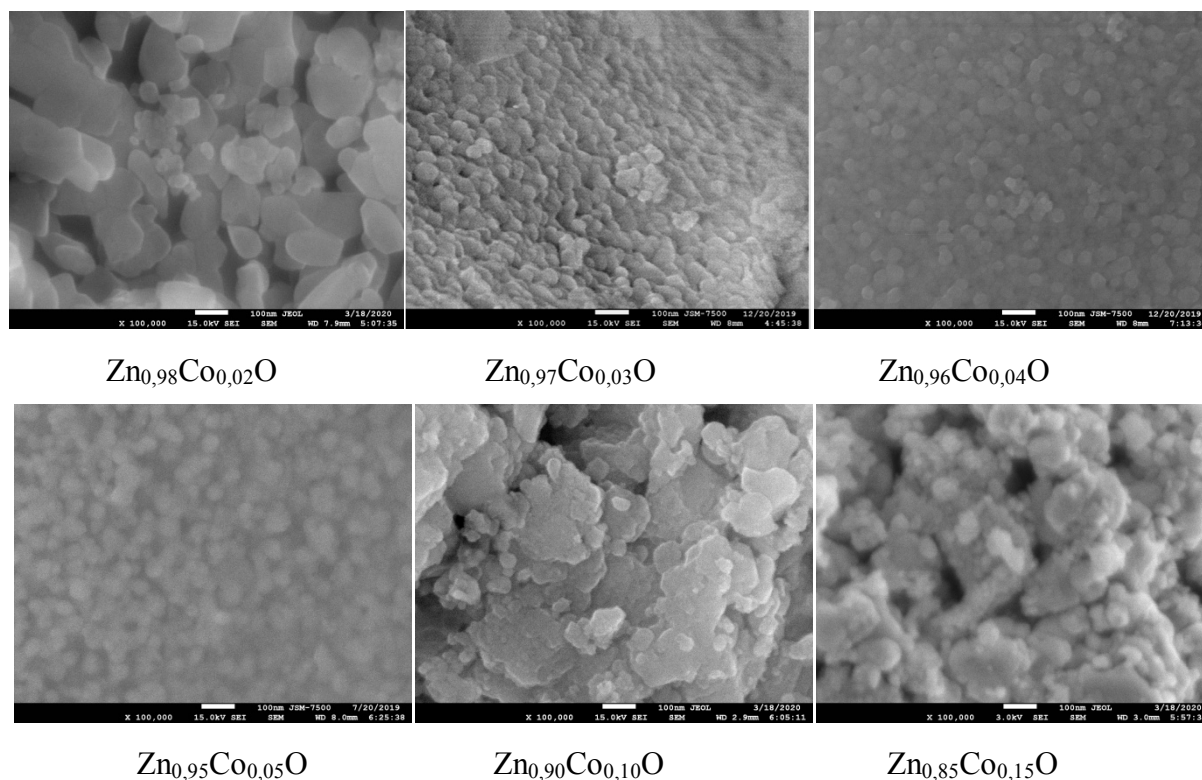


Рис. 1. Микрофотографии образцов $Zn_{(1-x)}Co_xO$, полученные методом СЭМ

Fig. 1. SEM micrographs of $Zn_{(1-x)}Co_xO$ samples

Как видно на рисунке 1, при переходе от $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ к порошкам составов $Zn_{0.97}Co_{0.03}O$, $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ и $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ наблюдается резкое уменьшение размеров наночастиц до размеров 16...30 нм с отсутствием выраженных сплавленных агломератов. Переход к порошкам пигментов составов $Zn_{0.90}Co_{0.10}O$ и $Zn_{0.85}Co_{0.15}O$ приводит к небольшому уменьшению размеров наночастиц до 15...25 нм при одновременном появлении выраженных сплавленных агломератов. Это связано с особенностями пирохимического нитрат-мочевинного синтеза, в котором при высоких скоростях реакции термализа зачастую наблюдается агломерация малых наночастиц в порошках.

Функции распределения наночастиц по среднему диаметру в порошках $Zn_{(1-x)}Co_xO$, рассчитанные на основании анализа микрофотографий, для составов с низким содержанием кобальта приведены на рисунке 2. Стоит заметить, что в полученных нами образцах $Zn_{(1-x)}Co_xO$ средний размер наночастиц чуть меньше или равен среднему размеру 19 ± 5 нм для наночастиц $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 0,01 \dots 0,09$), полученных таким же методом пирохимического нитрат-мочевинного синтеза в работе [8].

Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа синтезированных пигментов на примере соединений состава $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ и $Zn_{0.90}Co_{0.10}O$ приведены на рисунке 3.

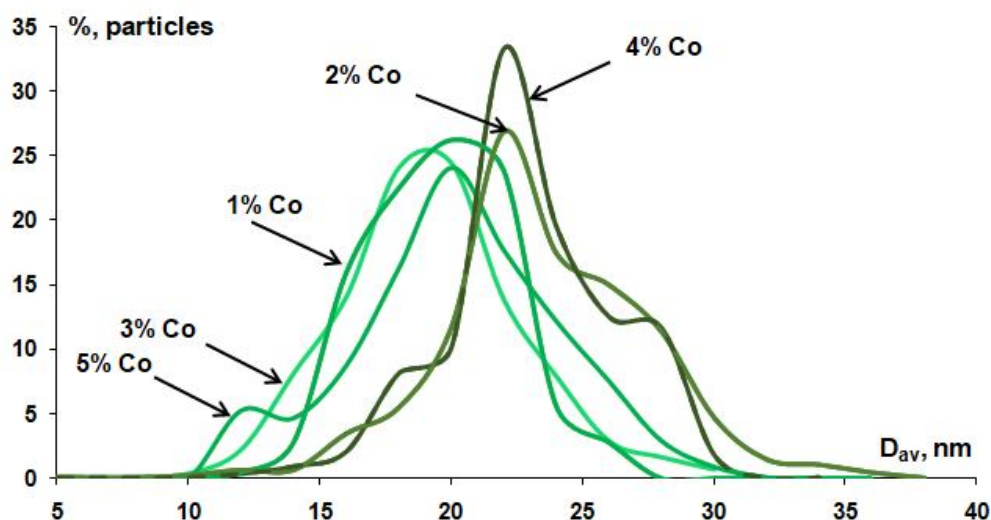


Рис. 2. Функции распределения наночастиц по размеру в порошках $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$

Fig. 2. Size distribution functions of nanoparticles in $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ powders

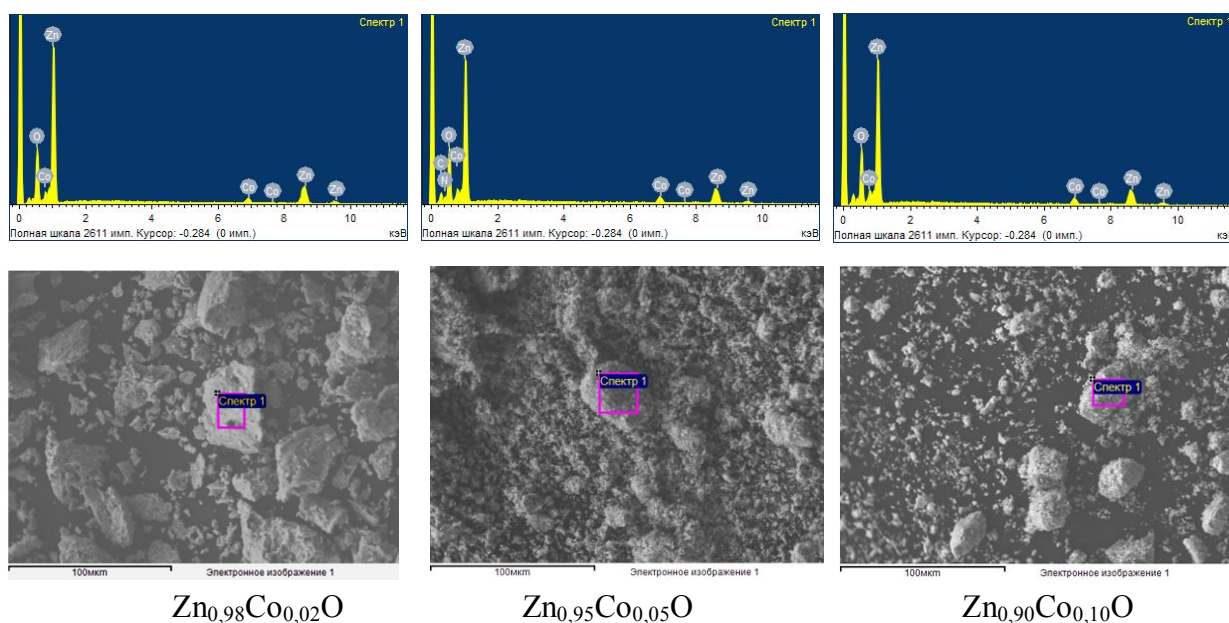


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного микроанализа синтезированных пигментов

Fig. 3. Energy-dispersive X-ray microanalysis of synthesized pigments

Согласно данным энергодисперсионного микроанализа синтезированных пигментов в образце состава $\text{Zn}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}$ имеется примесное содержание атомов азота и углерода на уровне около 5-6%, что, вероятнее все-

го, связано с высокопористой структурой напорошкового образца и предположительно сорбцией в нем газообразного азота воздуха и углекислого газа при хранении образца. Соотношения атомов

цинка и кобальта по данным энергодисперсионного анализа в пределах ошибки метода подтверждает химический элементный состав исследованных образцов $Zn_{(1-x)}Co_xO$.

Полученные данные спектров диффузного отражения света от исследуемых образцов неорганических пигментов на основе оксида цинка ZnO , допи-

рованных разным процентным соотношением ионов кобальта, представлены на рисунке 4. Явно видно, что синтезированный чистый нанопорошок ZnO обладает высокой светоотражающей способностью практически во всем исследуемом диапазоне длин волн. Также на рисунке 3 приведены преобразованные спектры по методу Кубелки – Мунка.

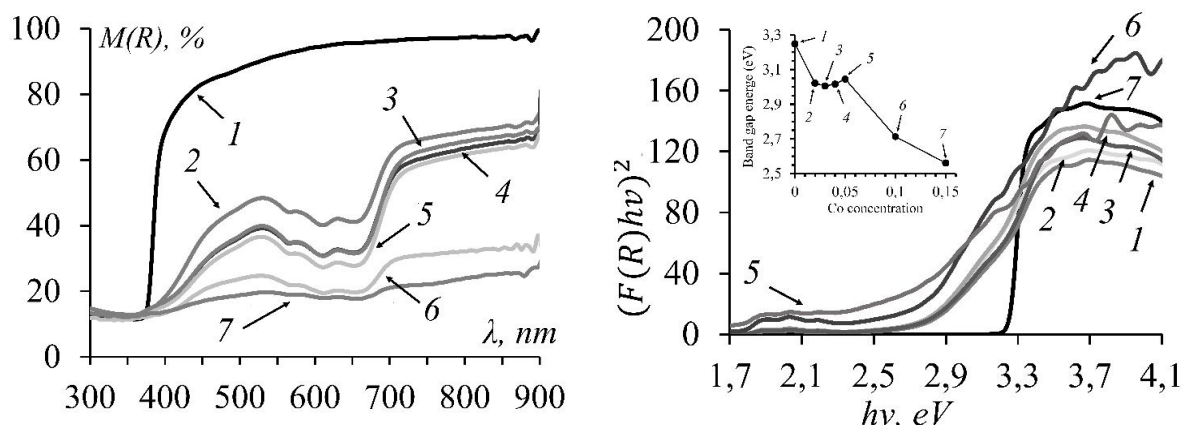


Рис. 4. Спектры оптического диффузного отражения порошков $Zn_{(1-x)}Co_xO$: 1 – ZnO ; 2 – $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$; 3 – $Zn_{0,97}Co_{0,03}O$; 4 – $Zn_{0,96}Co_{0,04}O$; 5 – $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$; 6 – $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$; 7 – $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$

Fig. 4. Optical diffuse reflectance spectra of $Zn_{(1-x)}Co_xO$ powders: 1 – ZnO ; 2 – $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$; 3 – $Zn_{0,97}Co_{0,03}O$; 4 – $Zn_{0,96}Co_{0,04}O$; 5 – $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$; 6 – $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$; 7 – $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$

Максимум светоотражения в видимой области для исследованных нами образцов нанопорошков $Zn_{(1-x)}Co_xO$ наблюдается при 530...535 нм по сравнению с 515...520 нм по ранее опубликованным данным [8]. Также можно видеть, что возрастающая степень допирования оксида цинка ионами кобальта (II) приводит к выраженному снижению светоотражающей способности изготовленных нанопигментов в диапазоне длин волн от 380 до 900 нм.

Спектры оптического диффузного отражения для образцов $Zn_{(1-x)}Co_xO$ бы-

ли переведены в координаты $(1-M(R)/100)$ от длины волны и было проанализировано в спектральном профиле положение пиков светоотражения с помощью деконволюции спектральных профилей специализированной программой PeakFit 4.11 на гауссовы составляющие. Проведенный анализ показал наличие выраженной мультиплетной структуры (минимумы отражения при 555, 615, 665, 725, 850 нм) спектров диффузного отражения для образцов нанопигментов $Zn_{(1-x)}Co_xO$, что характерно для d-d переходов иона

Co^{2+} в орторомбической или искаженной октаэдрической конфигурации: ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{2g}(G)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ и ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$ [18]. При этом наиболее интенсивный пик поглощения характерен для электронного перехода ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Скрытая полоса при 410...440 нм может быть отнесена к малоинтенсивному переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2A_{1g}(G)$.

Для тетраэдрической конфигурации иона Co^{2+} в оксиде цинка наблюдаемая мультиплетная структура спектров светоотражения может быть описана следующими электронными переходами [5]: ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$. При этом наиболее интенсивный электронный переход ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ для случая тетраэдрической конфигурации иона Co^{2+} связан с замещением ионов Zn^{2+} ионами Co^{2+} в тетраэдрической структуре сфалеритного типа [5].

Анализ интенсивности электронных переходов, характерных для ионов Co (II) в различной структурной конфигурации, для спектров светоотражения изготовленных образцов пигментов $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ свидетельствует, на наш взгляд, о преобладании в них гексагональной вюрцитной кристаллической структуры. Как показано в работе [18], в нанопорошках $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0,05 \dots 0,15$), синтезированных гидроксидно-осадительным методом и отожженных при 673 К, кристаллической структурой является гексагональ-

ная вюрцитная с замещением ионов цинка ионами кобальта. Также гексагональная вюрцитная кристаллическая структура характерна [19] и для наноматериалов $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0,01 \dots 0,07$), синтезированных методом совместного осаждения.

Для всех синтезированных исследуемых неорганических пигментов был произведён анализ измеренных спектров диффузного отражения для определения количества и положения прямозонных электронных переходов. Обнаружено, что зелёные неорганические пигменты

составов $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,10}\text{Co}_{0,90}\text{O}$ и $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}$ имеют по два прямозонных оптических электронных перехода, а нанопорошки составов $\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$ и $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ имеют по три оптических прямых электронных перехода.

Численные значения рассчитанных величин оптической ширины запрещенной зоны для каждого прямого электронного перехода для всех исследованных

в нашей работе образцов неорганических порошкообразных пигментов состава $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ представлены в таблице. Кроме значений оптической ширины запрещенной зоны, в таблице для нанопорошков пигментов $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ также представлены рассчитанные параметры цвета в цветовом пространстве CIE $L^*a^*b^*$.

Таблица. Оптическая ширина запрещенной зоны и параметры цвета, определенные для синтезированных неорганических порошкообразных пигментов состава $Zn_{(1-x)}Co_xO$ **Table.** Optical band gap and color parameters determined for synthesized inorganic powdered pigments of the composition $Zn_{(1-x)}Co_xO$

Пигменты	$\Delta E_{g1(\text{пр.пер})}$, эВ	$\Delta E_{g2(\text{пр.пер})}$, эВ	$\Delta E_{g3(\text{пр.пер})}$, эВ	L^*	a^*	b^*
ZnO	—	—	3,248	96,76	0,69	6,22
ZnO+1%Co	1,793	—	3,021	72,73	–8,22	9,42
ZnO+2%Co	1,792	2,830	—	66,11	–9,02	9,07
ZnO+3%Co	1,791	2,782	3,005	63,65	–10,32	7,97
ZnO+4%Co	1,794	2,796	3,016	66,35	–9,72	8,92
ZnO+5%Co	1,793	2,784	3,045	64,81	–9,97	8,33
ZnO+10%Co	1,758	2,713	—	54,52	–7,18	3,81
ZnO+15%Co	1,672	2,561	—	50,60	–6,11	3,74

Данные таблицы по наибольшей оптической ширине запрещенной зоны изготовленных пигментных наноматериалов хорошо согласуются с результатами работ [7; 20; 21; 22], в которых обнаружено систематическое снижение оптической величины E_g при возрастании доли кобальта до 2 ат. % в оксидах состава $Zn_{(1-x)}Co_xO$.

С точки зрения практического использования в качестве яркого зеленого наноразмерного пигмента с хорошей кроющей способностью для керамик и бетонных композиций наиболее подходящими являются синтезированные нанопорошки составов $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ и $Zn_{0,10}Co_{0,90}O$.

Выводы

Полученные методом пирохимического нитрат-мочевинного синтеза наноразмерные порошки $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 0,02 \dots 0,15$) обладают средним размером наночастиц от 25 до 35 нм с заметной долей агломератов. Различие в цветовых параметрах для исследованных неорганических оксидных зеленых пигментов состава $Zn_{(1-x)}Co_xO$ преимущественно связано как с изменением долей хромогенных ионов кобальта в них, так и с изменением ближайшей координации атомов кислорода в координационном полиэдре $Co-O_n$, влияющей на параметры электронных переходов иона Co^{2+} .

Список литературы

1. Facile synthesis of three kobolds: introducing students to the structure of pigments and their characterization / P. Martin-Ramos, M. Susano, P. S. Pereira da Silva [et al.] // J. Chem. Educ. 2018. Vol. 95, is. 8, P. 1340–1344. <http://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00402>.

2. Synthesis of green cool pigments ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) for application in NIR radiation reflectance / J. Oliveira Primo, K. W. Borth, D. C. Peron [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 780. P. 17–24. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.358>.
3. A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures / V. Fang, J. Kennedy, J. Futter, J. Manning // *GNS Science Report*. 2013. Vol. 39. P. 1–20.
4. Pigment compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments / N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin [et al.]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008. 958 p.
5. Photoluminescence in $\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$ (0,01%–5%) nanoparticles, nanowires, thin films, and single crystals as a function of pressure and temperature: Exploring Electron–Phonon Interactions / C. Renero-Lecuna, R. Martin-Rodriguez, J. A. Gonzalez [et al.] // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 1100–1107. <http://doi.org/10.1021/cm403371n>.
6. Djuricic A. B., Chen X. Y., Leung Y. H. Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials // *Recent Patents on Nanotechnology*. 2012. Vol. 6. P. 124–134. <http://doi.org/10.2174/187221012800270180>.
7. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ green pigments with low content cobalt oxide / N. Zhou, Y. Zhang, S. Nian [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 711. P. 406–413. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.015>
8. Franco A., Pessoni H. V. S. Enhanced dielectric constant of Co-doped ZnO nanoparticulate powders // *Physica B: Condensed Matter*. 2015. Vol. 476. P. 12–18. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.004>.
9. Design, synthesis, and application of colored cobalt pigments (pink, blue, green) / F. J. Anaissi, D. F. L. Horsth, J. Dalastra [et al.] // *J. Braz. Chem. Soc.* 2020. Vol. 31, is. 11. P. 2265–2273. <http://doi.org/10.21577/0103-5053.20200078>.
10. Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO nanorods / A. Chanda, S. Gupta, M. Vasundhara [et al.] // *RSC Adv.* 2017, Vol. 7, is. 80. P. 50527–50536. <http://doi.org/10.1039/C7RA08458G>.
11. Jakani M., Campet G., Claverie J. Photoelectrochemical Properties of Zinc Oxide Doped with 3d Elements // *Journal of solid-state chemistry*. 1985. Vol. 56, is. 3. P. 269–277. [http://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90176-8](http://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90176-8).
12. Исследование возможности имитирования оптических характеристик естественно-стареющих листьев / Ю. В. Мамелин, В. Ю. Бузько, А. С. Данилов, А. С. Мамелина // *Инженерный вестник Дона*. 2020. № 11. С. 72–81.
13. Мамелин Ю. В., Бузько В. Ю., Копытов Г. Ф. Оптические характеристики неорганических зелёных пигментов с общей формулой $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ // *Научные исследования и разработки: новое и актуальное: материалы X Международной научно-практической конференции*. Ростов н/Д: Южный федер. ун-т, 2021. С. 179–183.
14. Mamelin Y. V., Kopytov G. F., Buzko V. Y. Studying optical characteristics of diffused light reflecting from naturally senescing leaves of deciduous trees // *Herald of the*

Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences. 2020. Vol. 92, is. 5. P. 72–82. <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-72-82>.

15. Hapke B. Theory of reflectance and emittance spectroscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. Vol. 5. 513 p. <http://doi.org/10.1017/CBO9780511524998>.

16. Anandhi J. T., Rayer S. L., Chithambarathanu T. Synthesis, FTIR studies and optical properties of aluminium doped chromium oxide nanoparticles by microwave irradiation at different concentrations // Chemical and Materials Engineering. 2017. Vol. 5, is. 2. P. 43–54. <http://doi.org/10.13189/cme.2017.050204>.

17. Optical bandgap of semiconductor nanostructures: Methods for experimental data analysis / R. Raciti, R. Bahariqushchi, C. Summonte [et. al] // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 121, is. 23. P. e234304. <http://doi.org/10.1063/1.4986436>.

18. White W. B., McCarthy G. J., Sheetz B. E. Optical spectra of chromium, nickel and cobalt-containing pyroxenes // The American Mineralogist. 1971. Vol. 56. P. 72–89.

19. Umadevi Godavarti, Mote V. D., Madhavaprasad Dasari. Role of cobalt doping on the electrical conductivity of ZnO nanoparticles // Journal of Asian Ceramic Societies. 2017. Vol. 5, is. 4. P. 391–396. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.08.002>.

20. Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles / M. Sajjad, I. Ullah, M. I. Khan, J. Khan, M. Y. Khan, M. T. Qureshi // Results in Physics. 2018. Vol. 9. P. 1301–1309. <http://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.010>.

21. Structural and optical properties of ZnO and co doped ZnO thin films prepared by Sol-Gel / A. R. Khantoul, M. Sebais, B. Rahal // Acta Physica Polonica A. 2018. Vol. 133, is. 1. P. 114–117.

22. Kapil Y., Salkar R. B., Tangsali R. S. Preparation characterization and magnetic Properties of $Zn_{(1-x)}Co_xO$ nanoparticle dilute magnetic semiconductors // Superlattices and Microstructures. 2019. Vol. 126. P. 158–173. <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.12.013>.

References

1. Martin-Ramos P., Susano M., Pereira da Silva P. S., eds. Facile Synthesis of three kobolds: introducing students to the structure of pigments and their characterization. *J. Chem. Educ.*, 2018, vol. 95, is. 8, pp. 1340–1344. <http://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00402>.

2. Oliveira Primo J., Borth K. W., Peron D. C., eds. Synthesis of green cool pigments ($Co_xZn_{1-x}O$) for application in NIR radiation reflectance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 780, pp. 17–24. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.358>.

3. Fang V., Kennedy J., Futter J., Manning J. A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures. *GNS Science Report*, 2013, vol. 39, pp. 1–20.

4. Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., eds. Pigment compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments. *Oxford, Butterworth-Heinemann*, 2008. 958 p.
5. Renero-Lecuna C., Martin-Rodriguez R., Gonzalez J. A., eds. Photoluminescence in ZnO:Co²⁺ (0.01%–5%) nanoparticles, nanowires, thin films, and single crystals as a function of pressure and temperature: exploring electron–phonon interactions. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 1100–1107. <http://doi.org/10.1021/cm403371n>.
6. Djurisić A. B., Chen X. Y., Leung Y. H. Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2012, vol. 6, pp. 124–134. <http://doi.org/10.2174/187221012800270180>.
7. Zhou N., Zhang Y., Nian S., eds. Synthesis and characterization of Zn_{1-x}Co_xO green pigments with low content cobalt oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 711, pp. 406–413. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.015>.
8. Franco A., Pessoni H. V. S. Enhanced dielectric constant of Co-doped ZnO nanoparticulate powders. *Physica B: Condensed Matter*, 2015, vol. 476, pp. 12–18. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.004>.
9. Anaissi F. J., Horsth D. F. L., Dalastra J., eds. Design, synthesis, and application of colored cobalt pigments (Pink, Blue, Green). *J. Braz. Chem. Soc.*, 2020, vol. 31, is. 11, pp. 2265–2273. <http://doi.org/10.21577/0103-5053.20200078>.
10. Chanda A., Gupta S., Vasundhara M., eds. Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, is. 80, pp. 50527–50536. <http://doi.org/10.1039/C7RA08458G>.
11. Jakani M., Campet G., Claverie J. Photoelectrochemical properties of zinc oxide doped with 3D elements. *Journal of Solid-State Chemistry*, 1985, vol. 56, is. 3, pp. 269–277. [http://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90176-8](http://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90176-8).
12. Mamelin Y. V., Kopytov G. F., Buz'ko V. Y. Issledovaniye vozmozhnosti imitirovaniya opticheskikh kharakteristik yestestvenno-stareyushchikh list'yev [Investigation of the possibility of imitating the optical characteristics of naturally aging leaves]. *Inzhenernyy vestnik Dona = Don's Engineering Herald*, 2020, no. 11, pp. 72–81.
13. Mamelin Y. V., Kopytov G. F., Buz'ko V. Y. Opticheskiye kharakteristiki neorganicheskikh zelonykh pigmentov s obshchey formuloy [Optical characteristics of inorganic green pigments with a general formula]. *Nauchnyye issledovaniya i razrabotki: novoye i aktual'noye. Materialy X Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Scientific research and development: new and relevant. Materials of the X International Scientific and Practical Conference]. Rostov-on-Don, South Federal Univ. Publ., 2021, pp. 179–183.
14. Mamelin Y. V., Kopytov G. F., Buzko V. Y. Studying optical characteristics of diffused light reflecting from naturally senescing leaves of deciduous trees. *Herald of the Bau-*

man Moscow State Technical University. Series Natural Sciences, 2020, vol. 92, is. 5, pp. 72–82. <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-72-82>.

15. Hapke, B. *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*. Cambridge, Cambridge University Press, 2012, vol. 5. 513 p. <http://doi.org/10.1017/CBO9780511524998>.

16. Anandhi J. T., Rayer S. L., Chithambarathanu T. Synthesis, FTIR studies and optical properties of aluminium doped chromium oxide nanoparticles by microwave irradiation at different concentrations. *Chemical and Materials Engineering*, 2017, vol. 5, is. 2, pp. 43–54. <http://doi.org/10.13189/cme.2017.050204>.

17. Raciti R., Bahariqushchi R., Summonte C., eds. Optical bandgap of semiconductor nanostructures: Methods for experimental data analysis. *Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 121, is. 23, pp. e234304. <http://doi.org/10.1063/1.4986436>.

18. White W. B., McCarthy G. J., Sheetz B. E. Optical spectra of chromium, nickel and cobalt-containing pyroxenes. *The American Mineralogist*, 1971, vol. 56, pp. 72–89.

19. Godavarti U., Mote V. D., Dasari M. Role of cobalt doping on the electrical conductivity of ZnO nanoparticles. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2017, Vol. 5, is. 4, pp. 391–396. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2017.08.002>.

20. Sajjad M., Ullah, I., Khan M. I., Khan J., Khan M. Y., Qureshi M. T. Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles. *Results in Physics*, 2018, vol. 9, pp. 1301–1309. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.010>.

21. Khantoul A. R., Sebais M., Rahal B. Structural and optical properties of ZnO and Co Doped ZnO thin films prepared by Sol-Gel. *Acta Physica Polonica. A*, 2018, vol. 133, is. 1, pp. 114–117.

22. Kapil Y., Salkar R. B., Tangsali R. S. Preparation characterization and magnetic properties of $Zn_{(1-x)}Co_xO$ nanoparticle dilute magnetic semiconductors. *Superlattices and Microstructures*, 2019, vol. 126, pp. 158–173. <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.12.013>.

Информация об авторах / Information about the Authors

Бузько Владимир Юрьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий, Кубанский государственный университет; Кубанский государственный технический университет, г. Краснодар, Российская Федерация, e-mail: buzkonmr@mail.ru, ORCID: 0000-0002-6335-0230, Scopus Author ID: 57223668439, SPIN-код: 1163-8043, PIIИЦ AuthorID: 138793

Vladimir Y. Buz'ko, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Radio-physics and Nanotechnology, Kuban State University, Kuban Technological State University, Krasnodar, Russian Federation, e-mail: buzkonmr@mail.ru, ORCID: 0000-0002-6335-0230, Scopus Author ID: 57223668439, SPIN-код: 1163-8043, PIIИЦ AuthorID: 138793

Мамелин Юрий Валерьевич, аспирант кафедры радиофизики и нанотехнологий, Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Российская Федерация, e-mail: ymamelin@bk.ru, ORCID: 0000-0002-0027-2925, Scopus Author ID: 57205284231, SPIN-код: 1727-0843, РИНЦ AuthorID: 933699

Иванин Сергей Николаевич, кандидат химических наук, инженер-исследователь НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Российская Федерация, e-mail: ivanin18071993@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9352-5970, Scopus Author ID: 57205188719, SPIN-код: 8052-3477, РИНЦ AuthorID: 1058391

Копытов Геннадий Филипович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой радиофизики и нанотехнологий, Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Российская Федерация, e-mail: g137@mail.ru, Scopus Author ID: 57205188719, SPIN-код: 3232-3301, РИНЦ AuthorID: 75767

Морозкина Елена Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент, заведующая кафедрой декоративно-прикладного искусства и дизайна, Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Российская Федерация, e-mail: morozkinaelena@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0920-7043, SPIN-код: 7246-1720, РИНЦ AuthorID: 555823

Yuri V. Mamelin, Post-Graduate Student of the Department of Radiophysics and Nanotechnology Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, e-mail: ymamelin@bk.ru, ORCID: 0000-0002-0027-2925, Scopus Author ID: 57205284231, SPIN-код: 1727-0843, РИНЦ AuthorID: 933699

Sergey N. Ivanin, Cand. of Sci. (Chemistry), Research Engineer, REC "Diagnostics of the Structure and Properties of Nanomaterials, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, e-mail: ivanin18071993@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9352-5970, Scopus Author ID: 57205188719, SPIN-код: 8052-3477, РИНЦ AuthorID: 1058391

Gennady F. Kopytov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Radiophysics and Nanotechnology, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, e-mail: g137@mail.ru, Scopus Author ID: 57205188719, SPIN-код: 3232-3301, РИНЦ AuthorID: 75767

Elena A. Morozkina, Cand. of Sci. (Pedagogical), Associate Professor, Head of the Department of Decorative and Applied Arts and Design, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, e-mail: morozkinaelena@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0920-7043, SPIN-код: 7246-1720, РИНЦ AuthorID: 555823

УДК 504.06:628.1.034.2:628.164.081.312.32:628.54:628.38:504.423

«Морская вода» из регенерационных стоков натрий-катионитовых фильтров

Г. М. Соловец¹ ✉, Е. Ю. Емельянова², В. В. Руднев³

¹ г. Курск, Российская Федерация
✉ e-mail: galina.solovets@yandex.ru

² г. Курск, Российская Федерация
e-mail: elena.emelyanova.01@yandex.ru

³ Курский государственный университет
ул. Радищева 33, г. Курск, 305040, Российская Федерация
e-mail: rudnev-vyacheslav@yandex.ru

⁴ Центрально-Чернозёмное управление по метеорологии и мониторингу окружающей среды
ул. К. Маркса 76, г. Курск 305021, Российская Федерация
e-mail: rudnev-vyacheslav@yandex.ru

Резюме

Цель. Определить возможность применения регенерационных стоков Na-катионитовых фильтров для получения обогащенных магнием хлоридно-натриевых растворов.

Методы. При исследованиях использованы методы: физико-химического, радиологического анализов, атомно-абсорбционной спектрометрии, капиллярного электрофореза; приборы: бета-радиометр РУБ-01П с детектором БДЖБ-06П; гамма-спектрометр Гамма-1П; атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-2АТ; система капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ» модификации «Капель-104Т». Жесткость растворов, содержание кальция определялись комплексонометрическим методом, содержание магния – расчетным путём.

Результаты. Изучены сведения о биологических свойствах морской воды и её элементов. Лабораторными исследованиями установлено, что концентрация ионов кальция, магния, хлоридов в регенерационных стоках в несколько раз выше, чем в морской воде; сульфатов – многократно меньше. Соотношение концентраций ионов Mg^{2+}/Ca^{2+} составляет: в морской воде 3,95...5,03; в регенерационных стоках – 1,38, в пресной воде – 0,16...0,21 мг-экв/мг-экв/дм³. Стронций, кадмий в регенерационных стоках содержатся приблизительно на одном уровне с морской водой. Концентрация стронция в морской воде составляет в Черном, Баренцевом, Средиземном морях соответственно: 7,7; 20,0 и 25,3 мг/дм³. Доля стронция в общей жесткости регенерационных стоков ниже, чем в морской воде. Суммарная β -активность регенерационных стоков и воды Черного моря (район г. Геленджик) не превышала фоновых значений; в районе г. Сочи составила

7,4 Бк/л. Это ниже среднего уровня β -активности воды Мирового океана – 11,1 Бк/л. В γ -спектрах, при относительной погрешности измерений $\pm 20\%$, обнаружен калий-40: в морской воде (г. Сочи) – 0,72 Бк/л; в регенерационном стоке – 1,59 Бк/л. Остальные радионуклиды имеют низкую активность и высокую погрешность измерений.

© Соловец Г. М., Емельянова Е. Ю., Руднев В. В., 2021

Заключение. Регенерационные стоки Na-катионитовых фильтров при известково-катионитовом методе умягчения пресных вод могут быть использованы для приготовления обогащенных магнием оздоровительных ванн. Высокое содержание магния и кальция в стоках обеспечивает возможность реагентной обработкой увеличить соотношение концентраций Mg^{2+}/Ca^{2+} до уровня морской воды.

Ключевые слова: морская вода; хлоридно-натриевые ванны; магний; катионит; регенерационные стоки; утилизация.

Благодарности: Авторы выражают благодарность кандидату биологических наук В. А. Жидеевой, А. А. Воронину, В. В. Потапову и А. Н. Хижнякову за помощь в организации исследований.

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

Для цитирования: Соловец Г. М., Емельянова Е. Ю., Руднев В. В. «Морская вода» из регенерационных стоков натрий-катионитовых фильтров // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 139–156.

Поступила в редакцию 30.07.2021

Подписана в печать 27.08.2021

Опубликована 27.09.2021

“Sea Water” from Regenerative Effluents of Sodium-Cationite Filters

Galina M. Solovets¹ ✉, Elena Yu. Emelyanova², Vyacheslav V. Rudnev^{3,4}

¹ Kursk, Russian Federation

✉ e-mail: galina.solovets@yandex.ru

² Kursk, Russian Federation

e-mail: elena.emelyanova.01@yandex.ru

³ Kursk State University

33 str. Radistcheva, Kursk 305000, Russian Federation

e-mail: rudnev-vyacheslav@yandex.ru

⁴ Central Black-Earth Department for Meteorology and Environmental Monitoring

K. Marx str. 76, Kursk 305021, Russian Federation

e-mail: rudnev-vyacheslav@yandex.ru

Abstract

Purpose of research. To determine the possibility of using regenerative effluents of Na-cationite filters to obtain magnesium-enriched sodium chloride solutions

Methods. The following methods were used in the research: physico-chemical, radiological analyses, atomic-absorption spectrometry, capillary electrophoresis; devices: beta-radiometer RUB-01P with a BJB-06P detector; gamma-spectrometer Gamma-1P; atomic absorption spectrometer KVANT-2AT; capillary electrophoresis system "DROPS" modification "Drops 104T".

Results. Information about the biological properties of seawater and its elements has been studied. Laboratory studies have established that the concentration of calcium, magnesium, and chloride ions in regeneration effluents is several times higher than in seawater; sulfates - are many times less. The ratio of Mg^{2+}/Ca^{2+} ion concentrations is: in seawater 3.95-5.03; in regenerative effluents-1.38; in fresh water-0.16-0.21 mg-eq/mg-eq/dm³. Strontium and cadmium in regeneration effluents are contained approximately at the same level as seawater. The concentration of strontium in seawater is in the Black, Barents, and Mediterranean seas, respectively: 7.7; 20.0; and 25.3 mg / dm³. The proportion of strontium in the total hardness in regenerative effluents is lower than in seawater. The total beta-activity of regenerative effluents and water of the Black Sea (near Gelendzhik) did not exceed the background values; in the area of Sochi it was 7.4 Bk/l. This is below the average level of β -activity of the water of the World Ocean - 11.1 Bk/l. In the γ -spectra, with

a relative measurement error of $\pm 20\%$, potassium-40 was detected: in seawater (Sochi) - 0.72 Bk/l; in regenerative effluents - 1.59 Bk/l. The remaining radionuclides have low activity and high measurement error.

Conclusion. Regenerative effluents of Na-cationite filters, with the lime-cationite method of softening fresh water, can be used for the preparation of magnesium-enriched wellness baths.

Keywords: sea water, sodium chloride baths, magnesium, cation exchanger, wastewater after regeneration, recovery.

Acknowledgements: The authors express their gratitude to the Candidate of Biological Sciences V. A. Zhideeva, A. A. Voronin, V. V. Potapov and A. N. Khizhnyakov for their help in organizing research.

Conflict of interest: The authors declare that there are no obvious or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Solovets G. M., Emelyanova E. Yu., Rudnev V. V. "Sea Water" from Regenerative Effluents of Sodium-Cationite Filters. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(3): 139–156. (In Russ.)

Received 30.07.2021

Accepted 31.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

Истощение природных ресурсов – одна из самых острых экологических проблем. Поэтому разработка и внедрение способов обезвреживания и утилизации отходов, сокращения водопотребления и снижения темпов техногенного загрязнения водных объектов являются особенно актуальными. С этой точки зрения могут представить интерес исследования возможности утилизации высокоминерализованных регенерационных стоков от катионообменных установок, применяемых в теплоэнергетике для умягчения природных вод.

Теплоэнергетика – одна из наиболее водоёмких отраслей промышленности, но благодаря внедрённым оборотным системам фактическое потребление свежей воды многократно меньше, чем при использовании прямоточной

схемы водопользования. Однако проблема обезвреживания концентрированных солевых регенерационных стоков до сих пор окончательно не решена. Образующиеся в химическом цехе регенерационные стоки натрий-катионитовых фильтров содержат не только хлорид натрия, но и примеси хлоридов кальция, магния, и в небольшом количестве – стронция, железа, меди, калия. Поэтому стоки уже не могут в неизменённом виде использоваться повторно.

Известны способы сокращения расхода пищевой соли и объема сбрасываемых регенерационных стоков, например, использованием части регенерационных стоков вместо свежей воды для взрыхления катионита перед пропуском свежего регенерирующего раствора через фильтр [1, с. 389, 393] или использованием регенерационных

стоков, очищенных от двухвалентных катионов кальцинированной содой¹ для последующих регенераций вместо свежего солевого раствора.

Целью данной работы является исследование возможности применения не используемых в настоящее время регенерационных стоков натрий-катионитовых фильтров ТЭЦ-1 (г. Курск) для приготовления обогащенных магнием хлоридно-натриевых растворов, пригодных для получения оздоровительных ванн.

Хорошо известно целебное воздействие на организм человека морской воды и чистого, насыщенного морскими солями воздуха. Морские купания оказывают стимулирующее влияние на функции различных органов и систем человека, совершенствуют адаптационно-приспособительные механизмы. Заметно их гипосенсибилизирующее и противовоспалительное действие при некоторых заболеваниях, достаточно выражен болеутоляющий эффект [2–4].

¹ Разработка способа обезвреживания регенерационных стоков после станции ХВО на сахарорафинадных производствах: отчет о НИР: 05.85.КФ. / КФ ВНИИСП (НПО «Сахар»). Науч. рук. Соловец Г. М. Курск, 1988; Способ очистки регенерационных сточных вод станции химводоочистки // Информационный листок № 248-89 Курского межотраслевого территориального центра научно-технической информации и пропаганды / сост.: Соловец Г. М., Климахин Н. А., Сысоева Т. И. Курск, 1989.

Морские купания применяются также на сборах по общей физической подготовке спортсменов: чем теплее вода, тем выше восстановительный эффект [2].

Но поездка к теплому морю, в силу различных обстоятельств и из-за состояния здоровья, не всегда возможна. Поэтому на удаленных от морского побережья территориях Российской Федерации в восстановительном лечении различных заболеваний населения (ИБС со стенокардией, заболевания опорно-двигательного аппарата, центральной нервной системы, периферических сосудов и др.) [3–7] и для укрепления здоровья в составе общей терапии вместо морских купаний широко практикуются водолечебные процедуры с применением искусственных минеральных ванн, в том числе хлоридно-натриевых, которые готовят путем растворения в пресной воде поваренной соли (озерной или морской).

Материалы и методы

При изучении возможности использования регенерационных стоков от На-катионитовых фильтров для приготовления магнийсодержащих хлоридно-натриевых ванн мы учитывали, наряду с требованиями к качеству морской воды для плавательных бассейнов и при-

брежных вод морей¹, сведения о биологических свойствах морской воды и составляющих ее элементах, а также сравнительные результаты анализов регенерационных стоков и проб морской воды, отобранной из прибрежных зон Чёрного, Средиземного и Баренцева морей.

Для решения этой задачи привлечены методы: физико-химического и радиологического анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, капиллярного электрофореза, на приборах: бета-радиометр РУБ-01П с детектором БДЖБ-06П; гамма-спектрометр Гамма-

1П; атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-2АТ; система капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ» модификации Капель-104Т. Общую жесткость и содержание кальция в растворах определяли комплексонометрическим методом (минимально определяемая концентрация

0,05 и 0,02...0,03 мг-экв/л соответственно), содержание магния – расчетным путем. Расчет величины осмотического давления в растворах хлорида натрия выполнен с применением уравнения Вант – Гоффа для электролитов [8,

с. 223]: $P = iCRT$, где P – осмотическое давление раствора, кПа; C – молярность раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура раствора; i – поправочный коэффициент (изотонический коэффициент), в расчетах принят $i = 1,81$.

Анализы проб природных вод и регенерационных стоков выполнены в аккредитованных лабораториях г. Курска: ООО «Центр экологических анализов и расчетов»; ФГБУ Государственная станция агрохимической службы «Курская» и радиометрической лаборатории Регионального управления гидрометеослужбы (ФГБУ «Центрально-Чернозёмное УГМС») г. Курск, а также в центральной химической лаборатории Филиала ПАО «КВАДРА – «Курская генерация».

Результаты и их обсуждение

¹ СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и(или) безвредности для человека факторов среды обитания: [утв. 28.01.2021]. Введ. 2021-03-01. М., 2021; СП 2.1.3678-20. Санитарно-эпидемиологические требования к эксплуатации помещений, зданий, сооружений, оборудования и транспорта, а также условиям деятельности хозяйствующих субъектов, осуществляющих продажу товаров, выполнение работ или оказание услуг: [утв. 24.12.2020, № 44]. М., 2020; СанПиН 2.1.3684-21. Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий: [утв. 28.01.2021]. Введ. 2021-03-01. М., 2021.

Биологические свойства морской воды обусловлены присутствием в ней как минеральных компонентов – хлоридов, сульфатов, бикарбонатов, бромидов натрия, магния, кальция и калия, и в ничтожно малых количествах (в сумме менее 1% от общего солесодержания) – различных микроэлементов [9,10]), так и органических веществ растительного и животного происхождения [3].

Сама морская вода, как показали исследования [3], имеет не только полезные свойства. В ней встречаются и могут размножаться как в питательной среде различные микроорганизмы, некоторые из них болезнетворные, и поэтому полоскание, распыление проводятся только после тщательного обеззараживания морской воды, например, с помощью хлорирования и ультрафиолетового облучения [3, с. 32].

При изучении физиологического и лечебного действия хлоридно-натриевых ванн установлено [10], что минимальной концентрацией хлорида натрия, при которой начинает проявляться его специфическое действие, является 10 г/л. При концентрациях 20...40 г/л оно становится совершенно отчетливым, а при концентрации более 40 г/л, особенно при концентрации 60...80 г/л, нередко начинают проявляться отрицательные реакции со стороны сердечно-сосудистой, нервной и других систем организма [10].

В чистом виде растворы хлорида натрия получить невозможно, поскольку и природная пресная питьевая вода, и пищевая соль, применяемые для приготовления ванн, уже изначально содержат природные примеси минеральных веществ¹, в первую очередь кальций, магний, калий. Поэтому хлоридно-натриевые ванны, в строгом смысле слова, уже являются многокомпонентными системами. Для повышения лечебного эффекта в состав искусственных хлоридно-натриевых ванн могут вводить различные добавки: минеральные (например, бром, йод, сульфиды, неочищенную морскую соль, соли магния) и органические (скипидар, препараты пантов, хвойный и другие растительные экстракты) [4; 7; 11; 12].

Минеральные ванны, в отличие от пресных, оказывают на организм, кроме температурного и механического, также химическое воздействие, при котором некоторые ионы и другие биологически активные вещества, проникающие в кожу, воспринимаются интерорецепторами, расположенными в стенках периферических кровеносных сосудов, прилегающих к внутренним слоям кожи. Химические вещества оказывают влияние и непосредственно на клеточные структуры организма [13, с. 123;

¹ ГОСТ Р 51574-2018. Соль пищевая. Общие технические условия. Национальный стандарт Российской Федерации. Взамен ГОСТ Р 51574-2000. Введ. 2018-09-01. М.: Стандартинформ, 2018. 8 с.

14]. Плазматические мембраны, отграничивающие содержимое клеток от окружающей среды, имеют преимущественно липидный состав и содержат от 30 до 50% воды. Они способны также пропускать низкомолекулярные водорастворимые вещества благодаря наличию ионных каналов [15], которые сформированы белковыми структурами, пронизывающими толщу мембраны. Регулируемые ионные каналы, участвующие в передаче сигнала, в ответ на определенный внешний стимул быстро изменяют мембранную проницаемость для определенного иона [16]. Максимальная молекулярная масса водорастворимого вещества, способного проникать через плазматические мембраны клеток, около 200 дальтон [15]. С увеличением концентрации солей в растворе снижается селективность полупроницаемых мембран [1, с. 430].

Осмотическое давление растворов, близких по составу к природным водам, даже при небольшой степени их минерализации достаточно велико, и для морской воды, например, содержащей до 35 г/л солей, оно составляет примерно 2,5 МПа [1, с. 429]. Это значительно выше, чем осмотическое давление плазмы крови человека (0,74...0,78 МПа), которое соответствует осмотическому давлению раствора хлорида натрия концентрацией 10 г/л: 0,76 МПа. В лечебной практике применяются в основном ванны с концентрацией хлорида натрия 10...30 г/л [3; 13]. Для сравнения: солёность воды в Черном море от-

носительно невысокая и составляет 17,6...18,5 г/л (вблизи г. Сочи – 18,6; вблизи южного берега Крыма – 17 г/л), в Азовском море – 10...12 г/л [3, с. 32; 17, с. 39–41], что значительно ниже средней солёности поверхностных вод Мирового океана: 34,73 г/л [9, с. 39] и некоторых морей, но по концентрации хлорида натрия находится в оптимальных пределах, рекомендованных для лечебных хлоридно-натриевых ванн [10]. Сама морская вода открытого океана и прибрежных зон морей меняет состав и солёность в зависимости от климатических условий, объема пресной воды и количества примесей, поступающих в море с различными водотоками [9].

Ионы магния являются вторым после хлорида натрия активным компонентом, присутствующим в значительных количествах в морской воде [3; 9].

Лечебное, оздоровительное воздействие магния на организм человека хорошо известно [10; 13; 18; 19]. Это универсальный регулятор биохимических и физиологических процессов в организме: почти каждый процесс в клетке требует его участия. Магний необходим для работы более 300 ферментов [12, с. 59]. В связи с обилием физиологических функций в организме магний оказывает антиишемическое, антиаритмическое, спазмолитическое, антиангинальное воздействие, позволяющее использовать его в качестве лекарственного средства, прежде всего, при сердечно-сосудистых заболеваниях [12; 18].

При парентеральном введении (внутривенно или внутримышечно) в виде 20–40% водных растворов [20] магний оказывает успокаивающее действие на центральную нервную систему [18, с. 334], и в зависимости от его дозы может наблюдаться седативный, снотворный или наркотический эффект. Магний принимает участие в стабилизации мембран клеток, поддержании и увеличении внутриклеточной концентрации калия, регуляции нервно-мышечной возбудимости, дезагрегации тромбоцитов и эритроцитов в крови [12]. Парентерально магния сульфат применяют с осторожностью, учитывая его способность понижать возбудимость дыхательного центра и оказывать угнетающее влияние на нервно-мышечную передачу, вследствие чего, особенно в больших дозах, он легко может вызывать паралич дыхания и проявлять курареподобное действие [18]. Из организма магний выводится в основном почками и потовыми железами. Концентрация ионов магния, удаляемого с потом, в два раза выше, чем в крови: 0,04 г/л против 0,02 г/л в крови [2, с. 354].

Суточная потребность в магнии взрослого человека составляет от 400 мг [19] до 500–600 мг [2, с. 555]. При стрессах и высоких физических нагрузках организм может испытывать нехватку магния, быстро компенсировать которую пресной питьевой водой сложно из-за низкого содержания в ней

ионов магния. Согласно [12, с. 59], в ряде экспериментальных работ показано, что у жителей местностей, где повышен уровень содержания магния в воде, замедляется развитие атеросклероза и отмечается меньшая смертность от этого заболевания. Систематический прием малых доз магния (1–2 г магнeзии в половине стакана воды натощак) иногда способствует улучшению состояния больных стенокардией и несколько тормозит развитие атеросклероза. При приеме внутрь в больших дозах магний плохо всасывается, оказывает слабительное и желчегонное действие [18, с. 335].

Магний является физиологическим партнером и антагонистом кальция. В отличие от сульфата магния [18, т. 1, с. 335] растворы хлористого кальция, также присутствующие в морской воде, нельзя вводить подкожно и внутримышечно, т. к. они вызывают раздражение и некроз ткани [18, т. 2, с. 144].

По разным источникам [2, с. 355; 21] рекомендуемое соотношение количества Mg^{2+}/Ca^{2+} для хорошего усвоения кальция организмом составляет от 2 до 0,5 (вес.), или от 3,3 до 0,83 мг-экв/мг-экв.

Наружно соли магния применяют как успокаивающее, противосудорожное средство [3; 12] в составе различных минеральных ванн (в первую очередь, хлоридно-натриевых) или в пантомagneзевых ваннах в комплексной медицинской реабилитации больных с метаболическим синдромом [12]. При

наружном применении, благодаря высоким защитным изолирующим свойствам кожного покрова, легче избежать негативного воздействия на организм высоких концентраций магния и других примесей в растворе по сравнению с парентеральным введением.

Однозначный ответ на вопрос об оптимальном соотношении концентраций ионов натрия, кальция, магния, хлоридов и сульфатов в лечебно-оздоровительных ваннах в опубликованных материалах нами не обнаружен,

хотя при разработке состава лечебно-оздоровительных ванн было бы полезно учитывать не только общее солесодержание, но и соотношение концентраций этих ионов в растворе из-за конкурирующего влияния на полупроницаемые мембраны эпидермальных клеток различных катионов (например, кальция и магния).

Были выполнены химические анализы проб морской воды, пресной воды и регенерационных стоков после натрий-катионитовых фильтров.

Таблица 1. Ионный состав природных вод и элюатов при регенерации Na-катионитовых фильтров

Table 1. Ionic composition of natural waters and eluates during the regeneration of Na-cationite filters

Наименование пробы	pH	Щелочность, ммоль/дм ³	Жесткость, мг-экв/дм ³			Анионы, мг-экв/дм ³		Соотношение концентраций ионов, мг-экв/мг-экв		
			Ж _{общ}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺ /Ca ²⁺	(Cl ⁻ +SO ₄ ²⁻): Ж _{общ}	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻
Морская вода										
Черное море, (г. Геленджик)	7,03	4,0	60,33	12,2	48,13	249,91	24,26	3,945	4,546	10,26
Баренцево море (п. Териберка)	7,22	2,8	121,56	22,0	99,56	594,87	75,58	4,525	5,515	7,87
Средиземное море (п. Мармарис)	7,83	3,4	162,08	27,0	135,08	660,03	61,00	5,03	4,449	10,82
Питьевая вода										
Из подземного горизонта	7,41	4,91	6,79	5,62	1,17	0,86	1,75	0,208	0,384	0,49
Из реки Сейм:										
— свежая	7,65...7,82	5,44...5,01	5,75...5,93	4,8...4,9	0,73...0,86	0,41...0,5	1,06	0,164	0,259	0,43
— известковая	9,61	809	1,41	0,825	0,585	0,48	0,98	0,71	1,033	0,49
Элюат при регенерации Na-катионитовых филь-										

тров	6,13...7,70	0,56	973,3	412,3	568,78	1471	~1	1,38	1,511	> 100
Раствор <i>NaCl</i>		–	22	18	4		~1	0,22		

Представленные в таблице 1 результаты анализов показывают, что прибрежные воды Баренцева, Чёрного и Средиземного морей, находящихся в разных климатических зонах, отличаются от пресной воды не только более высокой концентрацией минеральных солей, но и другим соотношением концентраций ионов (мг-экв/мг-экв)/л: $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 3,95...5,03$ (в пресной воде 0,164...0,208) и $Cl^-/SO_4^{2-} = 7,87...10,82$ (в пресной воде 0,43...0,49). При этом наименьшую концентрацию солей, общую жесткость и соотношение концентраций ионов $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 3,95$ имеет вода из Черного моря в районе г. Гелленджика, наибольшее соотношение $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 5,03$ – вода из Средиземного моря (восточная часть, в районе п. Мармарис).

Регенерационные стоки Na-катионитовых фильтров (PC_{Na}) представляют собой хлоридно-натриевый раствор с примесью извлеченных катионитом из пресной воды ионов кальция, магния и небольших количеств Sr, Fe, K, Cu и др., а также допустимых примесей в применяемых для приготовления регенерирующего раствора пищевой соли и воде (в первую очередь калия).

При умягчении пресных вод Na-катионированием в регенерационных сточных водах ионообменных фильтров практически сохраняется низкое соотношение концентраций

ионов магния и кальция. Например, на Тульском сахарорафинадном заводе при натрий-катионировании пресной воды из р. Упа нами установлено (Отчет о НИР КФ ВНИИСП, 1988 г.), что при соотношении концентраций ионов Mg^{2+}/Ca^{2+} в речной воде 0,278 (мг-экв/мг-экв)/л, в регенерационном стоке Na-катионитового фильтра оно составило 0,302. Такое соотношение концентраций ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} многократно ниже соотношения концентраций ионов магния и кальция в морской воде. Поэтому исследования (в химическом цехе ТЭЦ-1 г. Курска) были проведены при натрий-катионировании речной воды, предварительно обработанной известковым молоком (известково-катионитовый метод умягчения воды, позволяющий предварительно очистить пресную воду от кальция). В этих условиях (см. таблицу 1) соотношение концентраций магния и кальция возросло от 0,164 в воде из реки Сейм до 0,71 в известкованной и до 1,38 – в регенерационных стоках, т. е. приблизительно в 7 раз по сравнению с исходной речной водой.

Как можно заметить из таблицы 1, регенерационные стоки Na-катионитовых фильтров отличаются от морской воды более высокой общей концентрацией ионов: Mg^{2+} – в 4,2...11,8 раз; кальция – в 15,3...33,8 раз, но более низким соотношением их concentra-

ций. Более высокое соотношение концентраций магния и кальция в регенерационном стоке достигалось последующей его обработкой сульфатом натрия.

В регенерационных стоках Na-катионитовых фильтров методом капиллярного электрофореза обнаружен в небольших концентрациях калий, источником которого может быть пищевая соль, используемая для приготовления регенерирующего раствора, поскольку в ней, в соответствии с ГОСТ Р 51574-2018, допускается присутствие калия.

В качестве микропримесей в регенерационных стоках обнаружены также медь – 2...3 мкг/дм³, железо – 10...17 мкг/дм³.

К главным компонентам основного солевого состава воды океанов (концентрация каждого из которых превышает 1 мг/кг) относятся также ионы стабильного стронция Sr^{2+} , хотя его содержание в океанической воде в сравнении с остальными катионами: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ – самое низкое: 13,64 мг/кг [9, с. 26, 27]. В воде морей количество стронция зависит от солености и колеблется от 7 до 50 мг/дм³. В пресной воде поверхностных и подземных источников содержание стронция обычно не превышает требований к воде питьевого качества (ПДК 7 мг/дм³, ЛПВ санитарно-токсикологический, класс опасности 2). Однако в отдельных районах концентрация Sr^{2+} в воде и почвах в несколько раз превышает её допустимый уро-

вень. Степень накопления стронция в сельскохозяйственных растениях зависит не только от его содержания в почве, но и от способности растений накапливать его.

Стронций, как постоянный спутник кальция, входит в состав скелета высших и низших животных, содержится во всех органах и тканях человека, оказывает влияние на процессы костеобразования, активность ряда ферментов. Ионы стронция близки по химическим свойствам ионам Ca^{2+} , но, обладая большей скоростью обмена и значительно отличаясь по размеру, постепенно нарушают нормальную кальцификацию скелета и при избыточном поступлении в организм вызывают повышенную ломкость и уродство костей (стронциевый рахит, «уровская болезнь»). Введенный парентерально стронций быстро выводится из организма почками.

Попадание внутрь солей стронция мало опасно, т. к. значительная часть стронция выводится через ЖКТ, частично всасываясь в тонком кишечнике. В свое время соли стронция, например, использовались для дополнительного извлечения сахара из патоки сахарных заводов [22, с. 481], содержащей 46...51% сахарозы [23, с. 249]. Стронциановый метод получения сахара из патоки с утилизацией остающихся несахаров патоки применялся, например, в Германии на заводе в Дессау [22, с. 484]. Однако из-за значительного расхода дорогого карбоната стронция (3%

к весу патоки) и сложных схемы и оборудования метод в то время не нашел широкого применения.

В связи с недостаточным объемом имеющейся информации о биологических свойствах стронция и некоторыми побочными явлениями при применении препаратов стронция для стимулирования срастания переломов (способствование тромбообразованию), мы при исследованиях возможности применения PC_{Na} для приготовления морских ванн ориентировались на содержание стронция в морской воде.

Представленные в таблице 2 результаты анализов содержания строн-

ция и кадмия показывают, что в морской воде Черного, Баренцева и Средиземного морей концентрация ионов стронция возрастает по мере увеличения общей жесткости воды и составляет, соответственно: 7,7; 20,0 и 25,3 мг/дм³, тогда как в регенерационных стоках, отобранных в процессе регенерации катионита, такая закономерность прослеживается слабее. Средняя концентрация стронция в регенерационных стоках не превышает его содержание в морской воде. При этом доля стронция в общей жесткости регенерационных стоков значительно ниже, чем в морской воде.

Таблица 2. Содержание стронция и кадмия в морской воде и регенерационных стоках Na-катионитовых фильтров ТЭЦ-1

Table 2. The content of strontium and cadmium in seawater and in the regeneration effluents of sodium-cationite filters

Место отбора проб	Sr, мг/дм ³	Cd*, мг /дм ³	Жесткость общая, мг-экв/дм ³
<i>Морская вода</i>			
Черное море (г. Геленджик)	7,7±1,9	0,00191±0,0008	60,3
Баренцево море (п. Териберка)	20,0±3,4	0,0028±0,0012	121,5
Средиземное море (г. Мармарис)	25,3±4,3	0,0026±0,0011	162
<i>Регенерационные стоки</i>			
Фильтр № 2 (2018 г):			
– проба 1 (время отбора 46–49 мин)	10,6±1,8	Менее 0,001	250,5
– проба 2 (51–54 мин)	14,6±2,5	0,00182±0,00076	405
– проба 3 (81–84 мин)	3,24±0,81	0,00191±0,00080	470
Фильтр № 3 (2019 г.)	20,7±3,5	0,0044±0,0018	940
Фильтр № 3 (2017 г.)	> 50	Менее 0,001	1090

* При измерениях на атомно-абсорбционных спектрометрах «КВАНТ-2АТ» при предельно низких концентрациях элементов в растворах допустимая погрешность очень высока: в частности, для кадмия при концентрации 0,005 мг/дм³ пределы допускаемой погрешности измерения концентрации составляют: для относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности измере-

ния 20%, а систематической составляющей относительной погрешности измерения $\pm 30\%$.

Представленные в таблице 2 результаты анализов показывают, что концентрация кадмия в регенерационных стоках находится приблизительно на одном уровне с морской водой и не привязана четко к величине общей жесткости конкретных проб PC_{Na} . При этом доля кадмия, как и стронция, в составе общей жесткости PC_{Na} значительно ниже, чем в составе $J_{общ}$ морской воды. Содержание Cd^{2+} в средней пробе регенерационных стоков не превышало предельно

допустимой концентрации (не более $0,001 \text{ мг/дм}^3$), хотя в отдельных пробах, отобранных в течение процесса регенерации Na-катионитового фильтра, концентрация менялась от $<0,001 \text{ мг/дм}^3$ до $0,0018...0,0019 \text{ мг/дм}^3$ и даже в одной из проб до $0,0044 \pm 0,0018 \text{ мг/дм}^3$. В морской воде концентрация Cd^{2+} составила: в Черном море (г. Геленджик) $0,0019 \text{ мг/дм}^3$;

в Средиземном – $0,0026 \text{ мг/дм}^3$; в Баренцевом море – $0,0028 \text{ мг/дм}^3$.

Были проведены радиологические исследования регенерационных стоков и прибрежной морской воды Черного моря. Измерения с помощью бета-радиометра РУБ-01П с детектором БДЖБ-06П (чувствительность прибора $0,11...0,13 \text{ имп./с}$) показали, что суммарная β -активность регенерационных

стоков Na-катионитовых фильтров и морской воды (район г. Геленджика) не превышали фоновых значений. В то же время суммарная β -активность морской воды, отобранной в зоне влияния приустьевых опресненных водных масс от реки Мзымта и других мелких водотоков в районе г. Сочи (район г. Адлера), составила $7,4 \text{ Бк/л}$, что значительно ниже среднего уровня β -активности воды Мирового океана – $11,1 \text{ Бк/л}$ [9, с. 29].

Согласно протоколам обработки γ -спектров, полученных с применением гамма-спектрометра Гамма-1П, в морской воде и PC_{Na} среди естественных радиоактивных изотопов, формирующих наибольшую дозовую нагрузку [24], при относительной погрешности измерений $\pm 20\%$ обнаружен калий-40: в морской воде в районе г. Сочи удельная активность $0,72 \text{ Бк/л}$, в регенерационном стоке Na-катионитового фильтра – $1,59 \text{ Бк/л}$.

При этом установлено, что в протоколах обработки гамма-спектра прокаленного сухого остатка PC_{Na} активность радионуклида калий-40 ниже диапазона измерений активности нуклида ^{137}Cs спектрометра, т. е. калий-40 в регенерационном стоке в значимых количествах отсутствует.

Выводы

На основании результатов проведенных исследований регенерационных стоков Na-катионитовых фильтров и прибрежных морских вод установлена возможность без дополнительных затрат пищевой соли и соли магния получать для оздоровительных целей хлоридно-натриевые растворы с повышенным содержанием ионов магния. Высокое содержание магния и кальция в стоках обеспечивает возможность реагентной обработкой увеличить соотношение концентраций Mg^{2+}/Ca^{2+} до уровня морской воды. Разработан способ корректировки соотношения Mg/Ca в растворе до необходимого уровня и очистки от стабильного стронция путем обработки регенерационного стока обезвоженным сульфатом натрия. При обработке реге-

нерационного стока отмечено одновременно снижение концентрации кадмия за счет соосаждения с сульфатами кальция и стронция. С точки зрения затрат на корректировку соотношения магний/кальций предложенный способ утилизации регенерационных стоков наиболее эффективен при применении технологии умягчения воды известково-катионитовым методом. В этих условиях предварительная обработка воды известковым молоком устраняет значительную долю ионов кальция, обеспечивая тем самым повышение концентрации магния в регенерационном стоке. Применение регенерационных стоков для ванн позволяет исключить дополнительный сброс в водные объекты высокоминерализованных сточных вод.

Список литературы

1. Николадзе Г. И. Технология очистки природных вод. М.: Высш. шк., 1987. 479 с.
2. Дубровский В. И. Спортивная медицина. 3-е изд., доп. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2005. 528 с.: ил. 16 с.
3. Рябцев В. С. Целебная сила воды: справочник по наружному и внутреннему применению водолечебных процедур при различных заболеваниях / под ред. проф., д. м. н., засл. деят. науки РФ Н. А. Гаврикова. М.: Инкомбук, 1999. 184 с.
4. Сафроненко В. А., Гасанов М. З. Физиотерапия и физиопрофилактика / под общ. ред. проф. А. И. Чесниковой. Ростов н/Д: Ростов. гос. мед. ун-т, 2015. 107 с.
5. Князева Т. А., Бадтиева В. А. Физиобальнеотерапия сердечно-сосудистых заболеваний: практическое руководство. М.: МЕДпресс-информ, 2008. 272 с.
6. Холмогоров Н. А., Шпрах В. В., Мирютова Н. Ф. Эффективность дифференцированного применения хлоридных натриевых ванн при ранних формах цереброваскулярных заболеваний // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. 2008. № 6. С. 5–9.

7. Применение хлоридных натриевых ванн с разной концентрацией солей в восстановительном лечении больных стабильной стенокардией в домашних условиях / А. Н. Разумов, И. П. Бобровицкий, С. В. Клеменков, Э. В. Каспаров // Вестник восстановительной медицины (Диагностика. Оздоровление. Реабилитация). 2010. № 03(37). С. 4–7.
8. Глинка Н. Л. Общая химия / под ред. В. А. Рабиновича. 24-е изд., испр. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1985. 704 с.
9. Алекин О. А., Ляхин Ю. И. Химия океана. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 344 с.
10. Олефиренко В. Т. Водотеплолечение. 3-е изд. М.: Медицина, 1986. 286 с.
11. Макарова Г. А. Спортивная медицина. 3-е изд., стереотип. М.: Советский спорт, 2008. 480 с.
12. Шакула А. В., Пушкарев Е. П., Черенкова М. А. Применение панто-магниевых ванн в комплексной медицинской реабилитации больных с метаболическим синдромом // Вестник восстановительной медицины. Медицинская онкология. 2014. № 5(63). С. 57–62.
13. Степанов Е. Г. Основы курортологии. Харьков: ХНАГХ, 2006. 326 с.
14. Сергеев П. В., Шиманский Н. П., Петров В. И. Рецепторы физиологически активных веществ. М.: Волгоград: Высш. шк., 1999. 639 с.
15. Куценко С. А. Основы токсикологии // Биомедицинский журнал Medline.ru. 2003. Т. 4. С. 119. URL: <http://www.medline.ru/public/monografy/toxicology/p0-contents/p2-preface.phtml> (дата обращения: 15.07.2021).
16. Поры и каналы биологических мембран. URL: <http://BioFile.ru> (дата обращения: 15.07.2021).
17. Баклыков Л. И., Ионов П. К., Севрюкова В. С. Отдых и лечение в Анапе. Краснодар: Советская Кубань, 2001. 336 с.
18. Машковский М. Д. Лекарственные средства: в 2 т. 14-е изд., перераб., испр. и доп. М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2000.
19. Гиллхам П. Ф. Чудо Минерал. 2009. URL: <http://vitamag.nethouse.ru/static/doc/0000/0000/0201/201909.r1bgogzkj4.pdf> (дата обращения: 15.07.2021).
20. Малинкин А. Д. Определение лекарственных средств неорганической природы методом капиллярного электрофореза: дис. ... канд. фарм. наук. М., 2016. 130 с.
21. Олефиренко В. Т. Водотеплолечение. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Медицина, 1986. 286 с.
22. Силин П. М. Технология свеклосахарного и рафинадного производства. М.: Пищепромиздат, 1958. 601 с.
23. Сапронов А. Р., Бобровник Л. Д. Сахар. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 256 с.

24. Кулепанов В. Н. Ионизирующее излучение в гидросфере. Введение в радиобиологию и радиоэкологию гидробионтов. М.: ФОРУМ; ИНФРА-М, 2013. 88 с.

References

1. Nikoladze G. I. Tekhnologiya ochistki prirodnikh vod [Technology of natural water purification]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1987. 479 p.
2. Dubrovsky V. I. Sportivnaya meditsina [Sports medicine]. 3th ed. Moscow, Humanitar. ed. center VLADOS Publ., 2005. 528 p.
3. Ryabtsev V. S. Tselebnaya sila vody: spravochnik po naruzhnomu i vnutrennemu primeneniyu vodolechebnykh protsedur pri razlichnykh zabolevaniyakh [The healing power of water: a guide to the external and internal use of hydrotherapy procedures for various diseases]; ed. N. A. Gavrikov. Moscow, Inkombuk Publ., 1999. 184 p.
4. Safronenko V. A., Hasanov M. Z. Fizioterapiya i fizioprofilaktika [Physiotherapy and physioprophyllaxis]; ed. by A. I. Chesnikov. Rostov-on-Don, Rostov. St. Med. Univ. Publ., 2015. 107 p.
5. Knyazeva T. A., Badtieva V. A. Fiziobal'neoterapiya serdechno-sosudistyykh zabolevaniy [Physiobalneotherapy of cardiovascular diseases]. Moscow, MEDpress-inform Publ., 2008. 272 p.
6. Kholmogorov N. A., Shprach V. V., Miryutova N. F. Effektivnost' differentsirovannogo primeneniya khloridnykh natrievykh vann pri rannikh formakh tserebrovaskulyarnykh zabolevaniy [Effectiveness of differentiated use of sodium chloride baths in early forms of cerebrovascular diseases]. *Voprosy kurortologii, fizioterapii i lechebnoi fizicheskoi kul'tury = Questions of balneology, physiotherapy and therapeutic physical culture*, 2008, no. 6, pp. 5–9.
7. Razumov A. N., Bobrovitsky I. P., Klemenkov S. V., Kasparov E. V. Primenenie khloridnykh natrievykh vann s raznoi kontsentratsiei solei v vosstanovitel'nom lechenii bol'nykh stabil'noi stenokardiei v domashnikh usloviyakh [The use of sodium chloride baths with different concentrations of salts in the treatment of patients with stable angina at home]. *Vestnik vosstanovitel'noi meditsiny (Diagnostika. Ozdorovlenie. Reabilitatsiya) = Bulletin of Reconstructive Medicine (Diagnostics. Recovery. Rehabilitation)*, 2010, no. 03(37), pp. 4–7.
8. Glinka N. L. Obshchaya khimiya [General chemistry]; ed. by V. A. Rabinovich. 24th ed., ispr. Leningrad, Khimiya Publ., Leningrad. otd-nie, 1985. 704 p.
9. Alekin O. A., Lyakhin Yu. I. Khimiya okeana [Chemistry of the ocean]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1984. 344 p.
10. Olefirenko V. T. Vodoteplolechenie [Water-heat treatment]. 3th ed. Moscow, Meditsina Publ., 1986.

11. Makarova G. A. Sportivnaya meditsina [Sports medicine]. 3th ed., stereotype. Moscow, Sovetskii sport, 2008. 480 p.
12. Shakula A.V., Pushkarev E. P., Cherenkova M. A. Primenenie panto-magnievyykh vann v kompleksnoi meditsinskoj reabilitatsii bol'nykh s metabolicheskim sindromom [Application of panto-magnesium baths in complex medical rehabilitation of patients with metabolic syndrome]. *Vestnik vosstanovitel'noi meditsiny. Meditsinskaya onkologiya = Bulletin of Restorative Medicine. Medical oncology*, 2014, no. 5(63), pp. 57–62.
13. Stepanov E. G. Osnovy kurortologii [Fundamentals of balneology]. Kharkov, HNAGH Publ., 2006. 326 p.
14. Sergeev P. V., Shimansky N. P., Petrov V. I. Retseptory fiziologicheskii aktivnykh veshchestv [Receptors of physiologically active substances]. Moscow, Volgograd, Vysshaya shkola Publ., 1999. 639 p.
15. Kutsenko S. A. Osnovy toksikologii [Fundamentals of toxicology]. *Biomeditsinskii zhurnal Medline.ru. = Biomedical Journal Medline.ru*, 2003, vol. 4, pp. 119. Available at: <http://www.medline.ru/public/monografy/toxicology/p0-contents/p2-preface.phtml>. (accessed 15.07.2021).
16. Pory i kanaly biologicheskikh membran [Pores and channels of biological membranes]. Available at: <http://BioFile.ru> (accessed 15.07.2021).
17. Baklykov L. I., Ionov P. K., Sevryukova V. S. Otdykh i lechenie v Anape [Rest and treatment in Anapa]. Krasnodar, Sovetskaya Kuban Publ., 2001. 336 p.
18. Mashkovsky M. D. Lekarstvennye sredstva [Medicinal products]. 14th ed., reprint, ispr. and add. Moscow, Novaya volna Publ., 2000.
19. Gillham P. F. Chudo Mineral [Miracle Mineral]. 2009. Available at: <http://vitamag.nethouse.ru/static/doc/0000/0000/0201/201909.r1bgogzkj4.pdf> (accessed 15.07.2021).
20. Malinkin A. D. Opredelenie lekarstvennykh sredstv neorganicheskoi prirody metodom kapillyarnogo elektroforeza. Diss. kand. farm. nauk [Determination of medicinal products of inorganic nature by capillary electrophoresis. Diss. cand. pharm. sci.]. Moscow, 2016. 130 p.
21. Olefirenko V. T. Vodoteplolechenie [Water-heat treatment]. 3th ed., reprint. and add. Moscow, Meditsina Publ., 1986. 286 p.
22. Silin P. M. Tekhnologiya sveklosakharnogo i rafinadnogo proizvodstva [Technology of sugar beet and refined production]. Moscow, Pishchepromizdat Publ., 1958. 601 p.
23. Saprnov A. R., Bobrovnik L. D. Sakhar [Sugar]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1981. 256 p.
24. Kulepanov V. N. Ioniziruyushchee izluchenie v gidrosfere. Vvedenie v radiobiologiyu i radioekologiyu gidrobiontov [Ionizing radiation in the hydrosphere. Introduction to ra-

diobiology and radioecology of hydrobionts]. Moscow, Forum Publ., INFRA-M Publ., 2013. 88 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Соловец Галина Максимовна, кандидат технических наук, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: galina.solovets@yandex.ru

Galina M. Solovets, Cand. of Sci. (Engineering), Kursk, Russian Federation,
e-mail: galina.solovets@yandex.ru

Емельянова Елена Юрьевна, кандидат технических наук, индивидуальный предприниматель, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: elena.emelyanova.01@yandex.ru

Elena Yu. Emelyanova, Cand. of Sci. (Engineering), Individual entrepreneur, Kursk, Russian Federation,
e-mail: elena.emelyanova.01@yandex.ru

Руднев Вячеслав Валерьевич, аспирант, Курский государственный университет; начальник радиометрической лаборатории, Центрально-Черноземное управление по метеорологии и мониторингу окружающей среды (ФГБУ «Центрально-Чернозёмное УГМС»), г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: rudnev-vyacheslav@yandex.ru

Vyacheslav V. Rudnev, Post-Graduate Student, Kursk State University; Head of the radiometric laboratory, Central-Chernozem Department of Hydrometeorological Service, Kursk, Russian Federation,
e-mail: rudnev-vyacheslav@yandex.ru

УДК 677.027.46

Антимикробные свойства хлопчатобумажной ткани, окрашенной субстантивным красителем стильбенового ряда

С. А. Ефанов¹ ✉, А. Н. Филиппова¹, Е. В. Грехнёва¹, Т. Н. Кудрявцева¹,
Л. Г. Климова²

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

² Курский государственный медицинский университет
ул. К. Маркса 3, г. Курск 305000, Российская Федерация

✉ e-mail: efanoff.sergey2016@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Изучение возможности придания хлопчатобумажной ткани антимикробного эффекта на стадии крашения субстантивными красителями как альтернатива существующим методам заключительной отделки.

Методы. Синтез субстантивного стильбенового дисазокрасителя, содержащего фрагмент салициловой кислоты, по реакциям диазотирования и азосочетания, подтверждение структуры красителя методами инфракрасной спектроскопии и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием; экспериментальное крашение хлопчатобумажной ткани полученным красителем; проверка полученных образцов ткани на антимикробную активность по отношению к восьми тест-штаммам микроорганизмов.

Результаты. Диазотированием 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и последующим сочетанием полученного диазосоединения с салициловой кислотой получен субстантивный краситель 5,5'-{[(E-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(диазен-2,1-диил)]бис-2-салициловая кислота. Получены образцы хлопчатобумажной ткани, окрашенной синтезированным дисазокрасителем. Проведенные исследования показали, что для образца ткани, обработанного 5,5'-{[(E-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(диазен-2,1-диил)]бис-2-салициловой кислотой по технологии крашения субстантивными красителями, наблюдается отсутствие роста колоний патогенных микроорганизмов в пределах границ фрагмента ткани, находящегося в контакте с предварительно засеянной питательной средой. Проведена обработка окрашенных образцов ткани растворами солей цинка и меди, наличие ионов металла, зафиксированное на окрашенной ткани, подтверждено атомно-эмиссионным анализом. Установлено, что последующая обработка окрашенной ткани солями цинка и меди не сопровождается значительным изменением окраски и не приводит к увеличению антимикробной активности получаемого материала.

Заключение. Проведенные исследования показали потенциальную возможность придания целлюлозной ткани антимикробного эффекта в рамках технологического режима крашения полученным субстантивным красителем. Установлено, что обработка окрашенной ткани солями цинка и меди не приводит к значительным изменениям окраски и не увеличивает наблюдаемый антимикробный эффект.

Ключевые слова: субстантивные красители; салициловая кислота; бактериостатическая ткань.

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

Для цитирования: Антимикробные свойства хлопчатобумажной ткани, окрашенной субстантивным красителем стильбенового ряда / С. А. Ефанов, А. Н. Филиппова, Е. В. Грехнёва, Т. Н. Кудрявцева, Л. Г. Климова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 157–170.

Поступила в редакцию 27.07.2021

Подписана в печать 27.08.2021

Опубликована 27.09.2021

Antimicrobial Properties of Cotton Fabric-Ni, Dyed with Substantive Dye Stilbeno-Vogo Range

Sergey A. Efanov¹ ✉, Anastasia N. Filippova¹, Elena V. Grekhneva¹,
Tatiana N. Kudryavtseva¹, Lyudmila G. Klimova²

¹ Kursk State University
33 Radishcheva str., Kursk 35000, Russian Federation

² Kursk State Medical University
3 K. Marx str., Kursk 305041, Russian Federation

✉ e-mail: efanoff.sergey2016@yandex.ru

Abstract

Purpose of the study. Study of the possibility of imparting an antimicrobial effect to cotton-based fabric at the stage of dyeing with substantive dyes as an alternative to the existing methods of finishing.

Methods. Synthesis of a substantial stilbene disazo dye containing a fragment of salicylic acid by diazotization and azo coupling reactions, confirmation of the dye structure by infrared spectroscopy and liquid chromatography with mass spectrometric detection; experimental dyeing of cotton fabric with the obtained dye; checking the obtained fabric samples for antimicrobial activity in relation to eight test strains of microorganisms.

Results. Diazotization of 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid and subsequent coupling of the obtained diazo compound with salicylic acid gave the substantive dye 5,5' - {[(E-ethene-1,2-diyl) bis (3-sulfo-4,1-phenylene) bis (diazene-2,1-diyl)]} bis-2-salicylic acid. Samples of cotton fabric dyed with synthesized disazo dye were obtained. Studies have shown that for a fabric sample treated with 5,5' - {[(E-ethene-1,2-diyl) bis (3-sulfo-4,1-phenylene) bis (diazene-2,1-diyl)]} bis-2-salicylic acid using the technology of dyeing with substantive dyes, there is no growth of colonies of pathogenic microorganisms within the boundaries of a fabric fragment in contact with a pre-seeded nutrient medium. The dyed fabric samples were treated with solutions of zinc and copper salts, the presence of metal ions recorded on the dyed fabric was confirmed by atomic emission analysis. It was found that the subsequent treatment of the dyed fabric with zinc and copper salts is not accompanied by a significant change in color and does not lead to an increase in the antimicrobial activity of the material obtained.

Conclusion. The studies have shown the potential for imparting an antimicrobial effect to cellulose fabric within the technological regime of dyeing with the obtained substantive dye. It was found that the treatment of dyed fabric with zinc and copper salts does not lead to significant changes in color and does not increase the observed antimicrobial effect.

Keywords: substant dyes; salicylic acid; bacteriostatic fabric.

Conflict of interest: The authors declare that there are no obvious or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Efanov S. A., Filippova A. N., Grekhneva E. V., Kudryavtseva T. N., Klimova L. G. Antimicrobial Properties of Cotton Fabric-Ni, Dyed with Substantive Dye Stilbeno-Vogo Range. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2021; 11(3): 157–170. (In Russ.)

Received 27.07.2021

Accepted 27.08.2021

Published 27.09.2021

Введение

В настоящее время на рынке широко представлены ткани различного волокнистого состава с антибактериальным эффектом. Как правило, антибактериальный эффект придается в процессе заключительной отделки готовых тканей путем пропитки растворами определенных антисептиков либо модификацией наночастицами серебра. Имеются также ткани, содержащие в структуре серебряные нити. Изготовление таких тканей сопровождается дополнительными технологическими и сырьевыми затратами [1–13].

Известен целый ряд азосоединений, проявляющих антимикробную и иные виды биологической активности [14–18].

Представляется интересным изучение возможности придания ткани аналогичного эффекта непосредственно на стадии крашения путем применения красителей, проявляющих антисептическую активность, или фиксации протравных красителей солями биологически активных металлов.

Известно, что азокрасители на основе 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты имеют глубокую и интенсивную окраску, отличаются устойчивостью к свету и высоким сродством к хлопку. Ткань, окрашенная продуктами сочетания диазотированной 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты ароматическими фенолами, обладает бактерицидной активностью [19–20]. Однако такие кра-

сители обладают невысокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам, что делает их малопригодными в практическом плане.

Известно, что для повышения устойчивости к свету некоторые субстантивные красители обрабатывают солями меди, при этом образуются внутрикомплексные соединения различного состава. Образование комплексных соединений повышает светостойкость на 3–4 балла (по восьмибалльной шкале) и устойчивость к мокрым обработкам на 1–2 балла (по пятибалльной шкале).

Один из субстантивных красителей с прогнозируемой антисептической активностью и способный образовывать на волокне комплексы с ионами металлов может быть получен азосочетанием салициловой кислоты с диазотированной 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислотой.

Материалы и методы

Синтез 5,5'-{[(Е-этен-1,2-диил) бис (3-сульфо-4,1-фенилен)бис(диазен-2,1-диил)]}бис-2-салициловой кислоты осуществляли по известной методике азосочетания диазотированной 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты с салициловой кислотой.

В стакане емкостью 50 мл готовили раствор карбоната натрия 0,28 г (0,0027 моль) в воде (5 мл), в котором растворяли 1 г (0,0027 моль) 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты. После ее растворе-

ния к смеси прибавляли 1,65 мл (0,0135 моль) 35%-ной соляной кислоты. Полученную дисперсию охлаждали льдом и диазотировали 0,37 г. (0,0054 моль) нитритом натрия, который добавляли порционно в виде 20%-ного водного раствора. Полученную суспензию диазосоединения порционно добавляли к щелочному раствору 0,74 г (0,0054 моль) салициловой кислоты. Реакцию азосочетания вели при $\text{pH} = 8,5 \dots 9,0$ и температуре не выше 16°C в течение 60 минут.

Для выделения продукта реакцию смесь нагревали до кипения при постоянном перемешивании и нейтрализовали соляной кислотой до $\text{pH} \sim 3$ (контроль по бумаге Конго).

Выпавший осадок отделяли фильтрованием, очищали последовательной промывкой 0,1 н. раствором соляной кислоты, небольшим количеством ацетона и сушили на воздухе.

Для подтверждения чистоты и структуры соединения применяли метод инфракрасной спектроскопии и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрометре ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201 фирмы «Мониторинг», в таблетке с KBr в интервале волновых чисел $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим и УФ-детектированием выполнялась с применением системы ACQUITY UPLC H-Class с УФ/масс-детекторами ACQUITY SQD

компании Waters. Градиентное элюирование в системе осуществляли водным раствором бикарбоната аммония 10 mM ($\text{pH} 8,4$)/ацетонитрил. Ионизация происходила в электроспрее с детектированием тока положительных ионов.

Крашение хлопчатобумажной ткани осуществляли по методу прямого крашения из водных растворов. Модуль ванны 50, концентрация красителя 0,02% от веса ткани, количество хлорида натрия 2% от веса ткани. Температурный режим обработки в границах стандартных технологических режимов крашения субстантивными красителями, при этом для обеспечения полноты выбираемости красителя время выдержки на остывающей ванне было увеличено до 24 часов. Окрашенную ткань промывали без использования моющих средств до чистых промывных вод.

Обработку окрашенных образцов ткани солями меди и цинка проводили в следующих условиях:

- необходимое количество солей рассчитывали в зависимости от веса обрабатываемой ткани из расчета количественной выбираемости красителя;
- модуль ванны 25;
- подъем температуры от 25 до 100°C $10 \dots 15$ минут;
- выдержка при температуре кипения ванны 5 минут;
- выдержка на остывающей ванне 20 минут;
- промывка до чистых промывных вод без использования моющих средств.

Количество ионов металла, зафиксированное на окрашенной ткани, определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой модели iCAP 7400 Duo. Исследованию подвергали зольный остаток навески ткани, который количественно растворяли в смеси соляной и азотной кислот 3:1

Условия регистрации спектра:

- мощность, подводимая к плазме, 1 кВт;
- вспомогательный поток 0,4 л/мин;
- распылительный поток 0,6 л/мин;
- охлаждающий поток 11 л/мин;
- ввод образца – распылительный, обзор плазмы коаксиальный через две щели, способ калибровки – концентрация.

Окрашенная ткань, обработанная после окраски солями меди и цинка, была исследована на антимикробную активность по отношению к восьми тест-штаммам микроорганизмов.

В качестве отрицательного контроля использовали необработанную ткань. В качестве свободных образцов сравнения использовали ткань с иммобилизованными коммерческими красителями бриллиантовым зеленым и метиленовым синим, используемыми как антисептики в медицинской практике. Указанные коммерческие красители иммобилизовали на ткани в концентрации 0,02% от веса ткани путем пропит-

ки водно-спиртовым раствором красителей и высушиванием.

Для исследования на антимикробную активность использовали диски из ткани диаметром 10,0 мм, которые после стерилизации помещали на поверхность стерильной агаровой среды, предварительно засеянной соответствующим микроорганизмом. Зону задержки роста (при наличии) определяли от центра диска с точностью до 0,1 мм¹. Эксперимент проводили в пяти повторностях. Статистическую обработку результатов проводили по методике² с помощью пакета прикладных программ Microsoft Office 2016. Различия считались достоверными при $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Для продукта синтеза по схеме, приведенной на рисунке 1, установлено:

Выход: 93%.

ИК-спектр (KBr), $\nu(\text{см}^{-1})$: 3435 (O-H); 1660 (C=O); 1588-1484 (C=C_{ар}); 1185 (S=O). [21]

¹ ОФС.1.2.4.0010.15. Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар / Минздрав России. Взамен ст. ГФ XII, ч. 1, ОФС 42-0068-07. М., 2015.

² ОФС.1.1.0014.15. Статистическая обработка результатов определения специфической фармакологической активности лекарственных средств биологическими методами / Минздрав России. Взамен ст. ГФ XI, вып. 1. М., 2015.

Масс-спектр $[M+H]^+$, (m/z 669); вычислено для $C_{28}H_{20}N_4O_{12}S_2$ – 668.

Хроматограммы выделенного продукта, подтверждающие его чистоту и

полученные в режиме детектирования тока положительных ионов (верхняя) и в режиме УФ-детектирования (нижняя), приведены на рисунке 2.

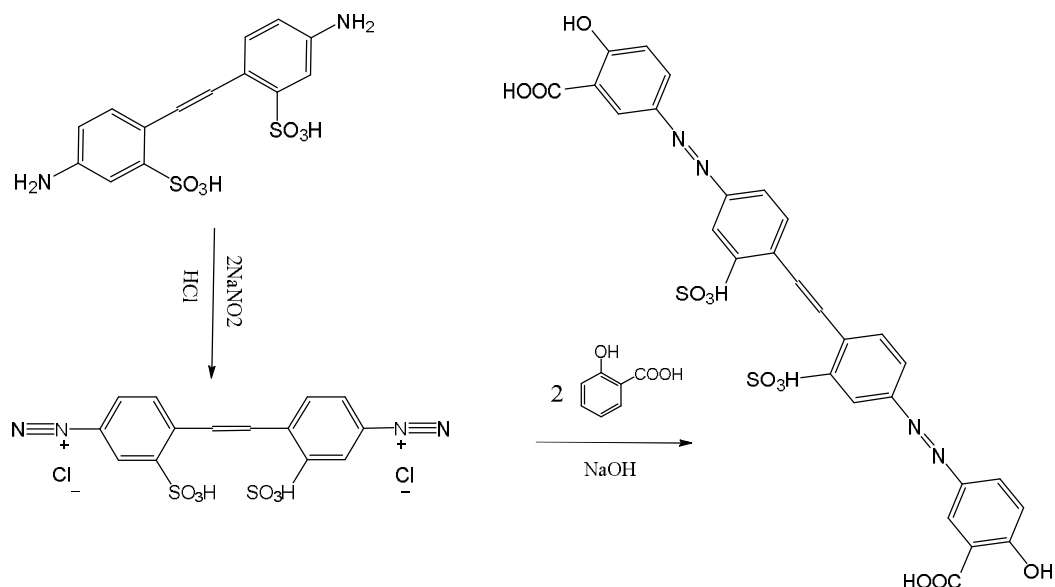


Рис. 1. Схема синтеза 5,5'-[[*(E*-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(дiazен-2,1-диил)]]бис-2-салициловой кислоты

Fig. 1. Synthesis scheme 5,5'-[[*(E*-ethene-1,2-diyl) bis (3-sulfo-4,1-phenylene) bis (diazene-2,1-diyl)]] bis-2-salicylic acid

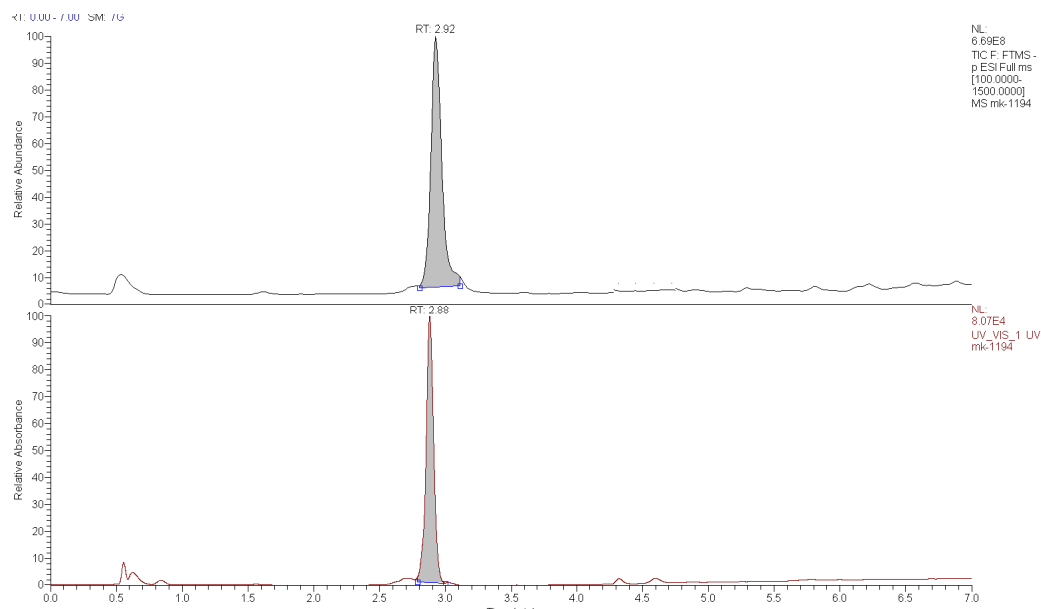


Рис 2. Хроматограммы 5,5'-[[*(E*-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(дiazен-2,1-диил)]]бис-2-салициловой кислоты

Fig 2. Chromatograms of isolated 5,5'-[[*(E*-ethene-1,2-diyl) bis (3-sulfo-4,1-phenylene) bis (diazene-2,1-diyl)]] bis-2-salicylic acid

В описанных условиях хлопчатобумажная ткань окрашивается в ярко-желтый цвет, при этом краситель выбирается до визуально бесцветного красильного раствора. Обработка окрашенной ткани солью цинка не приводит к изменению цвета, что согласуется с теоретическими представлениями о структуре цинковых комплексов, в образовании которых не участвуют хромофорные группы красителя.

Аналогичная структура описывается для медных комплексов, однако при обработке ткани солью меди наблюдается незначительное изменение окраски. Данный факт, очевидно, обусловлен самостоятельной окраской образуемого комплекса, что подтверждается изменением окраски водного раствора красителя при добавлении раствора сульфата меди (II).

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в составе зольного остатка обработанной ткани установлено наличие соединений меди и цинка. Среднее мольное соотношение металл-краситель при условии практически полной выбираемости красителя составляет: для меди – 1,07, для цинка – 1,78, что указывает на образование комплексов переменного состава с участием функциональных групп целлюлозы волокна. Данный факт согласуется с классическими представлениями о механизме закрепления окраски солями металлов.

Среднее значение диаметра (мм) зоны задержки роста тест-штаммов микроорганизмов фрагментами ткани представлены в таблице.

Таблица. Среднее значение диаметра (мм) зоны задержки роста тест-штаммов микроорганизмов фрагментами ткани

Table. Average value of the diameter (mm) of the zone of growth inhibition of test strains of microorganisms by fabric fragments

	E. coli	Ps. aeruginosa	Pr.vulgaris	S. aureus	B.subtilis	Candida albicans
0	0					
1	10,0					
2						
3						
МС	10,5	10,5	10,0	12,0	25,0	21,5
БЗ	10,0	10,0	10,0	10,0	14,0	16,5

Примечание. 0 – неокрашенная ткань; 1 – окрашенная ткань без обработки; 2 – фиксация солью цинка; 3 – фиксация солью меди; «МС» – ткань, обработанная метиленовым синим; «БЗ» – ткань, обработанная бриллиантовым зеленым.

Для ткани, окрашенной 5,5'-{[(Е-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(дiazен-2,1-диил)]} бис-2-салициловой кислотой по технологии крашения субстантивными красителями, наблюдается отсутствие роста колоний патогенных микроорганизмов в пределах границ фрагмента ткани, находящегося в контакте с предварительно засеянной питательной средой.

В аналогичных условиях для ткани, содержащих иммобилизованные в идентичных концентрациях красители метиленовый синий и бриллиантовый зеленый, наблюдаются зоны задержки роста микроорганизмов за пределами границ ткани. Данный факт, вероятно, обусловлен возможностью диффузии красителей в питательную среду ввиду невысокой прочности их фиксации на хлопчатобумажной ткани.

В то же время для соединения 5,5'-{[(Е-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(дiazен-2,1-диил)]} бис-2-салициловой кислоты следует ожидать прочной фиксации на целлюлозном субстрате, что обуславливает проявление антимикробных свойств непосредственно в зоне контакта питательной среды с образцами ткани. Обработка окрашенной ткани солями меди и цинка в исследованных условиях не

приводит к увеличению антибактериальной активности.

Выводы

Проведенные исследования показали потенциальную возможность придания целлюлозной ткани антимикробной активности в рамках технологического режима крашения субстантивными красителями. Для ткани, окрашенной 5,5'-{[(Е-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(дiazен-2,1-диил)]} бис-2-салициловой кислотой, наблюдается отсутствие роста колоний патогенных микроорганизмов в пределах границ фрагмента ткани, находящегося в контакте с предварительно засеянной питательной средой.

Закрепление окраски 5,5'-{[(Е-этен-1,2-диил)бис(3-сульфо-4,1-фенилен)бис(дiazен-2,1-диил)]} бис-2-салициловой кислоты водорастворимыми солями меди, проводимое по традиционной технологии, не приводит к увеличению наблюдаемой антимикробной активности. Очевидно, что наблюдаемый эффект обусловлен непосредственно использованным красителем, что указывает на актуальность дальнейших исследований антимикробной активности субстантивных красителей стильбенового ряда.

Список литературы

1. Shanmugasundaram O. L. Application of nanotechnology to textile finishing - A review // Textile Review. 2009. No. 11. P. 135–139.

2. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress / L. K. Limbach, P. Wick, P. Manser, R. N. Grass, A. Bruinink, W. J. Stark // *Environ. Sci. Technol.* 2007. Vol. 41. No. 11. P. 4158–4163.

3. Mechanically robust and antimicrobial cotton fibers loaded with silver nanoparticles: synthesized via chinese Holly plant leaves / Naseeb Ullah, Sohail Yasin, Zamir Abro, Lin Liu, Qufu Wei // *International Journal of Textile Science* 2014. No. 3(1A). P. 1–5.

4. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles / Chao-Hua Xue, Jia Chen, Wei Yin, Shun-Tian Jia, Jian-Zhong Ma. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211016436> (дата обращения: 05.06.2021).

5. Polyethylenimine complexes with silver ions in aqueous solutions as precursors for synthesis of monodisperse silver iodide particles / O. A. Krotikova, A. S. Ozerin, F. S. Radchenko, I. F. Novakov // *Polymer Science, Series A.* 2017. Vol. 59, No. 3. P. 288–294. <http://doi.org/10.1134/s096654x17030105>.

6. Малышева К. А., Петрова Л. С. Исследование кинетики сорбции ионов серебра натуральными текстильными материалами // *Фундаментальные науки – специалисту нового века: материалы Всероссийской школы-конференции*. Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2017. С. 148.

7. Петрова Л.С., Малышева К. А. Антибактериальная отделка шерстяных текстильных материалов // *Молодые ученые – развитию текстильно–промышленного кластера (ПОИСК – 2016): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием*. Ч. 1. Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2017. Ч. 1. С. 83–84.

8. Модификация поверхности керотинсодержащих волокнистых материалов наночастицами серебра / Л. С. Одинцова, К. А. Малышева, А. С. Антонова, Ю. В. Носкова // *Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК – 2016): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием*. Ч. 1. Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2016. С. 78–79.

9. Получение наночастиц серебра в растворе и на белковых волокнах / Л. С. Одинцова, К. А. Малышева, А. С. Антонова, Ю. В. Носкова // *XIX Всероссийская конференция молодых ученых – химиков: тезисы докладов*. Н. Новгород: Нижегород. гос. ун-т, 2016. С. 328–329.

10. Петрова Л. С., Шарнина Л. В. Разработка препарата для биоцидной отделки текстильных материалов из натуральных волокон // *Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Текстильная химия:*

традиции и новации» (Мельниковские чтения). Иваново: Иванов. гос. хим.-техн. ун-т, 2017. С. 49–50.

11. Синтез и использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств / А. Д. Дмитриева, В. А. Кузьменко, Л. С. Одинцова, О. И. Одинцова // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, № 8. С. 67–70.

12. Использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств / Л. С. Петрова, А. А. Липина, А. О. Зайцева, О. И. Одинцова // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2018. Т. 378, № 6. С. 81–85.

13. Разработка инновационных технологий отделки текстильных материалов / О. И. Одинцова, О. В. Козлова, Л. С. Петрова, Е. Г. Полушин // Интеграция науки и практики как механизм развития отечественных наукоемких технологий производства: сборник научных статей по материалам VII Всероссийской научно-практической конференции. Новочеркасск: Лик, 2018. С. 46–53.

14. Chandrashekhar J. P., Chandrakant A. N. The Azo Derivatives of Salicylic Acid // Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. 2015. Vol. 33, is. 2, no. 51. P. 248–256.

15. Structure modification of an active azo-compound as a route to new antimicrobial compounds / S. Concilio, L. Sessa, A. M. Petrone, A. Porta, R. Diana, P. Iannelli, S. Piotto // Molecules. 2017. Vol. 22. P. 875–887.

16. Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications / S. Prakasha, G. Somiya, N. Elavarasan, K. Subashini, S. Kanaga, R. Dhandapani., M. Sivanandam, P. Kumaradhas, C. Thirunavukkarasu, V. Sujatha // Journal of Molecular Structure. 2021. Vol. 1224, is. 10. P. 129016. <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020129016>.

17. Inspiration from old dyes: Tris(stilbene) compounds as potent gram-positive antibacterial agents / R. A. Boulos, N. Y. T. Man, N. A. Lengkeek, K. A. Hammer, N. F. Foster, N. A. Stemberger, S. G. Stewart // Chemistry - A European Journal. 2013. No. 19(52). P. 17980–17988. <http://doi.org/10.1002/chem.201303119>.

18. Synthesis and antimicrobial activity of (E) stilbene derivatives / S. Albert, R. Horbach, H. B. Deising, B. Siewert, R. Csuk // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2011. Vol. 19(17). P. 5155–5166. <http://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.07.015>.

19. Субстантивные дисазокрасители стильбенового ряда как чувствительный элемент оптического датчика уровня pH / С. А. Ефанов, Т. Н. Кудрявцева, Л. В. Атрепьева, И. Б. Кометиани // Молекулярные и биологические аспекты химии, фармацевтики и фармакологии: сборник тезисов докладов Шестой междисциплинарной конференции, (Нижний Новгород, 27–30 сентября 2020 г.) / под ред. К. В. Кудрявцева и Е. М. Паниной. М.: Перо, 2020. С. 166.

20. Бактериостатические свойства целлюлозных волокон с иммобилизованными индикаторными дисазокрасителями стильбенового ряда / С. А. Ефанов, Т. Н. Кудрявцева, Л. В. Атрепьева, Л. Г. Климова // Молекулярные и биологические аспекты химии, фармацевтики и фармакологии: сборник тезисов докладов Шестой междисциплинарной конференции (Нижний Новгород, 27–30 сентября 2020 г.) / под ред. К. В. Кудрявцева и Е. М. Паниной. М.: Перо, 2020. С. 167.

21. Преч Э. Определение строения органических соединений. М.: Мир: БИНОМ, 2006. 438 с.

References

1. Shanmugasundaram O. L. Application of nanotechnology to textile finishing - A review. *Textile Review*, 2009, no. 11, pp. 135–139.

2. Limbach L. K., Wick P., Manser P., Grass R.N., Bruinink A., Stark W. J. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative Stress. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, vol. 41, no. 11, pp. 4158–4163.

3. Naseeb Ullah, Sohail Yasin, Zamir Abro, Lin Liu, Qufu Wei Mechanically robust and antimicrobial cotton fibers loaded with silver nanoparticles: synthesized via chinese Holly plant leaves. *International Journal of Textile Science*, 2014, no. 3 (1A), pp. 1–5.

4. Chao-Hua Xue, Jia Chen, Wei Yin, Shun-Tian Jia, Jian-Zhong Ma Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211016436> (Access 05.06.2021).

5. Krotikova O. A., Ozerin A. S., Radchenko F. S., Novakov I. F. Polyethylenimine complexes with silver ions in aqueous solutions as precursors for synthesis of monodisperse silver iodide particles. *Polymer Science. Series A*, 2017, vol. 59, no. 3, pp. 288–294. <http://doi.org/10.1134/s096654x17030105>.

6. Malysheva K. A., Petrov L. S. [Investigation of the kinetics of sorption of silver ions by natural textile materials]. *Fundamental'nye nauki – spetsialistu novogo veka. Materialy Vserossiiskoi shkoly-konferentsii* [Fundamental Sciences - for a specialist of the new century. Materials of School-conferences]. Ivanovo, Ivanovo St. Univ. of Chemistry and Technology Publ., 2017. P. 148.

7. Petrova L. S., Malysheva K. A. [Antibacterial finishing of wool textile materials]. *Molodye uchenye – razvitiyu tekstil'nopromyshlennogo klastera (POISK – 2017). Sbornik materialov mezhvuzovskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii aspirantov i studentov s mezhdunarodnym uchastiem* [Young scientists - the development of the textile and industrial cluster (POISK – 2017)]. Collection of materials of the interuniversity scientific and tech-

nical conference of postgraduates and students with international participation). Ivanovo, Ivanovo St. Univ. of Chemistry and Technology Publ. Ivanovo, 2017, pt. 1, pp. 83–84.

8. Odintsova L. S., Malysheva K. A., Antonova A. S., Noskov Yu. V. [Modification of the surface of kerotin-containing fibrous materials with silver nanoparticles]. *Molodye uchenye – razvitiyu tekstil'no-promyshlennogo klastera (POISK). Sbornik materialov mezhvuzovskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii aspirantov i studentov s mezhdunarodnym uchastiem* [Young scientists - the development of the textile and industrial cluster (POISK-2016). Collection of materials of the interuniversity scientific and technical conference of postgraduates and students with international participation). Ivanovo, Ivanovo St. Univ. of Chemistry and Technology Publ., Ivanovo, 2017, pt. 1, 2016, pp. 78–79.

9. Odintsova L. S., Malysheva K. A., Antonova A. S., Noskov Yu. V. [Obtaining silver nanoparticles in solution and on protein fibers]. *XIX Vserossiiskaya konferentsiya molodykh uchenykh – khimikov. Tezisy dokladov* [XIX All-Russian Conference of Young Scientists – Chemists. Abstracts. report]. Nizhny Novgorod, Lobachevsky Univ. Publ., 2016, pp. 328–329.

10. Petrova L. S., Charnina L. V. [Development of a preparation for biocidal finishing of textile materials from natural]. *Tezisy dokladov Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem "Tekstil'naya khimiya: traditsii i novatsii" (Mel'nikovskie chteniya)* [Abstracts report All-Russian scientific and practical conference with international participation "Textile chemistry: traditions and innovations" (Melnikov readings)]. Ivanovo, Ivanovo St. Univ. of Chemistry and Technology Publ., 2017, pp. 49–50.

11. Dmitrieva A. D., Kuzmenko V. A., Odintsova L. S., Odintsova O. I. Sintez i ispol'zovanie nanochastits serebra dlya pridaniya tekstil'nykh materialam bakteritsidnykh svoystv [Synthesis and use of silver nanoparticles for imparting bactericidal properties to textile materials]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology*, 2015, vol. 58, no. 8, pp. 67–70.

12. Petrova L. S., Lipina A. A., Zaitseva A. O., Odintsova O. I. Ispol'zovanie nanochastits serebra dlya pridaniya tekstil'nykh materialam bakteritsidnykh svoystv [The use of silver nanoparticles for imparting bactericidal properties to textile materials]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya Tekstil'noi promyshlennosti = Proceedings of Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*, 2018, vol. 378, no. 6, pp. 81–85.

13. Odintsova O. I., Kozlova O. V., Petrova L. S., Polushin E. G. [Development of innovative technologies for finishing textile materials]. *Integratsiya nauki i praktiki kak mekhanizm razvitiya otechestvennykh naukoemkikh tekhnologii proizvodstva. Sbornik nauchnykh statei po materialam VII Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Integration of science and practice as a mechanism for the development of domestic high-tech production technologies. Collection of scientific articles based on the materials of the VII All-

Russian scientific-practical conference]. Kamensk-Shakhtinsky, Novocherkassk, Lik Publ., 2018, pp. 46–53.

14. Chandrashekhar J. P., Chandrakant A. N. The azo derivatives of salicylic acid. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 2015, vol. 33, is. 2, no. 51, pp. 248–256;

15. Concilio S., Sessa L., Petrone AM, Porta A., Diana R., Iannelli P., Piotto S. Structure modification of an active azo-compound as a route to new antimicrobial. *Molecules*, 2017, vol. 22, pp. 875–887.

16. Prakasha S., Somiya G., Elavarasan N., Subashini K., Kanaga S., Dhandapani R., Sivanandam M, Kumaradhas P., Thirunavukkarasu C., Sujatha V. Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications. *Journal of Molecular Structure*, 2021, vol. 1224(10), pp. 12906. <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020129016>.

17. Boulos R.A., Man N. Y. T, Lengkeek N. A., Hammer K. A., Foster N. F., Stemberger, N. A., Stewart S. G. Inspiration from Old Dyes: Tris (stilbene) compounds as potent gram-positive antibacterial agents. *Chemistry - A European Journal*, 2013, vol. 19 (52), pp. 17980–17988. <http://doi.org/10.1002/chem.201303119>.

18. Albert S., Horbach R., Deising H. B., Siewert B., Csuk R. Synthesis and antimicrobial activity of (E) stilbene derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2011, vol. 19 (17), pp. 5155–5166. <http://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.07.015>.

19. Efanov S. A., Kudryavtseva T. N., Atrepieva L. V., Kometiani I. B. [Substantial disazo dyes of the stilbene series as a sensitive element of the optical pH level sensor]. *Molekulyarnye i biologicheskie aspekty khimii, farmatsevtiki i farmakologii. Sbornik tezisov dokladov Shestoi mezhdistsiplinarnoi konferentsii* [Molecular and Biological Aspects of Chemistry, Pharmaceuticals and Pharmacology. Collection of abstracts of the Sixth interdisciplinary conference]; ed. by K. V. Kudryavtsev and E. M. Panina. Moscow, Pero Publ, 2020, pp. 166.

20. Efanov S. A., Kudryavtseva T. N., Atrepieva L. V., Klimova L. G. [Molecular and Biological Aspects of Chemistry, Pharmaceuticals and Pharmacology]. *Molekulyarnye i Biologicheskie aspekty khimii, farmatsevtiki i farmakologii. Sbornik tezisov dokladov Shestoi mezhdistsiplinarnoi konferentsii* [Molecular and Biological Aspects of Chemistry, Pharmaceuticals and Pharmacology. Collection of abstracts of the Sixth interdisciplinary conference]; ed. by K. V. Kudryavtsev and E. M. Panina. Moscow, Pero Publ, 2020, pp. 167.

21. Prech E. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenii [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., BINOM Publ., 2006. 438 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Ефанов Сергей Анатольевич, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории органического синтеза, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: efnoff.sergey2016@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-5971-0654

Sergey A. Efanov, Senior Researcher at the Research Laboratory of Organic Synthesis, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: efanoff.sergey2016@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-5971-0654

Филиппова Анастасия Николаевна, магистрант кафедры химии, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: Anasfili1998@yandex.ru

Anastasia N. Filippova, Undergraduate of the Faculty of Natural Geography, Department of Chemistry, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: Anasfili1998@yandex.ru

Грехнёва Елена Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: labos@kursksu.ru, ORCID: 0000-0003-1744-6917

Elena V. Grekhnyova, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Lecturer of Chemistry Department, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: labos@kursksu.ru, ORCID: 0000-0003-1744-6917

Кудрявцева Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, руководитель научно-исследовательской лаборатории органического синтеза, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: labos@kursksu.ru, ORCID: 0000-0003-1009-3004, Researcher ID: T-2964-2019

Tatiana N. Kudryavtseva, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Staff Scientist, Leader of Research Laboratory of Organic Synthesis, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: labos@kursksu.ru, ORCID: 0000-0003-1009-3004, Researcher ID: T-2964-2019

Людмила Григорьевна Климова, кандидат медицинских наук, доцент кафедры микробиологии, Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: labos@kursksu.ru, ORCID: 0000-0001-7171-7744

Lyudmila G. Klimova, Cand. of Sci. (Medicine), Senior Lecturer of Microbiology Department, Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation, e-mail: labos@kursksu.ru, ORCID: 0000-0001-7171-7744

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/>.