МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Известия

Юго-Западного государственного университета Серия: Техника и технологии

Научный журнал

Том 11 № 2 / 2021

Proceedings

of the Southwest State University Series: Engineering and Technologies

Scientific Journal

Vol. 11 № 2 / 2021



Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии (IzvestiyaYugo-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:

Бертрам Торстен, д-р техн. наук, профессор,	Гвоздев Александр Евгеньевич, д-р техн. наук,
Институт теории управления и системного	профессор, ФГБОУ ВО «Тульский государственный пе-
проектирования Технического университета (г. Дортмунд,	дагогический университет им. Л. Н. Толстого»
Германия);	(г. Тула, Россия);

Буга Сергей Геннадьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (г. Москва, Россия); Голев Игорь Михайлович, канд. физ.-мат. наук, профессор, Военный учебно-научный центр Военновоздушных 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, Пановко Григорий Яковлевич, д-р техн. 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);

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

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

Локтионова Оксана Геннадьевна, д-р техн. наук, профессор, 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);

Миронович Людмила Максимовна, д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск, Россия);

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/seriesivt/

© Юго-Западный государственный университет, 2021

(cc) BY Материалы журнала доступны подлицензией Creative Commons Attribution 4.0 License

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

16+

Подписка и распространение: журнал распространяется по подписке. Подписной индекс журнала 44288 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность: четыре раза в год

Свободная цена.

Оригинал-макет подготовлен О.В. Кофановой

Подписано в печать 16.06.2021. Дата выхода в свет 23.06.2021. Формат 60х84/8. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 20,5. Тираж 1000 экз. Заказ 27.



Proceedings of the Southwest StateUniversity. Series: Engineering and Technologies (IzvestiyaYugo-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 doctorial 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

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 Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Federal State Budgetary Scientific Institution Institute of Technology Superhard and New Carbon Materials (Moscow, Russia); **Igor' M. Golev**, Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy named afret Professor N. E. Zhukovsky and Gagarin» (Voronezh, Russia);

Aleksandr E. Gvozdev, Doctor of Engineering Sciences, Professor, L. N. Tolstoy Tula State Pedagogical University (Tula, Russia); Lyubomir V. Dimitrov, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Technical University of Sofia (Sofia, Bulgaria);

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

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

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

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 Phisico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk, Russia);

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

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

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

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

Lyudmila M. Mironovich, 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/seriesivt/

© Southwest State University, 2021

(CC) BY Publications are available in accordance with the Creative Commons Attribution 4.0 License

16+ 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 44288 in the General Catalogue "Pressa Rossii"

Printing office:

Frequency: four times a year

Free-of-control price.

Original lay-out design: O. Kofanova

Sent to the printing 16.06.2021. Release date 23.06.2021. Format 60x84/8. Offset paper. Printer's sheets: 20,5. Circulation 1000 copies. Order 27.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ8
Оригинальные статьи
Влияние термической обработки на механические свойства арматурного проката
Оптимизация процесса получения электроэрозионной шихты бронзы БрС30 для производства спеченных бронзовых сплавов на её основе
Разработка и исследование технологии восстановления и упрочнения изношенных деталей машин композиционными гальваническими покрытиями с применением в качестве упрочняющей фазы вольфрамсодержащих электроэрозионных порошков микро- и нанофракций
Влияние термической обработки на изменение механических свойств износостойких биметаллов67 Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Гвоздев А. Е., Агеева Е. В., Клементьев Д. С.
ФИЗИКА86
Оригинальные статьи
Кинетика формирования ленгмюровских пленок из стабилизированных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS
Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В., Кузько А. В., Аникин Д. П., Крыльский Д. В., Дежуров С. В.
Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана
Пугачевский М. А., Мамонтов В. А., Николаева С. Н., Чекаданов А. С., Емельянов В. М.
Полевая зависимость ротационного эффекта в магнитных жидкостях
Структурирование магнетронных нанопленок Zr при отжиге $T_D < T_{an} < T_m$ в атмосфере
ХИМИЯ151
Оригинальные статьи
Изотермы адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами тепловых электростанций
Промышленные красители как ингибиторы кислотной коррозии стали
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

CONTENT

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE	8
Original articles	
Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Rebar Products Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. Y., Chukanov A. N., Ageeva E. V.	8
Optimization of the Process of Obtaining an Electroerosive Charge of Bronze BRS30 for the Production of Sintered Bronze Alloys Based on it	26
Development and Research of Technology for Restoration and Strengthening of Worn Machine Parts by Composite Electroplating Coatings Using Micro- and Nanofractions Containing Tungsten-Containing Electroerosive Powders as the Strengthening Phase	42
The Effect of Heat Treatment on the Change in the Mechanical Properties of Wear-Resistant Bimetals Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. Y., Ageeva E. V., Klement'yev D. S.	67
PHYSICS	86
Original articles	
Kinetics of Formation of Langmuir Films from Stabilized Quantum Dots CdSe / CdS / ZnS	86
Influence of the Size Factor on the Structure and Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles	104
, Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Nikolaeva S. N., Chekadanov A. S., Emelaynov V. M.	
The Dependence of the Rotational Effect in Magnetic Fluids on the Parameters of Magnetic Field Besedin A. G., Shabanova I. A., Tantsyura A. O., Chekadanov A. S., Storozhenko A. M.	119
Structuring of Magnetron Zr Nanofilms Upon Annealing $T_D < T_{an} < T_m$ in the Atmosphere	133
CHEMISTRY	151
Original articles	
Isotherms of Adsorption of Perrhenate-First ash and Slag Waste om Thermal Power Plants	151
Industrial Dyes as acid Corrosion Inhibitors of Steel	163
Information for authors	176

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE

Оригинальная статья / Original article

УДК 669.017:621.791.042.2

Влияние термической обработки на механические свойства арматурного проката

Н. Н. Сергеев¹, А. Н. Сергеев¹, С. Н. Кутепов¹, А. Е. Гвоздев¹, А. Н. Чуканов¹, Е. В. Агеева² ⊠

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

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

⊠ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Резюме

Цель. Исследование влияния термической обработки на механические свойства малоуглеродистых и низколегированных арматурных сталей.

Методы. В качестве объектов исследования были выбраны три партии образцов арматурных сталей следующих марок: малоуглеродистая сталь Cm5, низколегированные стали 25Г2С и 30ХГ2С. Первую партию образцов длиной 250 мм подвергали печному нагреву (муфельная печь), закалке и печному отпуску при различных температурах. Вторую партию образцов – стержни длиной 1300 мм подвергали печному нагреву (трубчатая печь), а затем закаливали и разрезали на образцы длиной 250 мм. Одна часть образцов была подвергнута печному отпуску, другая – электроотпуску. Третью партию образцов изготавливали из стержней длиной 2000 мм. После печного нагрева (трубчатая печь) их подвергали закалке и электроотпуску, а затем разрезали на образцы длиной 250 мм. После печного нагрева образцы длиной 250 мм закаливали в воду от температур 850, 880, 900, 910, 930 и 950°С.

Результаты. Проведены механические испытания. Выявлены закономерности изменения характеристик механических свойств: временного сопротивления, предела текучести, истинного напряжения относительного удлинения начальной рабочей длины. Установлено, что оптимальная температура закалки арматурного стержня для всех испытанных сталей составляет 900±20°C. Показано, что проведение электроотпуска обеспечивает лучшие механические свойства по сравнению с печным отпуском в диапазоне температур 250...400°C. Выявлено, что стержневая арматура марок 30ХГ2С, 25Г2С и Ст5, упрочненных волочением в процессе термообработки, а также высокопрочная стальная проволока могут быть подвергнуты электронагреву при 400°С без значительного влияния на прочность стали.

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

© Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Гвоздев А. Е., Чуканов А. Н., Агеева Е. В., 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 8–25

Ключевые слова: арматурная сталь; механические свойства; закалка; печной отпуск; электроотпуск.

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

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

Для цитирования: Влияние термической обработки на механические свойства арматурного проката / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, А. Н. Чуканов, Е. В. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 8–25.

Поступила в редакцию 11.03.2021 Подписана в печать 17.04.2021 Опубликована 16.06.2021

Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Rebar Products

Nikolay N. Sergeev¹, Alexander N. Sergeev¹, Sergei N. Kutepov¹, Alexander Y. Gvozdev¹, Alexander N. Chukanov¹, Ekaterina V. Ageeva²

¹ Tula State Pedagogical University named after L. N. Tolstoy Lenin Ave. 125, Tula 30026, Russian Federation

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

⊠ e-mail: ageev_ev@mail.ru

Abstract

The purpose. Investigation of the effect of heat treatment on the mechanical properties of low-carbon and low-alloy reinforcing steels.

Methods. Three batches of samples of reinforcing steels of the following grades were selected as objects of research: low-carbon steel St5, low-alloy steel 25G2S and 30XG2S. The first batch of samples with a length of 250 mm was subjected to furnace heating (muffle furnace), quenching and furnace tempering at various temperatures. The second batch of samples – rods with a length of 1300 mm were subjected to furnace heating (tube furnace), and then quenched and cut into samples with a length of 250 mm. One part of the samples was subjected to furnace tempering, the other-to electric start-up. The third batch of samples was made from rods with a length of 250 mm. After furnace heating (tube furnace), they were quenched and electro-fired, and then cut into samples with a length of 250 mm. After furnace heating, samples with a length of 250 mm were quenched in water from temperatures of 850, 880, 900, 910, 930 and 950°C.

Results. Mechanical tests were carried out. The regularities of changes in the characteristics of mechanical properties are revealed: time resistance, yield strength, true elongation stress of the initial working length. It is established that the optimal tempering temperature of the reinforcing bar for all tested steels is $900 \pm 20^{\circ}$ C. It is shown that the electric start-up provides better mechanical properties, in comparison with furnace tempering in the temperature range of 250-400°C. It is revealed that the 30XG2S, 25G2S and St5 rod fittings, strengthened by drawing during heat treatment, as well as high-strength steel wire can be subjected to electric heating at 400 °C without significant influence on the strength of the steel.

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

10

Keywords: reinforcing steel; mechanical properties; quenching; furnace tempering; electric start.

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

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

For citation: Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. Y., Chukanov A. N., Ageeva E. V. Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Rebar Products. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 8–25. (In Russ.)

Received 11.03.2021

Accepted 17.04.2021

Published 16.06.2021

Введение

Арматурная сталь является составной частью железобетона и на всех стадиях изготовления и эксплуатации железобетонных конструкций должна удовлетворять следующим основным требованиям [1]: иметь необходимые прочностные свойства, пластичность при кратковременных и длительных нагрузках, а также в условиях повышенных и пониженных температур, коррозионных воздействий и т. д. Кроме того, необходимо сцепление арматурной стали с бетоном за счет соответствующего периодического профиля или специальных анкеров.

Арматура железобетонных конструкций работает практически на осевое растяжение – сжатие и ее напряженное состояние определяется комплексом технологических и конструктивных факторов, к которым наряду с указанными выше требованиями следует отнести: прочность и упругопластические свойства бетона; технологию изготовления железобетонных изделий, включая технологию изготовления арматурных элементов, а для предварительно напряженных железобетонных конструкций – технологию заготовки и напряжения арматуры; вид изготавливаемых железобетонных конструкций (изгибаемые, сжатые, внецентренно сжатые, которые характеризуются процентом армирования или относительной высотой сжатой зоны, геометрическими размерами и т.п.).

Одним из наиболее эффективных путей улучшения качества арматурного проката из углеродистых и низколегированных сталей является термическая обработка [2]. Термическое упрочнение, осуществляемое как с прокатного, так и с отдельного нагрева, повышает в 1,5–2 раза прочность и значительно увеличивает усталостные характеристики проката, в результате чего возможно сэкономить 10–50% металла при изготовлении железобетонных конструкций.

Физико-механические свойства арматурного проката в значительной степени зависят от химического состава сталей, способа производства и режимов термической обработки [3; 4]. В связи с этим для каждой марки стали необходимо экспериментально подбирать оптимальные режимы термообработки, обеспечивающие высокие значения физико-механических характеристик.

Цель настоящей работы – исследование влияния термической обработки на механические свойства малоуглеродистых и низколегированных арматурных сталей.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны три партии образцов арматурных сталей следующих марок: малоуглеродистая сталь Ст5, низколегированные стали 25Г2С и 30ХГ2С.

Первую партию образцов длиной 250 мм подвергали печному нагреву (муфельная печь), закалке и печному отпуску при различных температурах. Вторую партию образцов - стержни длиной 1300 мм подвергали печному нагреву (трубчатая печь), а затем закаливали и разрезали на образцы длиной 250 мм. Одна часть образцов была подвергнута печному отпуску, другая электроотпуску. Третью партию образцов изготавливали из стержней длиной 2000 мм. После печного нагрева (трубчатая печь) их подвергали закалке и электроотпуску, а затем разрезали на образцы длиной 250 мм.

После печного нагрева образцы длиной 250 мм закаливали в воду от температур 850, 880, 900, 910, 930 и 950°С в те-

чение 30-45 минут (табл. 1) для определения оптимальной температуры закалки. Двадцать образцов, закаленных при каждой температуре, были подвергнуты испытанию на разрыв. По результатам проведенных исследований установлено, что оптимальная температура закалки для всех исследованных сталей оказалась равна 900±20°С. Для стали Ст5 (0,35% С) А_{с3} = 865°С. Эта сталь должна быть немного перегрета, потому что стержень диаметром 14...16 мм охлаждается очень быстро во время извлечения из закалочной печи. Это связано с низким содержанием углерода в исследованных низколегированных сталях. Образцы всех сталей первой партии закаливали от 900°С и отпускали в печи при температуре 150...600°С с интервалами 50 и 100°С. От 10 до 15 образцов той же стали отпускали при той же температуре. После проведения термической обработки образцы подвергали механическим испытаниям на разрыв. На каждую экспериментальную точку графика испытывали 4-6 образцов.

После проведения термической обработки образцы подвергали механическим испытаниям на разрыв. После испытаний вычисляли следующие величины: временное сопротивление (ов, МПа), условный предел текучести (об, МПа), истинное напряжение (об, МПа), и относительное удлинение (δ_5 , %).

Темпера-	Механические свойства									
тура	C	г5	251	T2C	30ХГ2С					
закалки, °С	σв, МПа	δ5, %	σв, МПа	δ5, %	σв, МПа	δ5, %				
850	737	8,0	850	12,0	860	10,0				
880	835	6,5	920	5,0	1000	4,0				
900	855	6,0	1280	_	1280	_				
910	850	5,8	1260	_	1260	_				
930	725	5,0	1200	_	1260	_				
950	712	5,0	1120	—	1100	—				

 Table 1. Influence of the quenching temperature on the change in the mechanical properties of the studied steels

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов показал, что предел прочности стали Ст5 сначала увеличивается с повышением температуры отпуска (рис. 1, а), достигает максимума при 200°С, а затем уменьшается. Прочность низколегированных сталей 25Г2С и 30ХГ2С снижается сразу после отпуска (рис. 1, б-в). Пластичность всех сталей увеличивается с повышением температуры отпуска, но несколько падает при 200°С для стали Ст5 и при 300°С для стали 25Г2С. Отпуск при 300...400°С обеспечивает хорошую пластичность ($\delta_5 =$ = 6-12%) для всех исследованных сталей.

Предел текучести $\sigma_{0,2}$ определялся для всех сталей по диаграмме растяжения. Физический предел текучести наблюдается в сталях, закаленных при температурах выше 400°С. Определенный предел текучести термообработанной стали близок к пределу прочности. Отношение $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ значительно выше в термообработанной стали – оно увеличивается от 0,6 для исходного состояния до 0,9 после отпуска при 150...400°С и до 0,85...0,75 после отпуска при 500– 600°С.

Результаты, представленные на рисунке 1, а–в, были проверены на образцах второй и третьей партий, которые были закалены и подвергнуты электроотпуску при температуре 350°С – наиболее характерной температуре электротермической обработки (табл. 2). Прочность образцов всех исследованных сталей после электроотпуска выше, чем после обычного печного отпуска. Этот результат обусловлен более благоприятной формой и распределением карбидных частиц в стали, подвергнутой электроотпуску.



- **Рис. 1.** Влияние температуры отпуска на механические свойства закаленных арматурных сталей: а Ст5; б 25Г2С; в 30ХГ2С
- Fig. 1. The effect of tempering temperature on the mechanical properties of hardened reinforcing steels: a – St 5; 6 – 25G2S; B – 30XG2S

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 8–25

Таблица 2. Влияние	режимов	термической	обработки	на изменение	е механических	свойств	исследуем	ЫΧ
сталей							-	

Monto ctoru D MM	Devenu Tennumericaŭ ofinitaria	Механические свойства*				
Марка стали, D, мм	Гежим термической обработки	σв, МПа	$\delta_5, \%$			
	В состоянии поставки	480	29,0			
Ст5, Ø14 мм	Закалка от 900°С в воду	880	3,5			
	Электроотпуск от 350°С	930	8,5			
	В состоянии поставки	680	18,2			
25Г2С, Ø12 мм	Закалка от 900°С в воду	1280	_			
	Электроотпуск от 350°С	1380	7,2			
	В состоянии поставки	1200	13,5			
30ХГ2С, Ø14 мм	Закалка от 900°С в воду	1280	_			
	Электроотпуск от 350°С	1500	8,5			

Table 2. Influence of heat treatment modes on changes in the mechanical properties of the studied steels

* Значения, приведенные в таблице, определены по результатам 10–12 испытаний.

Исследованиями А. П. Гуляева установлено, что свойства закаленной и отпущенной стали незначительно изменяются после многократного нагрева до температур ниже температуры отпуска [5]. Следовательно, когда арматурный стержень подвергается напряжению электротермическим способом, необходимо либо применять отпуск и электрический нагрев одновременно, либо сначала отпускать сталь при той же или несколько более высокой температуре.

Поскольку арматурный стержень нагревается при предварительном напряжении железобетона электротермическим методом, были проведены исследования изменения механических характеристик арматурных сталей в зависимости от температуры электроотпуска. Для этих целей исследовали арматурные стали марок Ст5, 25Г2С, 30ХГ2С, а также высокопрочную проволоку следующего химического состава, %: C 0,95; Si 0,3; Mn 0,7; S 0,04; P 0,04; Cr 0,08 с пределом прочности на разрыв $\sigma_B = 1500$ МПа.

Для стабилизации размеров образцы стали 30ХГ2С длиной 250 мм и образцы сталей 25Г2С и Ст5 были упрочнены волочением (стали 25Г2С и Ст5 были упрочнены на 3,5 и 5,5% относительного удлинения соответственно), подвергнуты электронагреву в муфельной печи при температуре 100...700°С путем повышения их температуры с шагом 50 и 100°С и выдерживания образцов при каждой последующей температуре в течение 30 минут.

Далее проводили механические испытания на разрыв. При каждой температуре было протестировано пятьдесят образцов. По результатам механических испытаний были построены зависимости изменения механических свойств арматурной стали 30ХГ2С после вторичного нагрева (рис. 2) при температуре

14

300 и 700°С. Из анализа графических зависимостей видно, что с повышением температуры повторного нагрева с 300 до 700°С наблюдается разупрочнение исследуемой стали.



Рис. 2. Распределение механических свойств в арматурной стали 30ХГ2С после повторного нагрева: а – 300°С; б – 700°С

Fig. 2. Distribution of mechanical properties in 30XG2C rebar steel after reheating: $a - 300^{\circ}C$; $6 - 700^{\circ}C$

Также для каждой из исследуемых сталей были построены зависимости изменения механических свойств от температуры нагрева (рис. 3). Из анализа данных, представленных на рисунке 3, видно, что сталь 30ХГ2С имеет максимальную прочность при температуре нагрева 200°С (рис. 3, а), сталь 25Г2С – после нагрева от 250°С (рис. 3, б), а сталь марки Ст5 – после нагрева в диапазоне после нагрева при 250...300°С (рис. 3, в). Для указанных температур нагрева наблюдали повышение предела текучести сталей Ст5 и 25Г2С (рис. 3, б–в). Для стали 30ХГ2С площадки текучести не обнаружено (рис. 3, а).







Наблюдаемый максимум на кривых предела прочности (ов) сталей Ст5 и 25Г2С можно объяснить деформацион-

ным старением: чем больше предварительная пластическая деформация стали при волочении, тем интенсивнее протекает старение. У всех исследуемых сталей прочность остается выше начальной после нагрева до 300...400°С. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому снижению прочности и увеличению пластичности в результате процессов коалесценции, релаксации и рекристаллизации.

Полученные результаты проверяли, подвергая исследуемые стали стыковой

электросварке в течение 1–1,5 минут. После этих испытаний прочность была несколько выше (30–40 МПа). Максимальная прочность выше при более высоких температурах (табл. 3). Значения, полученные в результате печного нагрева, находятся на нижней границе диапазона значений, полученных в результате длительного электронагрева.

Таблица 3. Влияние температуры электронагрева на механические свойства исследуемых сталей

	Механические	Температура							
Марка стали		электронагрева, °С							
	своиства	200	250	300	350	400			
Ст5, упрочненная вытяжкой	σ _B , MΠa	561	592	614	607	538			
на 5,5 %	σ _T , MΠa	486	514	532	510	472			
25Г2С, упрочненная вытяжкой	σв, МПа	702	716	723	710	680			
на 6,5 %	σ _Т , МПа	604	620	629	613	592			

Table 3. Influence of the electric heating temperature on the mechanical properties of the studied steels

Аналогичные испытания были проведены для высокопрочной проволоки. Для каждой температуры электронагрева было протестировано 30 образцов. Результаты механических испытаний представлены на рисунке 4. Установлено, что в случае печного нагрева максимальная прочность достигается при 200°С (происходит старение), выше этой температуры прочность уменьшается. При этом пластичность снижается и становится минимальной при 100 и 200°С. Начальная прочность соответствует нагреву до 350...400°С, дальнейшее повышение температуры нагрева снижает прочность. Электронагрев до температуры 300°С в течение 10...15 с приводит к максимальной прочности за

счет высокой скорости нагрева. Прочность снижается на 6–7% при температуре нагрева выше 450°С. Следует отметить, что выше 400°С метод нагрева не влияет на механические свойства проволоки.

Далее проводили исследования влияния электронагрева на механические свойства арматурных сталей Ст5 и 25Г2С. Стержневую арматуру закаливали в воде от 900°С, а затем отпускали при 350°С. Образцы длиной 250 мм нагревали электрическим током до 250...600°С с интервалом 50°С и выдерживали в течение 1–4 мин при каждой последующей температуре, в зависимости от температуры нагрева. Пять образцов нагревали при одной температуре.





Fig. 4. Changes in the strength (a) and ductility (6) of high-strength wire during heating: $\sigma_B^n, \sigma_S^n, \delta^n -$ furnace heating; $\sigma_B^e, \delta^e -$ electric heating

Анализ полученных результатов показал, что электронагрев до температуры 300°С практически не влияет на прочность. При более высокой температуре нагрева пределы прочности и текучести резко снижаются (рис. 5).



- **Рис. 5.** Изменение пределов прочности и текучести сталей 25Г2С (штриховая линия) и Ст5 (сплошная линия) от температуры нагрева
- Fig. 5. Change in the tensile strength and yield strength of 25G2S (dashed line) and St5 (solid line) steels from the heating temperature

Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н. и др.

После нагрева до температуры 400°С механические характеристики стали Ст5 ($\sigma_B = 790$ МПа и $\sigma_{0,2} = 690$ МПа) удовлетворяют требованиям инженеровстроителей. Прочность стали 25Г2С начинает меняться после нагрева до температур выше 300°С. Нагрев до 400°С и выше снижает механические характеристики.

Полученные результаты могут быть использованы при установлении закономерностей поведения различной природы слитковых, порошковых и композиционных материалов с высокой дисперсностью в фазовых и структурных составляющих в различных условиях и состояниях [4–20].

Выводы

1. Установлено, что оптимальная температура закалки арматурного стержня для всех испытанных сталей составляет 900±20 °C.

2. Показано, что проведение электроотпуска обеспечивает лучшие механические свойства, по сравнению с печным отпуском в диапазоне температур 250–400°С.

3. Выявлено, что стрежневая арматура марок 30ХГ2С, 25Г2С и Ст5, упрочненных волочением в процессе термообработки, а также высокопрочная стальная проволока могут быть подвергнуты электронагреву при 400°С без значительного влияния на прочность стали.

Список литературы

1. Высокопрочная арматурная сталь / А. А. Кугушин, И. Г. Узлов, В. В. Калмыков, С. А. Мадатян, И. В. Ивченко. М.: Металлургия, 1986. 272 с.

2. Узлов Г. И. Термическое упрочнение проката – эффективный путь экономии металла // Металловедение и термическая обработка металлов. 1985. № 8. С. 18–21.

3. Исследование влияния легирования на механические и коррозионные свойства арматурного проката / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, А. Н. Чуканов, С. Н. Кутепов, О. В. Пантюхин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2018. Вып. 7. С. 117–131.

4. Влияние режимов термической обработки на стойкость высокопрочной арматурной стали к водородному растрескиванию / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 4 (25). С. 6–20.

5. Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М.: Машгиз, 1960. 495 с.

6. Гвоздев А. Е. Экстремальные эффекты прочности и пластичности в металлических высоколегированных слитковых и порошковых системах: монография. 2-е изд., испр. и доп. Тула: Изд-во ТулГУ, 2019. 476 с.

7. Разработка прогрессивных технологий получения и обработки металлов, сплавов, порошковых и композиционных наноматериалов: монография / М. Х. Шоршоров,

А. Е. Гвоздев, В. И. Золотухин, А. Н. Сергеев, А. А. Калинин, А. Д. Бреки, Н. Н. Сергеев, О. В. Кузовлева, Н. Е. Стариков, Д. В. Малий. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 235 с.

8. Гвоздев А. Е., Журавлев Г. М., Колмаков А. Г. Формирование механических свойств углеродистых сталей в процессах вытяжки с утонением // Технология металлов. 2015. № 11. С. 17–29.

9. Влияние разнозернистости аустенита на кинетику перлитного превращения в мало- и среднеуглеродистых низколегированных сталях / А. Е. Гвоздев, А. Г. Колмаков, Д. А. Провоторов, И. В. Минаев, Н. Н. Сергеев, И.В. Тихонова // Материаловедение. 2014. № 7. С. 23–26.

10. Роль процесса зародышеобразования в развитии некоторых фазовых переходов второго рода / А. Е. Гвоздев, Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Г. Колма-ков // Материаловедение. 2015. № 1. С. 15–21.

11. On friction of metallic materials with consideration for superplasticity phenomenon / A. D. Breki, A. E. Gvozdev, A. G. Kolmakov, N. E. Starikov, D. A. Provotorov, N. N. Sergeyev, D. M. Khonelidze // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8, No. 1. P. 126–129.

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

13. Длительная прочность арматурной стали 22Х2Г2АЮ при испытаниях на коррозионное растрескивание в кипящем растворе нитратов / Н. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Н. Сергеев, А. Г. Колмаков, В. В. Извольский, А. Е. Гвоздев // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 8. С. 33–39.

14. О состоянии предпревращения металлов и сплавов: монография / О. В. Кузовлева, А. Е. Гвоздев, И. В. Тихонова, Н. Н. Сергеев, А. Д. Бреки, Н. Е. Стариков, А. Н. Сергеев, А. А. Калинин, Д. В. Малий, Ю. Е. Титова, С. Е. Александров, Н. А. Крылов. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 245 с.

15. Принятие решений по статистическим моделям в управлении качеством продукции / Г. М. Журавлев, А. Е. Гвоздев, С. В. Сапожников, С. Н. Кутепов, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 5(74). С. 78– 92.

16. Диффузия водорода в сварных соединениях конструкционных сталей / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 6(75). С. 85–95.

17. 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. 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. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1 (40), ч. 1. С. 182–189.

20. 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.

References

1. Kugushin A. A., Uzlov I. G., Kalmykov V. V., Madatyan S. A., Ivchenko I. V. Vysokoprochnaya armaturnaya stal' [High-strength reinforcing steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 272 p.

2. Uzlov G. I. Termicheskoe uprochnenie prokata – effektivnyi put' ekonomii metalla [Thermal hardening of rolled products – an effective way to save metal]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallology and heat treatment of metals*, 1985, no. 8, pp. 18–21.

3. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Gvozdev A. E., Chukanov A. N., Kutepov S. N., Pantyukhin O. V. Issledovanie vliyaniya legirovaniya na mekhanicheskie i korrozionnye svoistva armaturnogo prokata [Research of the influence of alloying on the mechanical and corrosion properties of rebar rolled products]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta*. *Tekhnicheskie nauki = Proceeding of the Tula State University*, 2018, is. 7, pp. 117–131.

4. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V. Vliyanie rezhimov termicheskoi obrabotki na stoikost' vysokoprochnoi armaturnoi stali k vodorodnomu rastreskivaniyu [The influence of heat treatment modes on the resistance of high-strength reinforcing steel to hydrogen cracking]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceeding of the Southwest State University. Series: Technique and technology. Series: Engineering and technology*, 2017, vol. 7, no. 4 (25), pp. 6–20. 5. Gulyaev A. P. Termicheskaya obrabotka stali [Heat treatment of steel]. Moscow, Mashgiz Publ., 1960. 495 p.

6. Gvozdev A. E. Ekstremal'nye effekty prochnosti i plastichnosti v metallicheskikh vysokolegirovannykh slitkovykh i poroshkovykh sistemakh [Extreme effects of strength and plasticity in high-alloy metal ingot and powder systems]. 2th ed., revised and expander. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2019. 476 p.

7. Shorshorov M. H., Gvozdev A. E., Zolotukhin V. I., Sergeev A. N., Kalinin A. A., Breki A. D., Sergeev N. N., Kuzovleva O. V., Starikov N. E., Maliy D. V. Razrabotka progressivnykh tekhnologii polucheniya i obrabotki metallov, splavov, poroshkovykh i kompozitsionnykh nanomaterialov [Development of progressive technologies for obtaining and processing metals, alloys, powder and composite nanomaterials]. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2016. 235 p.

8. Gvozdev A. E., Zhuravlev G. M., Kolmakov A. G. Formirovanie mekhanicheskikh svoistv uglerodistykh stalei v protsessakh vytyazhki s utoneniem [Formation of mechanical properties of carbon steels in the processes of drawing with thinning]. *Tekhnologiya metallov* = *Materials technology*, 2015, no. 11. pp. 17–29.

9. Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Provotorov D. A., Minaev I. V., Sergeev N. N., Tikhonova I. V. Vliyanie raznozernistosti austenita na kinetiku perlitnogo prevrashcheniya v malo- i sredneuglerodistykh nizkolegirovannykh stalyakh [The influence of austenite heterogeneity on the kinetics of perlite transformation in low - and medium-carbon low-alloy steels]. *Materialovedenie = Materials Science*, 2014, no. 7, pp. 23–26.

10. Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Minaev I. V., Tikhonova I. V., Kolmakov A. G. Rol' protsessa zarodysheobrazovaniya v razvitii nekotorykh fazovykh perekhodov vtorogo roda [The role of the process of embryo formation in the development of some phase transitions of the second kind]. *Materialovedenie* = *Materials Science*, 2015, no. 1, pp. 15–21.

11. Breki A. D., Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Starikov N. E., Provotorov D. A., Sergeyev N. N., Khonelidze D. M. On friction of metallic materials with consideration for superplasticity phenomenon. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 126– 129.

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

13. Sergeev N. N., Kutepov S. N., Sergeev A. N., Kolmakov A. G., Izvolskii V. V., Gvozdev A. E. Dlitel'naya prochnost' armaturnoi stali 22X2G2AYu pri ispytaniyakh na korrozionnoe rastreskivanie v kipyashchem rastvore nitratov [Long-term strength of reinforcement steel 22X2G2A when testing for corrosion cracking in a boiling solution of nitrates]. *Deformatsiya i razrushenie materialov = Deformation and destruction of materials*, 2019, no. 8, pp. 33–39.

14. Kuzovleva O. V., Gvozdev A. E., Tikhonova I. V., Sergeev N. N., Breki A. D., Starikov N. E., Sergeev A. N., Kalinin A. A., Mali D. V., Titova Yu. E., Aleksandrov S. E., Krylov N. A. O sostoyanii predprevrashcheniya metallov i splavov [Status predpravleniya of metals and alloys]. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2016. 245 p.

15. Zhuravlev G. M., Gvozdev A. E., Sapozhnikov S. V., Kutepov S. N., Ageev E. V. Prinyatie reshenii po statisticheskim modelyam v upravlenii kachestvom produktsii [Decision-making on statistical models in product quality management]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i Tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 21, no. 5 (74), pp. 78–92.

16. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V. Diffuziya vodoroda v svarnykh soedineniyakh konstruktsionnykh stalei [Diffusion of hydrogen in welded joints of structural steels]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta* = *Proceeding of the Southwest State University*, 2017, vol. 21, no. 6 (75), pp. 85–95.

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

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

19. Ageev E. V., Gadalov V. N., Ageeva E. V., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennye elektroerozionnym dispergirovaniem otkhodov tverdykh splavov – perspektivnyi material dlya vosstanovleniya detalei avtotraktornoi tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste - a promising material for 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.

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 dispersion of a hard alloy]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceeding of the Southwest State University*, 2011, no. 5 (38), pt. 1, pp. 138a–144. Металлургия и материаловедение / Metallurgy and Materials Science

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.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

Гвоздев Александр Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9292-1813 Nikolay N. Sergeev, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: technology@tspu.tula.ru

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

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

Alexander Y. Gvozdev, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher, Tolstoy Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9292-1813 Чуканов Александр Николаевич, доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры технологии и сервиса, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Агеева Екатерина Владимировна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageeva-ev@yandex.ru ORCID: 0000-0001-8457-6565 Alexander N. Chukanov, Dr. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher of the Department of Technologies and Services, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

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

УДК 621.762

Оптимизация процесса получения электроэрозионной шихты бронзы БрС30 для производства спеченных бронзовых сплавов на её основе

Е. В. Агеев¹ ⊠, А. С. Переверзев¹

¹ Юго-Западный государственный университет

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

⊠ e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Резюме

Цель. Оптимизация процесса получения электроэрозионной шихты бронзы БрС30 для производства спеченных бронзовых сплавов на её основе.

Методы. Для получения экспериментальных порошковых материалов (шихты) использовались: оборудование для переработки металлоотходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы, отходы сплава свинцовистой бронзы марки БрС30 в виде стружки (ГОСТ 493-79), рабочие жидкости – углеродсодержащая (керосин осветительный, ГОСТ 11128-65) и кислородсодержащая (вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72).

Исследование размеров полученных дисперсных материалов проводили на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoTec.

Оптимизацию процесса диспергирования отходов проводили по среднему размеру дисперсных частиц методом полного факторного эксперимента типа 2³.

Результаты. В ходе проведения расчетов были рассчитаны оптимумы (максимальные значения выходного параметра \hat{y}), составившие: для воды – 44,19 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 200 Гц; для керосина – 53,88 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 200 Гц.

Заключение. Исходя из представленных результатов исследований и расчетов, можно сделать вывод о том, что средний размер частиц, полученных в керосине осветительном, в 1,2 раза превышает средний размер частиц, полученных в воде дистиллированной, и составляет 44,19 мкм и 53,88 мкм соответственно, что связано с большими потерями энергии электрического разряда на пробой рабочей жидкости веиду разности диэлектрической проницаемости воды и керосина.

Ключевые слова: свинцовистая бронза; электроэрозионное диспергирование; полный факторный эксперимент; шихта; оптимизация.

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.

© Агеев Е. В., Переверзев А. С., 2021

Для цитирования: Агеев Е. В., Переверзев А. С. Оптимизация процесса получения электроэрозионной шихты бронзы БрС30 для производства спеченных бронзовых сплавов на её основе // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 26–41.

Поступила в редакцию 13.04.2021

Подписана в печать 12.05.2021

Опубликована 16.06.2021

Optimization of the Process of Obtaining an Electroerosive Charge of Bronze BRS30 for the Production of Sintered Bronze Alloys Based on it

Evgeny V. Ageev¹ 🖂, Anton S. Pereverzev¹

¹ Southwest State University50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

⊠ e-mail: ageev-ev@yandex.ru

Abstract

Purpose. Optimization of the process of obtaining an electroerosive charge of BrS30 bronze for the production of sintered bronze alloys based on it.

Methods. To obtain experimental powder materials (charge), an installation was used to obtain nanodispersed powders from conductive materials, waste of lead bronze alloy BrS30 in the form of shavings (GOST 493-79), working liquids carbon- (lighting kerosene, GOST 11128 -65) and oxygen-containing (distilled water GOST 6709-72). Dimensional analysis of electroerosive materials obtained from BrS30 lead bronze wastes was carried out on an Analysette 22 NanoTec laser particle size analyzer. The determination of the optimal operating parameters of the EED unit was carried out by setting up a full factorial experiment (FFE) on the average particle size of the resulting electroerosive materials.

Results. In the course of the calculations, the limiting values of the optimization parameter (average size of electroerosive particles) were determined, which amounted to: for water – 44.19 microns with a capacity of 65.5 microfarad discharge capacitors, a voltage on the electrodes of 200 V, a pulse repetition rate of 200 Hz; for kerosene – 53.88 microns with a capacity of the discharge capacitors of 65.5 microfarads, a voltage on the electrodes of 200 V, a pulse repetition rate of 200 Hz.

Conclusion. Based on the presented research results and calculations. it can be concluded that the average particle size obtained in lighting kerosene is 1.2 times higher than the average particle size obtained in distilled water, and is 44.19 μ m and 53.88 μ m, respectively, which is associated with large energy losses electric discharge on the breakdown of the working fluid due to the difference in the dielectric constant of water and kerosene.

Keywords: ad bronze; electroerosive dispersion; full factorial experiment; charge; optimization.

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

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 19-38-90039.

For citation: Ageev E. V., Pereverzev A. S Optimization of the Process of Obtaining an Electroerosive Charge of Bronze BRS30 for the Production of Sintered Bronze Alloys Based on it. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Procee-dings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 26–41. (In Russ.)

Received 13.04.2021

Accepted 12.05.2021

Published 16.06.2021

Введение

В настоящее время свинцовистые бронзы нашли широкое распространение в машиностроении для изготовления высоконагруженных ответственных подшипников. Данный сплав обладает высокой коррозионной износостойкостью, высоким сопротивлением заеданию, хорошими антифрикционными свойствами [1–3].

Существующие технологии производства сплавов свинцовистой бронзы и готовых изделий из них отличаются многооперационностью, высокими затратами энергии, что повышает их конечную стоимость. При этом физикомеханические свойства свинцовистой бронзы невысоки, что сужает область её практического применения.

В связи с этим актуальным является создание новых сплавов с заданным комплексом свойств за счет применения прогрессивных технологических процессов, например, изготовление сплавов из шихты, полученной методом электроэрозионного диспергирования, который является наиболее перспективным методом для получения мелкодисперсных металлических частиц.

Результаты экспериментальных исследований [4–18] показали влияние режимов диспергирования на количество получаемых частиц и их массу, которая, в свою очередь, находится в зависимости со средним размером частиц. Так как для шихты одним из основных технологических свойств является оптимальная дисперсность, то необходимо провести оптимизацию режимов получения электроэрозионных частиц.

Целью настоящей работы являлась оптимизация процесса получения электроэрозионной шихты бронзы БрС30 для производства спеченных бронзовых сплавов на её основе.

Материалы и методы

Для получения электроэрозионных материалов свинцовистой бронзы БрС30 согласно блок-схеме (рис. 1) использовались: оборудование для переработки металлотходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы [19], представленное на рисунке 2, отходы сплава свинцовистой бронзы марки БрС30 в виде стружки (ГОСТ 493-79) (рис. 3), рабочие жидкости – углеродсодержащая (керосин осветительный, ГОСТ 11128-65) и кислородсодержащая (вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72).

Исследование размеров полученных дисперсных материалов проводили на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoTec (рис. 4).

Оптимизацию процесса диспергирования отходов проводили по среднему размеру дисперсных частиц методом полного факторного эксперимента типа 2³ согласно этапам, представленным на блок-схемах (рис. 5 и 6).



- **Рис. 1.** Блок-схема получения электроэрозионных частиц из отходов свинцовистой бронзы марки БрС30
- Fig. 1. Block diagram of production of electroerosive particles of lead bronze grade BrS30



- **Рис. 2.** Внешний вид оборудования для переработки металлотходов в пригодные для промышленного применения металлические частицы [19]
- Fig. 2. Appearance of the plant for the production of nanodisperse powders from conductive materials (patent RU 2449859 C2) [19]

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 26–41



Рис. 3. Отходы свинцовистой бронзы марки БрС30 в виде стружки **Fig. 3.** Waste lead bronze grade BrS30 in the form of shavings



Рис. 4. Лазерный анализатор размеров частиц «Analysette 22 NanoTec»

Fig. 4. Laser particle size analyzer «Analysette 22 NanoTec»

Для оценки влияния указанных факторов и математического описания процесса использована модель первого порядка вида $\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3$ где X₁, X₂, X₃ – факторы,

Уровень варьируемых	Обозначение	X_1	X ₂	X ₃
факторов	кодовое			
Основной уровень	0			
Интервал варьирования	Δx_i			
Верхний уровень	+1			
Нижний уровень	-1			

Каждый опыт проводится трижды (y_1, y_2, y_3) . Используя уравнения $X_1 = \frac{U-O}{\Delta x_{i(U)}}$; $X_2 = \frac{\nu-O}{\Delta x_{i(v)}}$; $X_3 = \frac{C-O}{\Delta x_{i(C)}}$, перекодируем значения факторов и составим матрицу планирования эксперимента.

П

							<u>.</u>							_
N⁰	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X_1X_2	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y ₁	y ₂	y ₃	$\overline{y_{\iota}}$	$S^2_{\mathrm{BOCTI}p_i}$	
опыта														
1	+	-	-	1. - 11	+	+	+							
2	+	+	-	1. 1.	-	-	+	+						
3	+	-	+	8 - 8	-	+	-	+						
4	+	+	+	13 — 03	+	-	-	-						
5	+			+	+) 	-	+						
6	÷	+	-	+	-	+	-	-						
7	+	-	+	+	-	-	+	-						
8	+	+	+	+	+	+	+	+						

Рис. 5. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента (1 этап)

Fig. 5. Flowchart for setting up a complete factorial experiment (Stage 1)

1. $\overline{y_i} = \frac{y_1 + y_2 + y_3}{3}$ 2. Определяем дисперсию параллельных опытов:

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

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

4. Осуществляем проверку дисперсий с использованием критерия Кохрена:

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

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

5. Вычисляем дисперсию воспроизводимости для всех экспериментов

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

6. Вычисляем ошибку всего эксперимента

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

7. Рассчитываем коэффициенты уравнения

 $b_{i} = \frac{1}{N} \sum_{1}^{N} X_{in} \overline{y}_{i}, \quad b_{0} = \frac{1}{N} \sum_{1}^{N} \overline{y}_{i}, \quad b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{1}^{N} X_{in} X_{jn} \overline{y}_{i}$ 8. Составление уравнения регрессии $\hat{y} = b_{0} + b_{1} X_{1} + b_{2} X_{2} + b_{3} X_{3} + b_{12} X_{1} X_{2} + b_{13} X_{1} X_{3} + b_{23} X_{2} X_{3} + b_{123} X_{1} X_{2} X_{3}$

9. Проверяем статистическую значимость коэффициентов.

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

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

$$\Delta b_i = t_{ma \delta n} S(b_i)$$

Табличное значение $t_{maбn}$ выбираем для числа степеней свободы f = N(m-1)Сравниваем $\Delta b_i \, u \, b_i$. Если $\Delta b_i > b_i$, то коэффициент не значимый – исключаем из уравнения регрессии. Если $\Delta b_i < b_i$, то коэффициент значимый – оставляем в уравнении регрессии.

10. Проверяем уравнение на адекватность Находят значения *F*- критерия Фишера (дисперсное отношение):

$$F_{pacy} = \frac{S_{a\partial}^2}{S_{eocn}^2} = \frac{S_{a\partial}^2}{S^2(y)}$$

Для того чтобы воспользоваться таблицей *F*-критерия, необходимо определить число степеней свободы f_{ag} и f_{BOCR} : $f_{ag} = N - 1$, $f_{BOCR} = N(m - 1)$.

Исходя из найденных значений *fad*, *feocn* находим по таблице *Fmaбл*. Если *Fpacu < Fmaбл*, то уравнение считают адекватным.

Рис. 6. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента (2 этап)

Fig. 6. Flowchart for setting up a complete factorial experiment

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 26–41 Целью оптимизации является определение комбинации уровней факторов, при которой возможно достижение максимальных (минимальных) значений параметров оптимизации. Для этого используют метод крутого восхождения Бокса и Уилсона [20]. Блок-схема методики расчета крутого восхождения представлена на рисунке 7.



Fig. 7. Block diagram for calculating steep ascent

Результаты и их обсуждение

Основными регулируемыми параметрами работы установки являются: напряжение на электродах, емкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов. Варьирование этих параметров позволяет менять размер и количество получаемых дисперсных ча-

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования

стиц, поэтому они были выбраны в качестве факторов, оказывающих максимальное влияние на значения параметров оптимизации.

Значения выбранных уровней варьируемых факторов даны в таблице 1.

Матрица планирования эксперимента и результаты испытаний представлены в таблице 2.

Уровень варьируемых	Обозначение	<i>U</i> , B	ν, Гц	С, мкФ
факторов	кодовое	<i>X</i> ₁	<i>X</i> ₂	X3
Основной уровень	0	150	150	45,5
Интервал варьирования	Δx_i	50	50	20
Верхний уровень	+1	200	200	65,5
Нижний уровень	-1	100	100	25,5

Table 1. Variation levels and intervals

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

Номер	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	<i>y</i> 1	<i>Y</i> 2	<i>y</i> 3	$\overline{y_1}$	S^2_{BOCID}
опыта										[-		Doenpt
1	+	_	_	_	+	+	+	_	4,1	4,6	4,4	4,36	0,06
									9,4	9,1	8,9	9,1	0,06
2	+	+	_	_	-	-	+	+	30,1	30,7	29,8	30,2	0,21
									36,6	34,5	35,1	35,4	1,17
3	+		+	-	_	+	_	+	9,2	9,8	10,1	9,1	0,77
									15,4	16,1	15,1	15,5	0,02
4	+	+	+	_	+	_	_	_	37,4	37,6	38,3	37,7	0,23
									47,4	48,4	49,3	48,4	0,91
5	+		—	+	+	—	_	+	16,5	16,9	16,1	16,5	0,16
									21,5	21,6	23,2	22,1	0,91
6	+	+	_	+	_	+	_	_	40,2	40,3	40,4	40,3	0,01
									42,2	40,1	42,1	41,5	1,41
7	+		+	+	_	_	+	_	24,2	23,1	23,8	23,7	0,31
									28,2	27,1	26,9	27,4	0,49
8	+	+	+	+	+	+	+	+	43,7	43,9	44,1	43,9	0,08
									53,5	53,1	54,4	53,7	0,45

Table 2. Experiment planning matrix

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 26–41

Из представленных данных можно заметить значительные различия в величинах дисперсий опытов 3 и 7.

В связи с этим была проведена проверка дисперсий с использованием критерия Кохрена $G_{\rm pacy} < G_{\rm табл}$.

Табличное значение критерия Кохрена $G_{\text{табл}}$ (при N = 8, f = m - 1 = 3 - 1 = 2) равно 0,5157. Так как выполняется условие $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ (0,49 < 0,5157, 0,19 < < 0,5157 и (0,22 < 0,5157, 0,26 < 0,5157), то приняли гипотезу об однородности дисперсий.

Рассчитав все коэффициенты, уравнения регрессии принимают вид (вода и керосин соответственно):

$$\begin{split} \hat{y} = & 25,72 + 12,3X_1 + 2,88X_2 + \\ & +5,38X_3 - 0,1X_1X_2 - 1,3X_1X_3 - \\ & -0,18X_2X_3 - 0,79X_1X_2X_3; \\ \hat{y} = & 31,64 + 13,11X_1 + 4,61X_2 + \\ & +4,53X_3 + 1,68X_1X_2 - 1,69X_1X_3 - \\ & -0,24X_2X_3 - 0,04X_1X_2X_3. \end{split}$$

Все коэффициенты уравнения, моделирующего полный факторный эксперимент в дистиллированной воде, кроме b_{12} и b_{23} , оказались статистически значимыми. Все коэффициенты уравнения, моделирующего полный факторный эксперимент в керосине осветительном, кроме b_{23} и b_{12} , оказались статистически значимыми. Исключив незначимые коэффициенты, уравнения регрессии принимают вид (вода и керосин соответственно):
$$\begin{split} \hat{y} = & 25,72 + 12,3X_1 + 2,88X_2 + \\ & +5,38X_3 - 1,3X_1X_3 - 0,79X_1X_2X_3; \\ \hat{y} = & 31,64 + 13,11X_1 + 4,61X_2 + \\ & +4,53X_3 + 1,68X_1X_2 - 1,69X_1X_3. \end{split}$$

Проверка адекватности уравнения осуществлялась с использованием критерия Фишера.

Для того чтобы воспользоваться таблицей *F*-критерия, необходимо определить число степеней свободы: $f_{ad} = N - 1 = 8 - 7 = 1; f_{восп} = N(m - 1) =$ = 8(3 - 1) = 16. Исходя из найденных значений f_{ad} и $f_{восп}$, находим по таблице $F_{табл} = 4,49$. Если $F_{расч} < F_{табл}$, то уравнение считают адекватным. В рассматриваемом примере 1,75 < 4,49; 0,63 < 4,49, значит, уравнение адекватно.

Полученное уравнение было использовано для расчета крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение начинали из нулевой точки (основные уровни): $X_1 = 150$ B; $X_2 = = 150$ Гц; $X_3 = 45,5$ мкФ.

В ходе проведения расчетов, представленных в таблицах 3 и 4, были рассчитаны оптимумы (максимальные значения выходного параметра \hat{y}), составившие:

 – для воды 44,19 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 200 Гц;

 – для керосина 53,88 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 200 Гц. Таблица 3. Расчет крутого восхождения (вода дистиллированная)

Наименование	$X_1(U, \mathbf{B})$	X ₂ (f, Гц)	<i>X</i> ₃ (<i>C</i> , мкФ)	Y
Основной уровень	125	150	45,5	_
Коэффициент <i>b</i> _i	12,3	2,88	5,38	—
Интервал варьирования ξ _i	50	50	20	—
$b_i \cdot \xi_i$	615	144	107,6	—
Шаг Δ_i	30,75	7,2	5,38	_
Округленный шаг	31	7	5	—
Реализованный опыт 1	181	157	50,5	34,88
Реализованный опыт 2	200	164	55,5	40,75
Реализованный опыт 3	200	173	60,5	42,13
Реализованный опыт 4	200	180	65,5	43,35
Реализованный опыт 5	200	187	65,5	43,65
Реализованный опыт 6	200	194	65,5	43,93
Реализованный опыт 7 (max)	200	200	65,5	44,19

Table 3. Calculation of steep ascent (distilled water)

Таблица 4. Расчет крутого восхождения (керосин осветительный)

Table 4. Calculation of steep ascent (lighting kerosene)

Наименование	$X_1(U, \mathbf{B})$	Х ₂ (f, Гц)	<i>X</i> ₃ (<i>C</i> , мкФ)	Y
Основной уровень	125	150	45,5	_
Коэффициент <i>b</i> _i	13,11	4,61	4,53	—
Интервал варьирования ξ_i	50	50	20	—
$b_i \cdot \xi_i$	655,5	230,5	90,6	_
Шаг Δ_i	32,8	11,5	4,53	_
Округленный шаг	33	12	5	_
Реализованный опыт 1	183	162	50,5	42,53
Реализованный опыт 2	200	174	55,5	49,22
Реализованный опыт 3	200	186	60,5	51,43
Реализованный опыт 4	200	198	65,5	53,70
Реализованный опыт 5(max)	200	200	65,5	53,88

Известия Юго-Западногогосударственного университета. Серия: Техникаитехнологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 26–41

36
Выводы

Проведенные исследования позволили определить оптимальные режимы получения электроэрозионных частиц свинцовистой бронзы в двух рабочих средах: воде дистиллированной и керосине осветительном.

Исходя из представленных результатов исследований и расчетов, можно сделать вывод о том, что средний размер электроэрозионных частиц бронзы БрС30, полученных в углеродсодержащей среде (керосине), в 1,2 раза превосходит средний размер электроэрозионных частиц бронзы БрС30, полученных в кислородсодержащей среде (воде). Это объясняется разницей в диэлектрической проницаемости сред, оказывающих влияние на потери электроэнергии при пробое рабочих жидкостей.

Список литературы

1. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Инновационное машиностроение, 2016. 359 с.

2. Петриченко В. К. Антифрикционные материалы и подшипники скольжения: справочник. М.: Машгиз, 1954. 383 с.

3. Шестопалова Л. П. Конструкционные и защитно-отделочные материалы транспортных средств. М.: МАДИ, 2019. 216 с.

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

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

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

7. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов – перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1 (40), ч. 1. С. 182–189.

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

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

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

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

12. ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия. Введ. 1974–01–01. М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.

13. ГОСТ 18499-73. Керосин для технических целей. Технические условия. Введ. 1973–03–23. М.: Изд-во стандартов, 1984. 5 с.

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

15. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // Russian Engineering Research. 2014. Vol. 34. No. 11. P. 694–696.

16. Хорьякова Н. М., Малюхов В. С. Морфология и элементный состав медного порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования // Современные материалы, техника и технология: материалы 3-й Международной научно-практической конференции: в 3-х т. / Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2013. Т. 1. С. 388–390.

17. Хорьякова Н. М., Малюхов В. С. Применение медных порошков и зависимость их свойств от размеров частиц // Перспективное развитие науки, техники и технологии: сборник докладов III Международной научно-практической конференции: в 3 т. / Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2013. Т. 3. С. 258–362.

18. Хорьякова Н. М., Малюхов В. С. Исследование формы частиц электроэрозионных медных порошков методом растровой электронной микроскопии // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014». М.: МАКС Пресс, 2014. С. 119.

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

20. Спиридонов А. А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. М.: Машиностроение, 1981. 184 с.

References

1. Osintsev O. E., Fedorov V. N. Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki [Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands]. Ed. 2th, rev. and add. Moscow, Innovatsionnoe mashinostroenie Publ., 2016. 359 p.

2. Petrichenko V. K. Antifriktsionnye materialy i podshipniki skol'zheniya [Antifriction materials and sliding bearings]. Moscow, Mashgiz Publ., 1954. 383 p.

3. Shestopalova, L. P. Konstruktsionnye i zashchitno-otdelochnye materialy transportnykh sredstv [Construction and protective finishing materials for vehicles]. Moscow, MADI Publ., 2019. 216 p.

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

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

6. Ageev E. V., Latypova G. R., Davydov A. A., Ageeva E. V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza tverdosplavnykh elektro-erozionnykh poroshkov [X-ray spectral microanalysis of hard-alloy electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 099–102.

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

8. Shidlovsky A. K., Shcherba A. A., Muratov V. B., Karvovskii V. B. Povyshenie kachestvennykh pokazatelei i elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov s uchetom vzaimnogo vliyaniya kharakteristik istochnika pitaniya i tekhnologicheskogo apparata [Improvement of quality indicators and electroerosive dispersion of metals taking into account the mutual influence of the characteristics of the power source and the technological apparatus]. Sovershenstvovanie elektrooborudovaniya i sredstv avtomatizatsii tekhnologicheskikh

protsessov promyshlennykh predpriyatii [Improvement of electrical equipment and automation of technological processes of industrial enterprises]. Komsomolsk-on-Amur, KnAPI Publ., 1986, pp. 98–99.

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

10. Milyakh A. N., Muratov V. A., Shcherba A. A. Osobennosti upravleniya rezhimami istochnikov pitaniya ustanovok elektroerozionnogo dispergirovaniya metallov [Peculiarities of control over the modes of power sources of installations for electroerosive dispersion of metals]. *Problemy preobrazovatel'noi tekhniki = Problems of converting technology*, 1983, pt. 5, pp. 201–204.

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

12. GOST 6709–72. Voda distillirovannaya. Tekhnicheskie usloviya [State Standard 6709–72. Distilled water. Technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 11 p.

13. GOST 18499-73. Kerosin dlya tekhnicheskikh tselei. Tekhnicheskie usloviy [State Standard 18499–73. Kerosene for technical purposes. Technical conditions]. Moscow, Publ. of Standards, 1974. 5 p.

14. Artamonov B. A., Kruglov A. I., Stebaev L. I. Generatory impul'sov dlya elektroerozionnoi obrabotki [Pulse generators for electrical discharge machining]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976. 124 p.

15. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste [Morphology of Copper Powder Produced by Electrospark Dispersion from Waste]. *Rossiiskie inzhenernye issledovanya = Russian Engineering Research*, 2014, vol. 34, no. 11, pp. 694–696.

16. Khoryakova N. M., Malyukhov V. S. [Morphology and elemental composition of copper powder obtained by the method of electroerosive dispersion]. *Sovremennyi materialy, tekhnika i tekhnologiya. Materialy 3-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Modern materials, equipment and technology. Materials of the 3rd International scientific and practical conference]. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2013, vol. 1, pp. 388–390.

17. Khoryakova N. M., Malyukhov V. S. [The use of copper powders and the dependence of their properties on the size of particles]. *Perspektivnoe razvitie nauki, tekhniki i tekhnologii. Sbornik dokladov III Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Perspective deve-

lopment of science, engineering and technology: collection of articles. reports of the III International scientific and practical conference]. Kursk, Southwest St. Univ. Publ., 2013, vol. 3, pp. 258–362.

18. Khoryakova N. M., Malyukhov V. S. [Investigation of the shape of particles of electroerosive copper powders by the method of scanning electron]. *Materialy Mezhdunarodnogo molodezhnogo nauchnogo foruma «LOMONOSOV-2014»* [Materials of the International Youth Scientific Forum "LOMONOSOV-2014"]. Moscow, MAKS Press, 2014. P. 119.

19. Ageev E. V. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Installation for obtaining nanodispersed powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2010.

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

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

Переверзев Антон Сергеевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: chaser-93@yandex.ru **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

Pereverzev Anton Sergeevich, Post-Graduate Student of the Department of Technology Materials and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: chaser-93@yandex.ru Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762

Разработка и исследование технологии восстановления и упрочнения изношенных деталей машин композиционными гальваническими покрытиями с применением в качестве упрочняющей фазы вольфрамсодержащих электроэрозионных порошков микро- и нанофракций

Е. В. Агеев¹ ⊠, В. И. Серебровский²

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

² Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова ул. Карла Маркса 70, г. Курск 305021, Российская Федерация

⊠ e-mail: ageev-ev@mail.ru

Резюме

Цель. Разработать и исследовать новую технологию восстановления и упрочнения изношенных деталей машин композиционными гальваническими покрытиями с применением в качестве упрочняющей фазы вольфрамсодержащих электроэрозионных порошков микро- и нанофракций.

Методы. При проведении экспериментальных исследований использовался образец – металлический круе толщиной 5 мм и диаметром 50 мм. Площадь стороны, которая была подвержена нанесению покрытия, составила 0,1963 дм². Состав электролита, применявшегося в ходе проведения эксперимента, следующий: сернокислое железо 450 г/л; хлористый натрий 250 г/л; температура 100°С; плотность тока 20 А/дм²; выход по току 90–98%.

В качестве анодов применяли пластины из трансформаторной стали. Пластины имеют удобный для использования форм фактор, общедоступны и имеют химический состав, наиболее близкий к чистому железу. Твердосплавные порошки микро- и нанофракций получали на установке электродиспергирования из отходов сплава T30K4 в воде.

Результаты. В ходе проведения исследований наносили покрытие стандартного типа (с использованием стандартного состава), а затем — с добавлением экспериментального электроэрозионного порошкового материала, полученного из отходов твердого сплава марки T30K4, в количестве 5 г/л раствора.

В результате проведенных исследований, направленных на совершенствование технологии восстановления автотракторных деталей методом железнения путём введения в электролит упрочняющей добавки на основе электроэрозионных материалов, были исследованы структура и свойства полученных композиционных гальванических покрытий. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, дают возможность получения композиционных гальванических покрытий на основе сернокислых электролитов с добавкой экспериментального электроэрозионного порошкового материала, полученного методом ЭЭД из сплава Т30К4.

© Агеев Е. В., Серебровский В. И., 2021

Агеев Е. В., Серебровский В. И.

Заключение. Изучение композиционных гальванических покрытий является важной и актуальной темой. Данный вид покрытий обладает достаточно большим количеством преимуществ перед так называемыми классическими однокомпонентными покрытиями. Введение специальных добавок в электролит даёт возможность повышать как прочность покрытий, их высокотемпературную устойчивость, так и увеличивать их стойкость к длительной работе в условиях масляного голодания, а некоторые виды композиционных гальванических покрытий также обладают способностью придавать поверхности грязеотталкивающие свойства.

Ключевые слова: детали машин; изнашивание; восстановление; упрочнение; электроэрозионные порошки; гальванические покрытия.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (НШ-2564.2020.8).

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

Для цитирования: Агеев Е. В., Серебровский В. И. Разработка и исследование технологии восстановления и упрочнения изношенных деталей машин композиционными гальваническими покрытиями с применением в качестве упрочняющей фазы вольфрамсодержащих электроэрозионных порошков микро- и нанофракций // Известия Юго-Западногого сударственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 42– 66.

Поступила в редакцию 29.03.2021

Подписана в печать 15.04.2021

Опубликована 16.06.2021

Development and Research of Technology for Restoration and Strengthening of Worn Machine Parts by Composite Electroplating Coatings Using Micro - and Nanofractions Containing Tungsten-Containing Electroerosive Powders as the Strengthening Phase

Evgeny V. Ageev² ⊠, Vladimir I. Serebrovsky²

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

² Kursk State Agricultural Academy named after I. I. Ivanov 70 Karl Marx str., Kursk 305021, Russian Federation

🖂 e-mail: ageev-ev@mail.ru

Abstract

The purpose. To develop and research a new technology for restoring and strengthening worn machine parts with composite electroplating coatings using micro - and nanofractionated tungsten-containing electroerosive powders as the strengthening phase.

Methods. When setting up the experiments, a sample was used – a metal circle with a thickness of 5 mm and a diameter of 50 mm. The area of the side on which the coating was applied is 0.1963. The composition of the electrolyte used in the experiments: iron sulfate 450 g / l; sodium chloride 250 g/l; temperature 100°C; current density 20 A/; current output 90-98%.

Transformer steel plates were used as anodes. The plates have an easy-to-use shape, are accessible, and have a chemical composition close to pure iron. Hard-alloy powders of micro-and nanofractions were obtained on an electrodispersion unit (Patent for invention of the Russian Federation No. 2449859) from the waste of the T30K4 alloy in water.

Металлургия и материаловедение / Metallurgy and Materials Science

Results. When setting up the experiments, a coating was applied using a standard composition, and then a coating with the addition of an electroerosive powder obtained from a T30K4 hard alloy in an amount of 5 g/l of the solution. The structure and properties of the resulting composite electroplating coatings were investigated as a result of the

research aimed at improving the technology of restoring automotive parts by the method of ironizing by introducing a strengthening additive based on electroerosive materials into the electrolyte. The results obtained in the course of the work make it possible to obtain composite electroplating coatings based on sulfuric acid electrolytes with the addition of a powder material obtained by the EED method from the T30K4 alloy.

Conclusion. The study of composite electroplating is an important and relevant topic. This type of coating has many advantages over the classic, single-component coatings. The introduction of special additives in the electrolyte makes it possible to increase the strength of coatings, their resistance to high temperatures, increases their resistance to long-term operation in conditions of oil starvation, some types of composite electroplating coatings can also give the surface dirt-repellent properties.

Keywords: machine parts; wear; restoration; hardening; electroerosive powders; electroplating.

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

Funding: The work was supported by a grant from the President of the Russian Federation (NSH-2564.2020.8).

For citation: Ageev E. V., Serebrovsky V. I. Development and Research of Technology for Restoration and Strengthening of Worn Machine Parts by Composite Electroplating Coatings Using Micro - and Nanofractions Containing Tungsten-Containing Electroerosive Powders as the Strengthening Phase. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 42–66. (In Russ.)

Received 29.03.2021

Accepted 15.04.2021

Published 16.06.2021

Введение

Основная задача современного ремонтного предприятия – снижение себестоимости ремонтных работ одновременно с сохранением высокого послеремонтного ресурса.

В соответствии со статистическими данными ремонтного фонда в среднем около 20% всех деталей, поступающих в ремонт, можно отнести к полностью непригодным для дальнейшего применения. От 25 до 40% деталей, поступающих в ремонтный фонд, на практике находятся в полностью исправном состоянии, а 40–55% деталей возможно восстановить тем или иным способом.

Восстановление деталей является перспективным направлением в связи с

его высоким показателем ресурсосбережения [1-3]. По сравнению с изготовлением новых деталей затраты материалов могут быть сокращены до 70%. Несмотря на столь высокие экономические показатели процесс восстановления является очень трудоёмким, и в связи с этим его организация даже на крупном автомобильном предприятии очень сложна. Современные реалии также показывают, что зачастую гораздо проще купить новую деталь, чем восстанавливать изношенную. Однако восстановление деталей сохраняет свою актуальность, например, при ремонте техники специального назначения или редкой

44

техники, детали для которой либо очень дороги, либо уже сняты с производства.

Наибольшее число отказов деталей напрямую связано с износом рабочих поверхностей – до 50%. Нанесение металла с последующей механической об-

работкой на несущие поверхности приведет к возможности многократного использования детали.

В зависимости от типа устраняемых дефектов выделяют следующие группы деталей, представленные на рисунке 1.



Рис 1. Группы деталей в зависимости от типа устраняемых дефектов

Fig. 1. Groups of parts depending on the type of defects to be eliminated

Работы, направленные на восстановление деталей, могут быть выполнены различными способами, как собственными силами предприятия, так и сторонними организациями, специализирующимися на ремонте. Существует множество способов восстановления деталей, в основе которых лежат различные физические процессы. Одним из перспективных способов восстановления деталей является гальванический способ [4]. Среди гальванических способов восстановления наиболее интересным является железнение [5– 11] (рис. 2).



гис. 2. Преимущества процесса железнени

Fig. 2. Advantages of the ironizing process

Важным этапом при разработке композиционных гальванических покрытий является повышение качества полученного покрытия, и прежде всего износостойкости, за счет введения в качестве упрочняющей фазы твердосплавных частиц микро- и нанофракций. Одним из перспективных и промышленно не применяемых способов получения подобных частиц из твердосплавных отходов является электроэрозионный [12– 20].

Целью настоящей работы является совершенствование технологии восстановления автотракторных деталей методом железнения путём введения в электролит упрочняющей добавки на основе электроэрозионных материалов.

Материалы и методы

Образец – металлический круг толщиной 5 мм и диаметром 50 мм. Площадь стороны, на которую наносилось покрытие, 0,1963 дм².

Состав применяемого в экспериментах электролита приведён в таблице 1.

Анодами в данном исследовании выступали пластины из трансформаторной стали, с характеристиками которых можно ознакомиться на рисунке 3.

Таблица 1. Состав применяемого в эксперименте электролита

Table 1. Composition of the electrolyte	used in the experiment
---	------------------------

Сернокислое	Хлористый	Температура,	Плотность	Выход по току,
железо	натрий	°С	тока, А/дм ²	%
450 г/л	250 г/л	100	20	90–98



Рис. 3. Характеристики анодов из трансформаторной стали

Fig. 3. Characteristics of transformer steel anodes

Твердосплавные порошки микро- и нанофракций получали на установке электродиспергирования [20] из отходов сплава Т30К4 в воде. Было нанесено два типа гальванических покрытий: с использованием стандартного состава электролита и композиционного электролита с добавлением экспериментального электроэрозионного порошкового материала Т30К4 (5 г/л). Последовательность нанесения гальванического покрытия следующая:

1. Очистка деталей от грязи и масла. Наиболее простой и дешёвый способ – использование 10%-ного раствора каустической соды. Данный раствор позволяет качественно удалить масляную плёнку с поверхности деталей. В современных реалиях производства для достижения качественной подготовки деталей к нанесению гальванического покрытия при очистке деталей можно использовать специальные мойки закрытого типа и разного рода ПАВ.

2. Механическая обработка деталей. Механической обработкой с деталей убирают следы износа, а также придают деталям правильную геометрическую форму. Следует избегать неровностей, выступов и острых углов на деталях, такие места послужат центрами образования дендритов – наростов, которые будут тем больше, чем больше наносимый слой. Покрытие в таких местах будет обладать низкой прочностью и плохой адгезией.

3. Удаление масляной плёнки. На данном этапе для удаления загрязнений

можно использовать органические растворители. После этого не рекомендуется трогать поверхность деталей голыми руками, даже незначительные жировые пятна, возникшие при контакте с кожей рук, могут плохо сказаться на качестве покрытия.

4. Повторная зачистка деталей абразивом с целью удаления оксидной плёнки. На данном этапе используется наждачная бумага или пескоструйная обработка.

5. Анодная обработка. Задача данного процесса – удаление оксидной плёнки с поверхности металла, протравливание металла до его кристаллической структуры и пассивирование поверхности (предохранение детали от контакта с водой и электролитом в момент завешивания её в ванну). Правильно обработанная поверхность имеет однородный, матовый, тускло-серебристый цвет, без тёмных пятен. Площадь катодов при обработке должна быть в 3–4 раза больше площади анодов. Материал катодов – свинец или нержавеющая сталь.

6. Промывка деталей. Детали небольших размеров промывают в холодной воде, а для массивных деталей с целью предварительного подогрева рекомендуется использовать горячую воду.

7. Осталивание. Важно перед началом процесса выдержать детали в ванной в течение 2–3 минут без подачи тока. Это разрушит защитную плёнку, образовавшуюся на стадии анодной обработки, и обеспечит лучшее пристава-

ние осадка к поверхности детали. Процесс железнения следует начинать с малого тока, а затем в течение 5–10 минут доводить его до рабочих значений. На рисунке 4 показано покрытие, которое обладает плохим качеством адгезии к подложке. Вероятно, причиной такого дефекта было неправильное травление образца перед проведением процесса железнения.



Рис. 4. Пример дефекта гальванического покрытия Fig 4. Example of a galvanic coating defect

В последующих опытах для предотвращения загрязнения анодным шламом, что также отрицательно сказывается на качестве нанесенного гальванического покрытия, аноды помещались в матерчатые чехлы. Общий вид использованного нами анода показан на рисунке 5.

Значение силы тока анодной обработки подбиралось экспериментальным путем до момента получения равномерного покрытия тускло-серебристого цвета, без наличия тёмных участков. Для экспериментального образца плотность тока составила 60 А/дм². По завершении анодной обработки образцы промывали водой, а на следующем этапе завешивали в ванну с электролитом железнения для выдержки без тока в течение 3 минут.

Металлографические исследования образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Nova-NanoSEM 450» и оптического инвертированного микроскопа «OLYMPUS GX51», оснащенного системой автоматизированного анализа изображений «SIMAGIS Photolab».



Рис. 5. Анод, используемый в экспериментах **Fig. 5.** The anode used in the experiments

С помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп, были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности образца и по поперечному шлифу.

Результаты и их обсуждение

Приведены результаты подробного исследования микроструктуры и рентге-

носпектрального микроанализа. Толщина полученного покрытия составила 286,51...287,83 мкм. Наблюдаются небольшие дефекты покрытия в виде трещин, однако, как показали дальнейшие тесты, данные дефекты не оказывают влияния на качество покрытия, отслаивания или отрывания покрытия при приложении к ним нагрузки не происходит.

На рисунке 6 показан элементный состав материала, измеренный в точке 2.

Элементный состав соответствует материалу подложки, на которую наносилось покрытие.

На рисунке 7 показан элементный состав материала в точке 1 (покрытие).

Показано, что в данном случае покрытие представляет собой обычное чистое железо.



Рис. 6. Элементный состав материала, измеренный в точке 2

Fig. 6. The elemental composition of the material measured at point 2



Fig 7. The elemental composition of the material measured at point 1

На рисунке 8 показана микроструктура образца 1 при двухсоткратном увеличении.

Также на снимке показана толщина полученного покрытия.



Рис. 8. Микроструктура образца 1, увеличение x200: 1 – покрытие; 2 – подложка **Fig 8.** Microstructure of sample 1, magnification x200: 1 – coating; 2 - substrate



Рис. 9. Микроструктура образца 1, увеличение x1000 **Fig. 9.** Microstructure of sample 1, magnification x1000

На рисунках 10–12 показаны снимки образца 1, полученные с помощью оптического микроскопа при увеличениях x100, x200 и x500 соответственно.



Рис. 10. Снимок образца 1, x100, оптический микроскоп **Fig. 10.** Sample image 1, x 100, optical microscope



Рис. 11. Снимок образца 1, x200, оптический микроскоп **Fig. 11.** Image of sample 1, x200, optical microscope

Агеев Е. В., Серебровский В. И.



Рис. 12. Снимок образца 1, х500, оптический микроскоп **Fig. 12.** Image of sample 1, х500, optical microscope

Далее был исследован второй образец, покрытие на который было нанесено с введением в электролит добавки на основе порошкового материала, полученного из стали Т30К4. На рисунках 13 и 14 соответственно показан элементный состав исследуемого материала в точках 1 (покрытие) и 2 (подложка).









Рис. 14. Элементный состав образца № 2, измеренный в точке 2 Fig. 14. Elemental composition of sample No. 2, measured at point 2

На рисунках 15 и 16 показана микроструктура исследуемого образца в разрезе с увеличением х200 и х1000 соответственно. Как видно из рисунка 15, толщина покрытия составила 368,37 мкм.



Рис. 15. Микроструктура образца 2, увеличение х200

Fig. 15. Microstructure of sample 2, magnification x200



Рис. 16. Микроструктура образца 2, увеличение x1000 **Fig. 16.** Microstructure of sample 2, magnification x1000

На рисунках 17–19 показаны снимки образца 2, полученные с помо-

щью оптического микроскопа при увеличениях x100, x200 и x500 соответственно.



Рис. 17. Снимок образца 2, x100, оптический микроскоп **Fig. 17.** Sample image 2, x 100, optical microscope



Рис. 18. Снимок образца 2, x200, оптический микроскоп **Fig. 18.** Image of sample 2, x200, optical microscope

Агеев Е. В., Серебровский В. И.



Рис. 19. Снимок образца 2, x1000, оптический микроскоп **Fig. 19.** Image of sample 2, x1000, optical microscope

Выводы

В результате проведенных исследований, направленных на совершенствование технологии восстановления автотракторных деталей методом железнения путём введения в электролит упрочняющей добавки на основе электроэрозионных материалов, были исследованы структура и свойства полученных композиционных гальванических покрытий. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, дают возможность получения композиционных гальванических покрытий на основе сернокислых электролитов с добавкой экспериментального электроэрозионного порошкового материала, полученного методом ЭЭД из сплава Т30К4.

Список литературы

1. Лялякин В. П. Восстановление деталей машин – важное направление импортозамещения в агропромышленном комплексе // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2019. № 9. С. 3–5.

2. Практика применения плазменно-порошковой наплавки при восстановлении изношенных деталей машин / Д. Б. Слинко, А. С. Дорохов, В. А. Денисов, В. П. Лялякин // Технология машиностроения. 2019. № 3. С. 32–37.

3. Азаров Я. А., Полехов И. Н., Тепляков К. С. Современные и перспективные методы восстановления и упрочнения деталей машин // Наука через призму времени. 2018. № 7 (16). С. 39–41.

4. Котомчин А. Н., Синельников А. Ф. Усовершенствование холодного саморегулирующегося электролита хромирования при упрочнении и восстановлении деталей машин // Мир транспорта и технологических машин. 2019. № 4 (67). С. 17–24.

5. Толчеев А. В. Толстослойное восстановление крупногабаритных деталей машин гальваномеханическим железнением // Тяжелое машиностроение. 2008. № 10. С. 26–28.

6. Разработка способа и установки для железнения посадочных поверхностей крупногабаритных подшипников / А. Н. Ганин, Д. Г. Громаковский, А. С. Потапкин, С. В. Шигин, В. И. Хаустов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2007. № 4. С. 19– 22.

7. Чегошев М. Ю., Петухов Р. А. Управление технологическими параметрами процесса железнения на основе микроконтроллерных средств регулирования // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2011. № 10. С. 22–25.

8. Денисов В. А., Рещиков Е. О., Агеева Е. В. Сравнительная оценка триботехнических свойств покрытий, полученных железнением // Труды ГОСНИТИ. 2016. Т. 124, № 2. С. 46–51.

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

10. Восстановления стержней клапанов электролитическим железнением / Ю. П. Гнездилова, А. В. Серебровский, В. Д. Лачков, П. В. Карпенко // Региональный вестник. 2017. № 3 (8). С. 26–27.

11. Юдин В. М., Кулаков К. В. Восстановление внутренних поверхностей отверстий деталей железнением // Технический сервис машин. 2019. № 1 (134). С. 163–169.

12. Агеев Е. В., Латыпов Р. А., Угримов А. С. Металлургические особенности получения твердосплавных порошков электроэрозионным диспергированием сплава Т15К6 в бутаноле // Электрометаллургия. 2016. № 4. С. 28–31.

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

14. 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.

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

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

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

18. 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.

19. Ageeva E. V., Horyakova N. M., Ageev E. V. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // Russian Engineering Research. 2014. Vol. 34, No. 11. P. 694–696.

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

References

1. Lyalyakin V. P. Vosstanovlenie detalei mashin – vazhnoe napravlenie importozameshcheniya v agropromyshlennom komplekse [Restoration of machine parts - an important direction of import substitution in the agro-industrial complex]. *Remont. Vosstanovlenie. Modernizatsiya* = *Repair. Recovery. Modernization*, 2019, no. 9, pp. 3–5.

2. Slinko D. B., Dorokhov A. S., Denisov V. A., Lyalyakin V. P. Praktika primeneniya plazmno-poroshkovoy naplavki pri vosstanovlenii iznoshennykh detalnykh mashin [Practice of application of plasma-powder surfacing in the restoration of worn machine parts]. *Tekhnologiya mashinostroeniya* = *Mechanical engineering technology*, 2019, no. 3, pp. 32–37.

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

4. Kotomchin A. N., Sinelnikov A. F. Usovershenstvovanie kholodnogo samoreguliruyushchegosya elektrolita khromirovaniya pri uprochnenii i vosstanovlenii detalei mashin [Improvement of the cold self-regulating electrolyte of chrome plating during the hardening and restoration of machine parts]. *Mir transporta i tekhnologicheskikh mashin = The world of transport and technological machines*, 2019, no. 4 (67), pp. 17–24.

5. Tolcheev A. V. Tolstosloinoe vosstanovlenie krupnogabaritnykh detalei mashin gal'vanomekhanicheskim zhelezneniem [Thick-layer restoration of large-sized machine parts by electroplating]. *Tyazheloe mashinostroenie = Heavy engineering*, 2008, no. 10, pp. 26–28.

6. Ganin A. N., Gromakovskii D. G., Potapkin A. S., Shigin S. V., Khaustov V. I. Razrabotka sposoboda i ustanovki dlya zhelezneniya posadochnykh surfactov krupnogabar'nykh osnoveniy [Development of a method and installation for the iron-bearing of large-size bearings]. *Remont. Vosstanovlenie. Modernizatsiya = Repair. Recovery. Modernization*, 2007, no. 4, pp. 19–22.

7. Chegoshev M. Yu., Petukhov R. A. Upravlenie tekhnologicheskimi parametrami protsessa zhelezneniya na osnove mikrokontrollernykh sredstv regulirovaniya [Control of technological parameters of the iron-making process on the basis of microcontroller means of regulation]. *Remont. Vosstanovlenie. Modernizatsiya = Repair. Recovery. Modernization*, 2011, no. 10, pp. 22–25.

8. Denisov V. A., Reshikov E. A., Ageeva E. V. Sravnitel'naya otsenka tribotekhnicheskikh svoistv pokrytii, poluchennykh zhelezneniem [Comparative evaluation of the tribological properties of coatings made with dry topping]. *Trudy GOSNITI = Proceedings GOSNITI*, 2016, vol. 124, no. 2, pp. 46–51.

9. Serebrovsky I. V., Serebrovsky A. V., Konyashenko P. Y., Dzhioev S. I. Vosstanovlenie kolenchatykh valov puskovykh dvigatelei elektroliticheskim zhelezneniem na asimmetrichnom toke [Restoration of the crankshafts of starting engines by electrolytic iron at an asymmetric current]. *Regional'nyi vestnik* = *Regional Bulletin*, 2017, no. 2 (7), pp. 3–5.

10. Gnezdilova Yu. P., Serebrovsky A. V., Lachkov V. D., Karpenko P. V. Vosstanovleniya sterzhnei klapanov elektroliticheskim zhelezneniem [Restoration of valve rods by electrolytic ferruginization]. *Regional'nyi vestnik* = *Regional Bulletin*, 2017, no. 3 (8), pp. 26– 27.

11. Yudin V. M., Kulakov K. V. Vosstanovlenie vnutrennikh poverkhnostei otverstii detalei zhelezneniem [Reconstruction of the inner surfaces of the holes parts with dry topping]. *Tekhnicheskii servis mashin = Technical service of machinery*, 2019, no. 1 (134), pp. 163–169.

12. Ageev E. V., Latypov R. A., Ugrimov A. S. Metallurgicheskie osobennosti polucheniya tverdosplavnykh poroshkov elektroerozionnym dispergirovaniem splava T15K6 v butanole [Metallurgical peculiarities of obtaining carbide powders by electroerosion dispersion of alloy T15K6 in butanol]. *Elektrometallurgiya* = *Electrometallurgy*, 2016, no. 4, pp. 28–31.

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

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

15. 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 hard-alloy electroerosive powders]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 5 (44), pt. 2, pp. 099–102.

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

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

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

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

20. Ageev E. V. Ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov iz tokoprovodyashchikh materialov [Installation for the production of nanodisperse powders from conductive materials]. Patent RF, no. 2449859, 2010.

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

Серебровский Владимир Исаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электротехники и электроэнергетики, Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: svi.doc@yandex.ru **Evgeny V. Ageev,** Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Materials and Technology Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ageev_ev@mail.ru ORCID: 0000-0002-3862-8624

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

УДК 621.78

Влияние термической обработки на изменение механических свойств износостойких биметаллов

Н. Н. Сергеев¹, А. Н. Сергеев¹, С. Н. Кутепов¹, А. Е. Гвоздев¹, Е. В. Агеева² ⊠, Д. С. Клементьев¹

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

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

⊠ e-mail: ageeva ev@mail.ru

Резюме

Цель. Исследование влияния термической обработки на механические свойства трехслойных биметаллических материалов, полученных методом непрерывной разливки и их составляющих.

Методы. В данной работе определяли механические свойства трехслойных износостойких биметаллических материалов сталь 60 + сталь 15 + сталь 60; сталь 60 + сталь 10 + сталь 60; У9 + сталь 10 + У9; ШХ15 + сталь 10 + ШХ15, полученных методом непрерывной разливки в ООО «Тулачермет-сталь», и их составляющих после различных видов термической обработки (закалка, закалка + отпуск). Разливка биметаллов производилась с помощью двух кристаллизаторов, расположенных один над другим в вертикальной плоскости. Верхний кристаллизатор предназначен для формирования основного слоя, нижний – плакирующего. Далее осуществляли прокатку биметалла по следующей схеме: первые 2...4 прохода – вдоль оси сляба, затем до 10...11 проходов – поперек (разбивки ширины) и далее снова вдоль до конца прокатки. После прокатки полосы были выправлены на правильной машине, произведена обрезка концевой и боковой кромок. В итоге были получены листы 7×1465×4037...4471 мм. Для определения механических характеристик проводили испытания на растяжение по ГОСТ 1497-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение» образцов для механических испытаний на разрывной машине P-5.

Результаты. Проведены механические испытания. Выявлены закономерности изменения характеристик механических свойств: временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения начальной рабочей длины, относительного сужения. Показано, что по значению прочностных характеристик исследованные износостойкие биметаллы после прокатки на лист толщиной 7 мм и последующей термической обработки можно расположить в следующей последовательности: У9 + сталь 10 + У9, сталь 60 + сталь 15 + сталь 60, сталь 60 + сталь 10 + сталь 60, ШХ15 + сталь 10 + ШХ15. Низкие свойства биметалла ШХ15 + сталь 10 + ШХ15, вероятно, связаны с заниженным содержанием хрома – 0,48%.

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

Ключевые слова: износостойкие биметаллы; механические свойства; твердость; прочность; закалка; отпуск.

© Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Гвоздев А. Е., Агеева Е. В., Клементьев Д. С., 2021

68

Металлургия и материаловедение / Metallurgy and Materials Science

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

Для цитирования: Влияние термической обработки на изменение механических свойств износостойких биметаллов / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Е. В. Агеева, Д. С. Клементьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 11, № 2. С. 67–85.

Поступила в редакцию 20.04.2021

Подписана в печать 19.05.2021

Опубликована 16.06.2021

The Effect of Heat Treatment on the Change in the Mechanical Properties of Wear-Resistant Bimetals

Nikolay N. Sergeev¹, Alexander N. Sergeev¹, Sergei N. Kutepov¹, Alexander Y. Gvozdev¹, Ekaterina V. Ageeva² ⊠, Denis S. Klement'yev¹

¹ Tula State Pedagogical University named after L. N. Tolstoy Lenin Ave. 125, Tula 30026, Russian Federation

² Southwest State University50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

⊠ e-mail: ageeva_ev@mail.ru

Abstract

The purpose. The aim of the work is to study the effect of heat treatment on the mechanical properties of three-layer bimetallic materials obtained by continuous casting and their components.

Methods. In this work, we determined the mechanical properties of three-layer wear-resistant bimetallic materials steel 60 + steel 15 + steel 60; steel 60 + steel 10 + steel 60; U9 + steel 10 + U9; ShKh15 + steel 10 + ShKh15 obtained by continuous casting in LLC "Tulachermet-steel", and their components after various types of heat treatment (quenching, quenching + tempering). The casting of bimetals was carried out using two crystallizers located one above the other in a vertical plane. The upper mold is designed to form the main layer, the lower – the cladding layer. Next, the bimetal was rolled according to the following scheme: the first 2...4 passes-along the axis of the slab, then up to 10...11 passes-across (splitting the width) and then again along until the end of the rolling. After rolling, the strips were straightened on the correct machine, and the end and side edges were cut. As a result, sheets of 7×1465×4037...4471 mm were obtained. To determine the mechanical characteristics, tensile tests were performed according to GOST 1497-84 "Metals. Methods of tensile testing" of samples for mechanical tests on the R-5 breaking machine.

Results. Mechanical tests were carried out. The regularities of changes in the characteristics of mechanical properties are revealed: time resistance, yield strength, relative elongation of the initial working length, relative narrowing. It is shown that the strength characteristics of the studied wear-resistant bimetals after rolling on a 7 mm thick cast and subsequent heat treatment can be arranged in the following sequence: U9 + steel 10 + U9, steel 60 + steel 15 + steel 60, steel 60 + steel 10 + steel 60, ShKh15 + steel 10 + ShKh15. The low properties of bimetal ShKh15 + steel 10 + ShKh15 are probably associated with an underestimated chromium content - 0.48%.

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

Keywords: wear-resistant bimetals; mechanical properties; hardness; strength; quenching; tempering.

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

For citation: Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. Y., Ageeva E. V., Klement'yev D. S. The Effect of Heat Treatment on the Change in the Mechanical Properties of Wear-Resistant Bimetals. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 67–85. (In Russ.)

Received 20.04.2021

Accepted 19.05.2021

Published 16.06.2021

Введение

Развитие современной техники ставит перед учеными задачи по изысканию новых конструкционных материалов, позволяющих повышать надежность и долговечность, экономичность и технологичность деталей машин и механизмов.

Специалисты по разработке новых материалов считают, что в настоящее время повышение эксплуатационных характеристик металлических материалов может быть обеспечено сочетанием двух и более металлов (сплавов), т. е. применением биметаллических и композиционных материалов [1–7].

Для отработки технологии получения биметаллов различных композиций непрерывной методом разливки наибольший интерес представляет изучение зоны контакта двух разнородных сталей. Поскольку от структуры и свойств данной зоны зависят эксплуатационные характеристики всего изделия в целом, взаимодействие составляющих биметалла в процессе его изготовления приводит к возникновению неоднородности различных видов вблизи границы раздела и в объемах, прилегающих к ней.

Форма поверхности раздела слоев может иметь существенные различия в

зависимости от вида и режимов выбранного технологического процесса получения биметалла. Геометрическая неоднородность чаще всего проявляется в микроскопическом масштабе.

Диффузионные процессы, происходящие при горячей пластической деформации биметалла или при его термической обработке, вызывают структурную неоднородность, связанную с образованием микроскопических участков, имеющих особое субструктурное строение, которые имеют поверхности раздела. Следовательно, биметалл характеризуется наличием внутренних границ, разделяющих составные слои композиций или структурные участки, образующиеся в результате взаимодействия двух металлов.

Различие в химическом составе исходных материалов, зон, образующихся вблизи границы раздела, а также локальная сегрегация легирующих элементов внутри отдельных структурных составляющих приводит к развитию в биметалле химической неоднородности.

Образующиеся в переходной зоне структурные составляющие, отличающиеся неодинаковым строением и составом, различаются между собой по свойствам, что обусловливает механическую Металлургия и материаловедение / Metallurgy and Materials Science

неоднородность зоны сопряжения слоев биметаллического соединения.

Особенности строения, состава и свойств переходного слоя влияют на свойства биметалла. Это влияние непостоянно и может изменяться в результате теплового воздействия или механического нагружения.

Цель настоящей работы – исследование влияния термической обработки на механические свойства трехслойных биметаллических материалов, полученных методом непрерывной разливки, и их составляющих.

Материалы и методы

В литературе нет данных по формированию переходных зон и механических свойств у износостойких биметаллов: сталь 60 + сталь 15 + сталь 60; сталь 60 + сталь 10 + сталь 60; У9 + сталь 10 + У9; ШХ15 + сталь 10 + ШХ15. В данной работе определяли механические свойства указанных биметаллов, полученных методом непрерывной разливки в ООО «Тулачермет-сталь», и их составляющих после различных видов термической обработки (закалка, закалка + отпуск). Химический состав исследуемых материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав составляющих износостойких биметаллов

	Компо-	Содержание элементов, %							
№ п/п	ненты биметалла	С	Mn	S	Р	Si	Cr	Ni	Cu
Биметалл сталь 60 + сталь 15 + сталь 60									
1	Сталь 60	0,60	0,80	0,029	0,034	0,21	0,17	0,12	0,10
2	Сталь 15	0,14	0,48	0,018	0,009	0,20	0,17	0,06	0,12
Биметалл У9 + сталь 10 + У9									
1	У9	0,90	0,22	0,007	0,006	0,25	0,14	0,07	0,08
2	Сталь 10	0,11	0,50	0,022	0,018	0,22	0,10	0,08	0,11
Биметалл ШХ15 + сталь 10 + ШХ15									
1	ШХ15	0,99	0,34	0,010	0,013	0,31	0,12	0,06	0,48
2	Сталь 10	0,11	0,52	0,015	0,008	0,30	0,06	0,14	0,16
Биметалл сталь 60 + сталь 10 + сталь 60									
1	Сталь 60	0,60	0,80	0,029	0,034	0,21	0,17	0,12	0,10
2	Сталь 10	0,11	0,52	0,015	0,008	0,30	0,06	0,14	0,16

Table 1. Chemical composition of components of wear-resistant bimetals

Разливка биметаллов производилась с помощью двух кристаллизаторов, расположенных один над другим в вертикальной плоскости. Верхний кристаллизатор предназначен для формирования основного слоя, нижний – плакирующего. В момент заливки жидкого металла плакирующего слоя происходит подплавление слабоокисленной поверхности закристаллизовавшегося в верхнем слое кристаллизатора основного Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н. и др.

слитка. При этом происходит частичное смешивание двух жидких составляющих биметалла. Наличие температурного и концентрационного градиентов приводит к активизации диффузионных процессов в приграничных зонах, что обусловливает образование в зоне сплавления структуры, отличной от структуры исходных сталей.

Далее осуществляли прокатку биметалла по следующей схеме: первые 2...4 прохода – вдоль оси сляба, затем до 10...11 проходов – поперек (разбивки Влияние термической обработки ... 71

ширины) и далее снова вдоль до конца прокатки. После прокатки полосы были выправлены на правильной машине, произведена обрезка концевой и боковой кромок. В итоге были получены листы 7×1465×4037...4471 мм.

Для определения механических характеристик проводили испытания на растяжение по ГОСТ 1497-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение» образцов для механических испытаний на разрывной машине P-5. Схема вырезки образцов представлена на рисунке.



Рис. Схема вырезки образцов для механических испытаний из темплета трехслойного биметалла Fig. Diagram of cutting samples for mechanical tests from a three-layer bimetal template

Результаты и их обсуждение

В таблице 2 представлены механические свойства биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 в литом и горячекатаном состоянии на лист толщиной 7 мм.

Биметалл и	Howen	Механические свойства					
составляющие компоненты	плавки	σ _в , МПа	σ _Т , МПа	δ, %	ψ, %		
Литое состояние							
Сталь 60 + сталь 15		410	270	17,0	46,0		
Сталь 60	—	740	620	4,0	3,0		
Сталь 15		390	340	22,0	41,0		
Горячекатаное состояние (образцы вырезаны вдоль прокатки)							
Сталь 60 + сталь 15 +	1	568	373	31,0	45,0		
+ сталь 60	2	598	382	25,0	40,0		
Горячекатаное состояние (образцы вырезаны поперек прокатки)							
Сталь 60 + сталь 15 +	1	539	412	30,0	42,0		
+ сталь 60	2	588	441	10,0	20,0		

Table 2. Mechanical properties of wear-resistant bimetal steel 60 + steel 15 + steel 60

Видно, что в литом состоянии пределы прочности и текучести биметалла по своим значениям находятся ближе к основному металлу – стали 15. Горячая обработка биметалла давлением значительно увеличивает прочностные свойства. Разница в значениях механических свойств образцов, вырезанных вдоль и поперек прокатки, незначительная.

72

Для определения влияния термической обработки на механические свойства образцы из износостойкого биметалла подвергали закалке от 850°С в воду и отпуску при различных температурах. Время отпуска для всех температур принимали равным 1,5 час. Механические свойства износостойкого биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 после термической обработки представлены в таблице 3.

Данные механических испытаний показали, что биметаллический лист толщиной 7 мм претерпевает значительные изменения в результате термической обработки.

При закалке получается низкая прочность, что, возможно, обусловлено возникновением больших внутренних напряжений растяжений на поверхности плакирующих слоев. При возникновении на поверхности стали 60 микродефекта происходит концентрация напряжений, приводящая к увеличению его размеров и образованию трещины. Повышение температуры отпуска до 300°С приводит к увеличению механических свойств, а дальнейшее повышение температуры вызывает разупрочнение биметалла. Максимальный предел прочности у образцов, вырезанных вдоль и поперек прокатки, проявляется после закалки и последующего отпуска при 300°С. Очевидно, что после отпуска при температуре 300°С будет наиболее благоприятное распределение остаточных напряжений в составляющих биметалла и в переходных зонах.
Таблица 3. Механические свойства износостойкого биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 после закалки и различных режимов отпуска

Table 3. Mechanical properties of wear-resistant bimetal steel 60 + steel 15 + steel 60 after quenching and various tempering modes

Номер	Режим	Mez	ханические	Твердость, HRC								
режима	термообработки	$\sigma_B, M\Pi a$	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %	сталь 60	сталь 15					
	Образцы, вырезанные вдоль прокатки											
1	После горячей прокатки	770	480	8,0	16,0	_	-					
2	Закалка от 850°С	340	290	_	_	65	37					
3	Закалка от 850°С + от- пуск 200°С	420	380	_	_	52	36					
4	Закалка от 850°С + от- пуск 300°С	1210	1010	3,0	6,0	44	33					
5	Закалка от 850°С + от- пуск 350°С	1080	920	4,0	12,0	42	27					
6	Закалка от 850°С + отпуск 400°С	1100	980	8,0	7,0	38	26					
7	Закалка от 850°С + от- пуск 450°С	960	850	8,0	14,0	35	23					
8	Закалка от 850°С + от- пуск 500°С	830	750	12,0	17,0	30	20					
	Образцы,	вырезанн	ые поперек	прокат	тки		<u>.</u>					
9	После горячей прокатки	740	460	17,0	21,0	_	-					
10	Закалка от 850°С	280	220	_	_	64	38					
11	Закалка от 850°С + от- пуск 200°С	540	480	_	_	56	36					
12	Закалка от 850°С + от- пуск 300°С	1270	1140	5,0	7,0	46	28					
13	Закалка от 850°С + от- пуск 350°С	1080	980	6,0	15,0	42	32					
14	Закалка от 850°С + отпуск 400 °С	1080	1010	8,0	10,0	40	30					
15	Закалка от 850°С + отпуск 450°С	950	860	10,0	12,0	36	25					

Аналогичные механические испытания износостойкого биметалла другой плавки проводили на большем количестве образцов. По каждому виду термообработки испытывали десять образцов, так, что каждое значение предела прочности, условного предела текучести, относительного удлинения и сужения, а также твердости является средним из десяти значений. Если в предыдущих испытаниях максимумы предела прочности и предела текучести проявлялись при 300°С, то в этой серии экспериментов они наблюдаются при 250°С. Механические свойства биметалла, полученные в результате закалки от 920°С, значительно выше, чем при закалке от 850°С в воду (табл. 4).

Таблица 4. Механические свойства износостойкого биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 после закалки и различных режимов отпуска

Table 4. Mechanical properties of wear-resistant bimeta	steel 60 + steel 15 + steel 60 after quenching and
various tempering modes	

Номер	Режим	Mexa	нические с	войст	гва	Твердость, HRC		
режима	термообработки	σ _B , MΠa	σ _{0,2} , ΜΠa	δ, %	ψ, %	сталь 60	сталь 15	
1	После горячей прокатки	800	460	13,0	15,0	88 HRB	87	
2	Закалка от 850°С в воду	300	_	_	-	66	36	
3	Закалка от 850°С в воду + отпуск 150°С	460	_	_	_	67	41	
4	Закалка от 850°С в воду + отпуск 200°С	460	_	_	_	63	39	
5	Закалка от 850°С в воду + отпуск 250°С	530	_	_	_	62	40	
6	Закалка от 920°С в воду	430	_	_	-	64	44	
7	Закалка от 920°С в воду + отпуск 150°С	470	Ι	_		63	42	
8	Закалка от 920°С в воду + отпуск 200°С	660	_	_	_	60	43	
9	Закалка от 920°С в воду + отпуск 250°С	670	_	_	_	55	42	

Для получения сравнительных механических свойств следующих биметаллов: сталь 60 + сталь 15 + сталь 60; сталь 60 + сталь 10 + сталь 60; У9 + сталь 10 + У9; ШХ15 + сталь 10 + ШХ15, проводили термическую обработку: закалка от различных температур, выбранных в соответствии с химическим составом, и последующий одинаковый отпуск в интервале температур 150...250°С.

Твердость стали 60 биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60, закаленной от 850°С в воду, выше, чем от 920°С, что, очевидно, можно объяснить некоторым перегревом во втором случае (табл. 5).

составляющей Твердость биметалла стали 15 во втором случае изменяется незначительно. Структурные превращения, обусловленные термической обработкой, создают и перераспределяют внутренние напряжения, как в составляющих биметалла, так и в переходных зонах, которые, в свою очередь, должны оказывать влияние на механические характеристики. Последнее подтверждается тем, что образцы из стали 60 и стали 15, обработанные по тем же режимам термической обработки, что и биметаллические образцы, имеют более низкую твердость (табл. 5).

Таблица 5. Механические свойства составляющих износостойкого биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 после закалки и различных режимов отпуска

 Table 5. Mechanical properties of the components of wear-resistant bimetal steel 60 + steel 15 + steel 60 after quenching and various tempering modes

Номер	Режим	Mexa	анические	Твердость, HRC			
режима	термообработки	$\sigma_B, M\Pi a$	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %	сталь 60	сталь 15
Сталь 60							
1	Исходное состояние (после ковки)	830	540	18,0	42,0	92 HRB	_
2	Закалка от 850°С в воду	220	_	_	_	58	_
3	Закалка от 850°С в воду + отпуск 200°С	750	_	_	_	49	_
4	Закалка от 850°С в воду + отпуск 250°С	460	_	_	_	52	_
5	Закалка от 850°С в воду + отпуск 300°С	540	_	_	_	47	_
6	Закалка от 850°С в воду + отпуск 400°С	800	_	_	_	39	_
7	Закалка от 850°С в воду + отпуск 500°С	1010	_	_	_	32	_
8	Закалка от 920°С в воду	180	—	_	_	56	_
9	Отжиг при 850°С	630	350	20,0	37,0	88	_
		Стал	њ 15				
1	Исходное состояние (после ковки)	570	460	27,0	63,0	_	81 HRB
2	Закалка от 850°С в воду	1350	1080	6,0	24,0	_	30
3	Закалка от 850°С в воду + отпуск 200°С	1390	960	6,0	26,0	_	35
4	Закалка от 850°С в воду + отпуск 250°С	1420	1000	9,0	40,0	_	37
5	Закалка от 850°С в воду + отпуск 300°С	1370	1130	9,0	49,0	_	32
6	Закалка от 850°С в воду + отпуск 400°С	1170	820	9,0	53,0	_	26
7	Закалка от 850°С в воду + отпуск 500°С	1010	600	12,0	55,0	_	18
8	Закалка от 920°С в воду	1530	1360	8,0	35,0	_	37
9	Отжиг при 850°С	450	300	33,0	57,0	_	67 HRB

Металлургия и материаловедение / Metallurgy and Materials Science

Закалка стали У9 по рекомендованному в литературе [8] режиму для получения максимальной твердости, а следовательно, и биметалла У9 + сталь 10 + У9 (закалка от 760...780°С через воду в масло) приводила к расслоению составляющих, поэтому закалку биметалла и стали У9 проводили от температуры 760...780°С в масло. Их механические свойства представлены в таблице 6. Твердость стали У9 как составляющей биметалла при закалке от 760°С несколько ниже, чем от 850°С. При повышении температуры закалки от 760 до 850°С твердость стали 10 (составляющей биметалла) увеличивается.

Таблица 6. Механические свойства износостойкого биметалла У9 + сталь 10 + У9 после закалки и различных режимов отпуска

Hower	Devenue T	Mexa	нические	Твердость, HRC			
режима	ермообработки	σ _В , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %	сталь У9	сталь 10
		У9 + стал	ь 10 + У9				
1	Исходное состояние (после ковки)	800	470	18,0	22,0	24	78
2	Закалка в масло от 760°С	580	I	_	_	56	86
3	Закалка в масло от 760°С + отпуск 150°С	820	_	-	_	55	83
4	Закалка в масло от 760°С + отпуск 200°С	970	_	_	_	55	83
5	Закалка в масло от 760°C + отпуск 250°C	980	-	_	_	51	80
6	Закалка в масло от 850°С	530	_	_	_	60	16
7	Закалка в масло от 850°С + отпуск 150°С	470	_	_	_	59	9
8	Закалка в масло от 850°С + отпуск 200°С	800	_	_	_	54	12
9	Закалка в масло от 850°C + отпуск 250°C	720	_	_	_	55	14
		Стал	ь У9				
1	Исходное состояние (после ковки)	1000	630	13,0	25,0	29	_
2	Закалка в масло от 760°С	500	_	_	_	60	_
3	Закалка в масло от 760°С + отпуск 200°С	900	_	_	_	56	_
4	Закалка в масло от 760°С + отпуск 250°С	800	_	-	_	54	_

Table 6. N	Mechanical	properties of	f wear-resista	int bimetal	U9 +	steel	10 + L	J9 after	quenching	and	various
t	tempering m	lodes									

Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н. и др.

Влияние термической обработки ... 77

Изменение твердости стали 10 (составляющей биметалла сталь 60 + сталь 10 + сталь 60) после отпуска при температурах 150, 200 и 250°С обусловлено в основном релаксацией внутренних напряжений.

Биметалл ШХ15 + сталь 10 + ШХ15 (после прокатки) и сталь ШХ15 (после ковки) закаливали в масло от температур 820 и 880°С. Практически твердость стали ШХ15, как составляющей биметалла не зависит от данного изменения температуры закалки (табл. 7).

Твердость стали 10 изменяется незначительно в диапазоне температур отпуска 150...250°С. И лишь при закалке биметалла от 880°С твердость стали 10 достигает максимального значения (HRB ~ 90). Исследования изменения твердости при различных режимах термической обработки позволяют сделать вывод, что чем интенсивнее происходит охлаждение при закалке, тем больше наблюдается разница в твердости между составляющими биметалла. Твердость составляющих биметалла, как правило, выше твердости этих металлов, взятых в отдельности.

Предел прочности у биметалла сталь 60 + сталь 10 + сталь 60 ниже, чем у биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 (см. табл. 4 и 8).

Таблица 7. Механические свойства износостойкого биметалла ШХ15 + сталь 10 + ШХ15 после закалки и различных режимов отпуска

Номер	Режим	Mexa	анические	свойст	ва	Твердость, HRC	
режима	термообработки	$σ_B$, ΜΠα	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %	сталь 60	сталь 15
	ШX1	5 + сталь	10 + ШX1	5			
1	Исходное состояние (после горячей прокатки)	940	540	10,0	16,0	30	79
2	Закалка в масло от 820°С	260	_	_	_	65	85
3	Закалка в масло от 820°С + отпуск 150°С	320	_	_	_	62	88
4	Закалка в масло от 820°С + отпуск 200°С	390	_	_	_	59	86
5	Закалка в масло от 820°С + отпуск 250°С	420	_	_	_	61	85
6	Закалка в масло от 880°С	350	_	_	_	64	90
7	Закалка в масло от 880°С + отпуск 150°С	350	_	_	_	62	87
8	Закалка в масло от 880°С + отпуск 200°С	330	_	_	_	58	89
9	Закалка в масло от 880°С + отпуск 250°С	320	_	_	_	58	88

 Table 7. Mechanical properties of wear-resistant bimetal WX15 + steel 10+WX15 after quenching and various tempering modes

Окончание табл. 7

End table 7

Номер	Режим	Mexa	анические	свойст	ва	Твердость, HRC	
режима	термообработки	$σ_B$, ΜΠα	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %	сталь 60	сталь 15
		Сталь Ц	UX15				
1	Исходное состояние (после ковки)	1090	720	12,0	22,0	34	_
2	Закалка в масло от 820°С	380	_	_	_	61	—
3	Закалка в масло от 820°С + отпуск 150°С	590	_	_	_	62	_
4	Закалка в масло от 820°С + отпуск 200°С	800	_	_	_	57	_
5	Закалка в масло от 820°С + отпуск 250°С	780	_	_	_	58	_
6	Закалка в масло от 880°С	430	_	_	_	62	—
7	Закалка в масло от 880°С + отпуск 150°С	680	_	_	_	59	_
8	Закалка в масло от 880°С + отпуск 200°С	740	—	_	_	57	_
9	Закалка в масло от 880°С + отпуск 250°С	660	_	_	_	55	_

Таблица 8. Механические свойства износостойкого биметалла сталь 60 + сталь 10 + сталь 60 после закалки и различных режимов отпуска

Table 8. Mechanical properties of wear-resistant bimetal steel 60 + steel 10 + steel 60 after quenching and various tempering modes

Номер	Режим	Mexa	анические	свойст	ва	Твердость, HRC	
режима	термообработки	$σ_B$, ΜΠα	σ _{0,2} , ΜΠa	δ, %	ψ, %	сталь 60	сталь 10
1	Исходное состояние (после горячей прокатки)	690	440	20,0	40,0	98 HRB	75 HRB
2	Закалка в воду от 850°С	340	_	_	_	66	24
3	Закалка в воду от 850°С + отпуск 150°С	370	_	_	_	60	18
4	Закалка в воду от 850°С + отпуск 200°С	520	-	_	_	57	20
5	Закалка в воду от 850°С + отпуск 250°С	520	Ι	_	_	50	16
6	Закалка в воду от 850°С + отпуск 300°С	560	_	_	_	52	10
7	Закалка от 920°С в воду	360	_	_	_	62	29

⁷⁸

Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н. и др.

Биметалл ШХ15 +сталь 10 + ШХ15 имеет сравнительно невысокий предел прочности после закалки от температур 820 и 880°С и отпуска при температурах 150, 200, 250°С (см. табл. 8). Предел прочности у стали ШХ15 при таких же видах термической обработки больше, чем у биметалла, что, вероятно, связано с диффузией углерода и легирующих элементов в сталь 10 и созданием значительных напряжений растяжения в плакирующих слоях [9–23].

Выводы

Проведенные исследования механических свойств износостойких биметаллов позволяют сделать следующие выводы:

1. Выявлено, что твердость поверхностных слоев износостойких биметаллов сталь 60 + сталь 15 + сталь 60, У9 + сталь 10 + У9 и ШХ15 + сталь 10 + ШХ15 практически одинаковая после закалки. Влияние термической обработки ... 79

2. Установлено, что термическая обработка, состоящая из закалки и последующего отпуска при температуре 150, 200 и 250°С, не позволила получить существенного различия в твердости поверхностных слоев износостойких биметаллов (закалка биметалла сталь 60 + сталь 15 + сталь 60 проводилась в воду, а У9 + сталь 10 + У9, ШХ15 + сталь 10 + ШХ15 в масло).

3. Показано, что по значению прочностных характеристик исследованные износостойкие биметаллы после прокатки на лист толщиной 7 мм и последующей термической обработки можно расположить в следующей последовательности: У9 + сталь 10 + У9, сталь 60 + сталь 15 + сталь 60, сталь 60 + сталь 10 + ШХ15. Низкие свойства биметалла ШХ15 + сталь 10 + ШХ15, вероятно, связаны с заниженным содержанием хрома 0,48%.

Список литературы

1. Быков А. А. Развитие производства биметаллов // Металлург. 2009. № 9. С. 61– 64.

2. Сиротенко Л. Д., Шлыков Е. С., Абляз Т. Р. Применение биметаллических материалов в машиностроении // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2. С. 163.

3. Sakhtemanian M. R., Honarpisheh M., Amini S. A novel material modeling technique in the single-point incremental forming assisted by the ultrasonic vibration of low carbon steel/commercially pure titanium bimetal sheet // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2019. Vol. 102, is. 1–4. P. 473–486.

4. Кинетика роста диффузионной прослойки в медно-алюминиевых композитах / Ю. П. Трыков, В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, С. А. Абраменко, Д. Ю. Донцов // Материаловедение. 2009. № 1. С. 24–28.

5. Структурные особенности композиционных материалов, полученных методом закалки из расплава / А. В. Шеляков, А. М. Глезер, В. Т. Федотов, Х. Реснер, Г. Вильде // Материаловедение. 2010. № 7. С. 20–23.

6. Kolmakov A. G. Study of the structure, plastic deformation, and fracture of metals using a system approach // Russian Metallurgy (Metally). 2004. Vol. 2004, is.4. P. 384–391.

7. Formation and investigation of composite material silver-nitinol for medical purposes / E. O. Nasakina, A. S. Baikin, K. V. Sergienko, A. V. Leonov, M. A. Kaplan, A. V. Seryogin, N. V. Myasnikova, M. A. Sevostyanov, A. G. Kolmakov, S. V. Simakov // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8, No. 1. P. 112–117.

8. Геллер А. Ю. Инструментальные стали. 4-е изд. М.: Металлургия, 1975. 584 с.

9. Структура и свойства коррозионностойких и износостойких биметаллических композиционных материалов: монография / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, Д. С. Клементьев. Тула: Изд-во ТулГУ, 2021. 120 с.

10. Исследование микроструктуры и механических свойств коррозионностойких биметаллов, полученных методом непрерывной разливки / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, А. А. Шатульский, Д. С. Клементьев // Заготовительные производства в машиностроении. 2019. Т. 17, № 12. С. 562–570.

11. Роль процесса зародышеобразования в развитии некоторых фазовых переходов второго рода / А. Е. Гвоздев, Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Г. Колма-ков // Материаловедение. 2015. № 1. С. 15–21.

12. Расчет деформационной повреждаемости в процессах обратного выдавливания металлических изделий / А. Е. Гвоздев, Г. М. Журавлев, А. Г. Колмаков, Д. А. Провоторов, Н. Н. Сергеев // Технология металлов. 2016. № 1. С. 23–32.

13. Журавлев Г. М., Гвоздев А. Е. Обработка сталей и сплавов в интервале температур фазовых превращений: монография. Тула: Изд-во Тул-ГУ, 2016. 320 с.

14. Технология металлов и сплавов / Н. Н. Сергеев, А. Е. Гвоздев, Н. Е. Стариков, В. И. Золотухин, А. Н. Сергеев, А. Д. Бреки, О. В. Кузовлева, Г. М. Журавлёв, Д. А. Провоторов; под ред. проф. Н. Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 490 с.

15. О состоянии предпревращения металлов и сплавов: монография / О. В. Кузовлева, А. Е. Гвоздев, И. В. Тихонова, Н. Н. Сергеев, А. Д. Бреки, Н. Е. Стариков, А. Н. Сергеев, А. А. Калинин, Д. В. Малий, Ю. Е. Титова, С. Е. Александров, Н. А. Крылов. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 245 с.

16. Длительная прочность арматурной стали 22Х2Г2АЮ при испытаниях на коррозионное растрескивание в кипящем растворе нитратов / Н. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, А. Н. Сергеев, А. Г. Колмаков, В. В. Извольский, А. Е. Гвоздев // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 8. С. 33–39.

17. Гвоздев А. Е. Экстремальные эффекты прочности и пластичности в металлических высоколегированных слитковых и порошковых системах: монография. 2-е изд., испр. и доп. Тула: Изд-во ТулГУ, 2019. 476 с. 18. Разработка прогрессивных технологий получения и обработки металлов, сплавов, порошковых и композиционных наноматериалов: монография / М. Х. Шоршоров, А. Е. Гвоздев, В. И. Золотухин, А. Н. Сергеев, А. А. Калинин, А. Д. Бреки, Н. Н. Сергеев, О. В. Кузовлева, Н. Е. Стариков, Д. В. Малий. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 235 с.

19. Гвоздев А. Е., Журавлев Г. М., Колмаков А. Г. Формирование механических свойств углеродистых сталей в процессах вытяжки с утонением // Технология металлов. 2015. № 11. С. 17–29.

20. Влияние разнозернистости аустенита на кинетику перлитного превращения в мало- и среднеуглеродистых низколегированных сталях / А. Е. Гвоздев, А. Г. Колмаков, Д. А. Провоторов, И. В. Минаев, Н. Н. Сергеев, И. В. Тихонова // Материаловедение. 2014. № 7. С. 23–26.

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

22. Selecting Laser Cutting Modes for Engineering Steel Sheets Aiming at Provision of the Required Properties of Surface Quality / N. N. Sergeev, I. V. Minaev, I. V. Tikhonova, A. E. Gvozdev, A. G. Kolmakov, A. N. Sergeev, S. N. Kutepov, D. V. Malii // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. Vol. 11, No. 4. C. 815–822.

23. Influence of Heat Treatment on Residual Stress Formation in the Wear-Resistant Steel 60–Steel 15–Steel 60 Bimetal Material / N. N. Sergeev, A. N. Sergeev, S. N. Kutepov, A. E. Gvozdev, A. G. Kolmakov, D. S. Klementev // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. Vol. 12. N 1. P. 5–9.

References

1. Bykov A. A. Razvitie proizvodstva bimetallov [Development of bimetal production]. *Metallurg* = *Metallurg*, 2009, no. 9, pp. 61–64.

2. Sirotenko L. D., Shlykov E. S., Ablyaz T. R. Primenenie bimetallicheskikh materialov v mashinostroenii [Application of bimetallic materials in mechanical engineering]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern problems of science and education*, 2015, no. 2, pp. 163.

3. Sakhtemanyan M. R., Honarpisheh M., Amini S. A new method for modeling materials in single-point incremental molding using ultrasonic vibration of low-carbon steel/commercially pure titanium bimetallic sheet. *International Journal of Advanced Manufacturing Technologies*, 2019, vol. 102, no. 1-4, pp. 473–486.

4. Trykov Yu. P., Shmorgun N. G., Slautin O. V., Abramenko S. A., Dontsov D. Yu. Kinetika rosta diffuzionnoi prosloiki v medno-alyuminievykh kompozitakh [Kinetics of the

diffusion growth of the interlayer in copper-aluminum composites]. *Materialovedenie* = *Materials Science*, 2009, no. 1, pp. 24–28.

5. Shelyakov A. V., Glezer A. M., Fedotov V. T., Resner H., Vilde G. Strukturnye osobennosti kompozitsionnykh materialov, poluchennykh metodom zakalki iz rasplava [Structural features of composite materials obtained by the method of quenching from a melt]. *Materialovedenie* = *Materials Science*, 2010, no. 7, pp. 20–23.

6. Kolmakov A. G. Study of the structure, plastic deformation, and fracture of metals using a system approach. *Russian Metallurgy (metallurgy)*, 2004, vol. 2004, is. 4, pp. 384–391.

7. Nasakina E. O., Baykin A. S., Sergienko K. V., Leonov A.V., Kaplan M. A., Seregin A. V., Myasnikova N. V., Sevostyanov M. A., Kolmakov A. G., Simakov S. V. Formation and research of silver–nitinol composite material for medical purposes. *Inorganic materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 112–117.

8. Geller A. Yu. Instrumental'nye stali [Tool steels]: 4th ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 584 p.

9. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Klementyev D. S. Struktura i svoistva korrozionnostoikikh i iznosostoikikh bimetallicheskikh kompozitsionnykh materialov [Structure and properties of corrosion-resistant and wear-resistant bimetallic composite materials]. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2021. 120 p.

10. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Shatulsky A. A., Klementyev D. S. Issledovanie mikrostruktury i mekhanicheskikh svoistv korrozionnostoikikh bimetallov, poluchennykh metodom nepreryvnoi razlivki [Research of microstructure and mechanical properties of corrosion-resistant bimetals obtained by the method of continuous casting]. Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Procurement production in mechanical engineering, 2019, vol. 17, no. 12, pp. 562–570.

11. Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Minaev I. V., Tikhonova I. V., Kolmakov A. G. Rol' protsessa zarodysheobrazovaniya v razvitii nekotorykh fazovykh perekhodov vtorogo roda [The role of the process of embryo formation in the development of some phase transitions of the second kind]. *Materialovedenie* = *Materials Science*, 2015, no. 1, pp. 15–21.

12. Gvozdev A. E., Zhuravlev G. M., Kolmakov A. G., Provotorov D. A., Sergeev N. N. Raschet deformatsionnoi povrezhdaemosti v protsessakh obratnogo vydavlivaniya metallicheskikh izdelii [Calculation of deformation damage in the processes of reverse extrusion of metal products]. *Tekhnologiya metallov = Technology of metals*, 2016, no. 1, pp. 23–32.

13. Zhuravlev G. M., Gvozdev A. E. Obrabotka stalei i splavov v intervale temperatur fazovykh prevrashchenii [Processing of steels and alloys in the temperature range of phase transformations]. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2016. 320 p.

14. Sergeev N. N., Gvozdev A. E., Starikov N. E., Zolotukhin V. I., Sergeev A. N., Breki A. D., Kuzovleva O. V., Zhuravlev G. M., Provotorov D. A. Tekhnologiya metallov i splavov [Technology of metals and alloys]; ed. by prof. N. N. Sergeev. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2017. 490 p.

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

16. Sergeev N. N., Kutepov S. N., Sergeev A. N., Kolmakov A. G., Izvolsky V. V., Gvozdev A. E. Dlitel'naya prochnost' armaturnoi stali 22X2G2AYu pri ispytaniyakh na korrozionnoe rastreskivanie v kipyashchem rastvore nitratov [Long-term strength of reinforcement steel 22X2G2A when testing for corrosion cracking in a boiling solution of nitrates]. *Deformatsiya i razrushenie materialov = Deformation and destruction of materials*, 2019, no. 8, pp. 33–39.

17. Gvozdev A. E. Ekstremal'nye effekty prochnosti i plastichnosti v metallicheskikh vysokolegirovannykh slitkovykh i poroshkovykh sistemakh [Extreme effects of strength and plasticity in high-alloy metal ingot and powder systems]. 2th ed., red. and add. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2019. 476 p.

18. Shorshorov M. H., Gvozdev A. E., Zolotukhin V. I., Sergeev A. N., Kalinin A. A., Breki A. D., Sergeev N. N., Kuzovleva O. V., Starikov N. E., Maliy D. V. Razrabotka progressivnykh tekhnologii polucheniya i obrabotki metallov, splavov, poroshkovykh i kompozitsionnykh nanomaterialov [Development of progressive technologies for obtaining and processing metals, alloys, powder and composite nanomaterials]. Tula, Tula St. Univ. Publ., 2016. 235 p.

19. Gvozdev A. E., Zhuravlev G. M., Kolmakov A. G. Formirovanie mekhanicheskikh svoistv uglerodistykh stalei v protsessakh vytyazhki s utoneniem [Formation of mechanical properties of carbon steels in the processes of drawing with thinning]. *Tekhnologiya materialov = Materials technology*, 2015, no. 11, pp. 17–29.

20. Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Provotorov D. A., Minaev I. V., Sergeev N. N., Tikhonova I. V. Vliyanie raznozernistosti austenita na kinetiku perlitnogo prevrashcheniya v malo- i sredneuglerodistykh nizkolegirovannykh stalyakh [Influence of austenite heterogeneity on the kinetics of perlite transformation in low - and medium-carbon low-alloy steels]. *Materialovedenie = Materials Science*, 2014, no. 7, pp. 23–26.

21. Gvozdev A. E., Sergeev N. N., Minaev I. V., Tikhonova I. V., Sergeev A. N., Khonelidze D. M., Maly D. V., Golyshev I. V., Kolmakov A. G., Provotorov D. A. Temperature distribution and structure in the heat-affected zone for steel sheets after laser cutting. *Inorganic materials: applied research*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 148–152.

22. Sergeev N. N., Minaev I. V., Tikhonova I. V., Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Maliy D. V. Selection of laser cutting modes for engineering steel

Металлургия и материаловедение / Metallurgy and Materials Science

sheets to ensure the required surface quality properties. *Inorganic materials: applied research*, 2020, vol. 11, no. 4, pp. 815–822.

23. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Kolmakov A. G., Klementyev D. S. The influence of heat treatment on the formation of residual stresses in the wear-resistant bimetallic material Steel 60 - Steel 15 - Steel 60. *Inorganic materials: applied research*, 2021, vol. 12, no. 1, pp. 5–9.

Информация об авторах / Information about the Authors

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

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

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

Гвоздев Александр Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9292-1813 Nikolay N. Sergeev, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor the Department of Technology and Service, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: technology@tspu.tula.ru

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

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

Alexander Y. Gvozdev, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation, e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9292-1813 Агеева Екатерина Владимировна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ageeva-ev@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8457-6565

Клементьев Денис Сергеевич, аспирант кафедры технологии и сервиса, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, г. Тула, Российская Федерация, e-mail: denis.klementev.93@mail.ru **Ekaterina V. Ageeva,** Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Technology Materials and Transport, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ageeva-ev@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8457-6565

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

ФИЗИКА

PHYSICS

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.911

Кинетика формирования ленгмюровских пленок из стабилизированных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS

А. П. Кузьменко¹, Е. А. Новиков¹, В. В. Родионов¹, А. В. Кузько¹, Д. П. Аникин², Д. В. Крыльский³, С. В. Дежуров³

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

² ООО «РУСИД»

Территория Северная Промзона, уч. 95/5, г. Армавир 352900, Российская Федерация

³ Научно-исследовательский институт прикладной акустики ул. 9 Мая 7А, г. Дубна 141980, Российская Федерация

e-mail: aadmitr@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Сформировать пленочную структуру из стабилизированных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS методом Ленгмюра – Блоджетт и комплексно охарактеризовать ее с привлечением современных наноинструментальных методов.

Методы. Определение морфологии поверхностей методом атомно-силовой микроскопии; химической структуры по комбинационному (рамановскому) рассеянию света; размеров квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, в том числе методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Результаты. На коллоидной системе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных триоктилфосфином и его оксидом, получено семейство изотерм сжатия ленгмюровских монослоев. Из анализа изотерм установлены рациональные параметры формирования ленгмюровской пленки и ее переноса на твердую подложку. Установлено, что управляющими параметрами формирования квантовых точек в ленгмюровскую пленку являются: температура водной субфазы, поверхностная концентрация квантовых точек. Решающая роль при осаждении пленки отводится скорости движения диппера.

С помощью атомно-силовой микроскопии в пленочной структуре выявлена ее регулярность, определен латеральный размер агрегатов стабилизированных квантовых точек (порядка 50 нм). Методом комбинационного рассеяния света обнаружены продольные оптические фононные моды, характерные для CdSe/CdS/ZnS.

Проведен теоретический расчет положения ленгмюровских барьеров, когда между ними формируется монослойная структура с гексагональной плотной упаковкой квантовых точек.

© Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В., Кузько А. В., Аникин Д. П., Крыльский Д. В., Дежуров С. В., 2021

Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В. и др. Кинетика формирования ленгмюровских пленок ... 87

Заключение. Метод Ленгмюра – Блоджетт, позволяющий формировать квантовые точки в пленочные структуры, выступает в качестве альтернативы, например, элеонным методам, отличаясь автоматизированностью, повторяемостью и неприхотливостью к условиям внешней среды. С помощью метода атомно-силовой микроскопии удается установить рациональный режим формирования ленгмюровских пленок с последующей их комплексной характеризацией.

Ключевые слова: технология Ленгмюра – Блоджетт; квантовые точки; изотерма сжатия; самоорганизация.

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.

Для цитирования: Кинетика формирования ленгмюровских пленок из стабилизированных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS / А. П. Кузьменко, Е. А. Новиков, В. В. Родионов, А. В. Кузько, Д. П. Аникин, Д. В. Крыльский, С. В. Дежуров // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 86–103.

Поступила в редакцию 01.04.2021

Подписана в печать 30.04.2021

Опубликована 16.06.2021

Kinetics of Formation of Langmuir Films from Stabilized Quantum Dots CdSe / CdS / ZnS

Aleksandr P. Kuzmenko¹ , Evgeny A. Novikov¹, Vladimir V. Rodionov¹, Anna V. Kuzko¹, Dmitry P. Anikin², Dmitry V. Krylsky³, Sergey V. Dezhurov³

¹ Southwest State University50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

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

³ Research Institute of Applied Acoustics9-th May str. 7A, Dubna 141980, Russian Federation

🖂 e-mail: aadmitr@yandex.ru

Abstract

Purpose of research. Form a film structure from stabilized CdSe/CdS/ZnS quantum dots by the Langmuir – Blodgett method and comprehensively characterize it using modern nanoinstrumental methods.

Methods. Determination of surface morphology by atomic force microscopy; chemical structure by Raman scattering of light; the size of CdSe/CdS/ZnS quantum dots, including by the method of small-angle X-ray scattering.

Results. A family of compression isotherms of Langmuir monolayers is obtained on a colloidal system of CdSe / CdS / ZnS quantum dots stabilized by trioctylphosphine and its oxide. From the analysis of isotherms, rational parameters of the formation of a Langmuir film and its transfer to a solid substrate have been established. It is found that the control parameters of the formation of quantum dots in a Langmuir film are the temperature of the water subphase and the surface concentration of quantum dots. The decisive role in the deposition of the film is assigned to the speed of the dipper movement.

Atomic force microscopy revealed its regularity in the film structure, and determined the lateral size of the aggregates of stabilized quantum dots (about 50 nm). Longitudinal optical phonon modes characteristic of CdSe/CdS/ZnS have been detected by the method of Raman light scattering.

A theoretical calculation of the position of Langmuir barriers is carried out when a monolayer structure with a hexagonal close packing of quantum dots is formed between them.

Conclusion. The Langmuir – Blodgett method, which allows the formation of quantum dots into film structures, acts as an alternative, for example, to eleonic methods, differing in automation, repeatability and unpretentiousness to environmental conditions. Using the method of atomic force microscopy, it is possible to establish a rational regime for the formation of Langmuir films with their subsequent complex characterization.

Keywords: Langmuir-Blodgett method; quantum dots; compression isotherm; self-organization.

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

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

For citation: Kuzmenko A. P., Novikov E. A., Rodionov V. V., Kuzko A. V., Anikin D. P., Krylsky D. V., Dezhurov S. V. Kinetics of Formation of Langmuir Films from Stabilized Quantum Dots CdSe / CdS / ZnS. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 86–103. (In Russ.)

Received 01.04.2021

Accepted 30.04.2021

Published 16.06.2021

Введение

Продиктованная временем тенденция к миниатюризации технических устройств или их компонентов в совокупности с завышением требований к их функциональным характеристикам актуализируют проведение всесторонних исследований ультрасовременных материалов [1–2]. К таковым можно отнести квазидвумерные структуры: например, ленгмюровские пленки из квантовых точек (КТ) [3-5]. Будучи простой в исполнении и неприхотливой к условиям окружающей среды, технология Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) давно доказала свою функциональность и эффективность. Область практического применения ЛБ пленок, в том числе из КТ, стремительно расширяется [6–7]. Одной из областей активного применения ЛП стала фотовольтаика, что уже позволило

в 1,5 раза увеличить КПД за счет применения в качестве фотоэлектрических преобразователей КТ [8], так же как переход от жидкокристаллической основы в дисплейной технике на квантоворазмерные материалы на КТ, что позволит повысить частоту строчной развертки до нескольких сотен герц, оптическую контрастность с высоким коэффициентом цветопередачи, при рекордно высоком быстродействии [9].

В основе формирования ЛБструктур лежат процессы и явления, связанные с самосборкой и самоорганизацией, как естественное физическое свойство всех квантовых и наноразмерных систем [10]. Более того, основой метода ЛБ являются именно процессы самосборки и самоорганизации, а использование в качестве управляющих воздейКузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В. и др.

ствий задаваемой скорости движения барьеров, действующих на КТ, хаотично распределенные на поверхности субфазы, обеспечивает выполнение всех необходимых и достаточных условий для их реализации. При движении барьеров достигается уменьшение рабочей площади, снижение тепловой подвижности КТ и обусловливает их группирование, формирование островков и объединение в сплошную ЛБ-пленку. Следует отметить, что такое пленочное образование полностью соответствует состоянию устойчивого равновесия, а варьирование скорости движения барьеров обеспечивает его однозначный выбор. Фактически сформированная ЛБ пленочная структура играет роль дополнительного канала для создания равновесного состояния для баланса энергий: подводимой и потенциальной энергии, определяемой силами за счет конкурентного вклада сил стерического отталкивания и вандер-ваальсовского притяжения, что само по себе представляет как научный, так и практический интерес [11–13].

Целью настоящего исследования являлось получение ЛБ-пленок из стабилизированных КТ CdSe/CdS/ZnS и их комплексная характеризация с привлечением современного аналитического наноинструментария.

Материалы и методы

В настоящей работе изучена коллоидная система (КС) стабилизированных КТ CdSe/CdS/ZnS, полученная методом горячей инжекции в Научно-исследовательском институте прикладной аку-

стики (г. Дубна), а также ЛБ-пленки, полученные на ее основе. Образцы КТ, синтезированные указанным методом, характеризуются высоким уровнем монодисперсности, равномерности распределения в растворе и отсутствием примесных включений, в том числе продуктов окисления [14-16], т. е. наделены всем комплексом конкурентных основных свойств и характеристик, что достигается термостабилизацией в реакторе за счет интенсивного перемешивания в инертной газовой среде (аргон). Исследуемая КС на основе легколетучего ксилола сохраняет высокую химическую стабильность благодаря использованию стабилизирующей поверхностно-активной оболочки, обеспечивающей как агрегативную устойчивость, так и прочную ковалентную связь.

Следует подчеркнуть, что КС из КТ, в которых растворителем является ксилол, а в качестве стабилизатора КТ выступает триоктилфосфин (ТОР) и его оксид (ТОРО), наилучшим образом подходят для создания пленочных структур методом ЛБ [17–18].

Методом факторного анализа установлены рациональные значения управляющих параметров формирования однородных ЛБ-пленок (в частности, температуры субфазы, скоростей движения барьеров и диппера, а также концентрации КТ на поверхности субфазы в исходном состоянии системы). Решающая роль среди этих параметров отводится температуре субфазы и скорости диппера, а концентрация КТ на поверхности субфазы и скорость движения барьеров, как будет показано в дальнейшем, определяют лишь время наступления плотноупакованного состояния наночастиц в монослое. При этом чем больше скорость и концентрация, тем быстрее наступает это состояние в пределах данной ленгмюровской ванны.

Для изучения кинетики формирования ЛБ-пленок из КТ, как правило, используется метод изотерм [18–19]. Структурно изотермы сжатия $\pi(A)$ ЛБ монослоев содержат сведения о различных этапах их образования, как это проиллюстрировано на рисунке 1. Здесь участок I соответствует «жидкому» состоянию ЛБ-пленки, участок II – «твердому», с соответствующими удельными площадями КТ A, определяемыми линеаризацией соответствующего участка изотермы $\pi(A)$. При этом, как показывает эксперимент, численные значения удельных площадей A_{x} и A_{T} в пределах одной изотермы отличаются в 1,1–1,3 раза.



Рис. 1. Изотерма сжатия ЛБ-монослоя с указанием характерных ее участков **Fig. 1.** Compression isotherm of a LB monolayer with indication of its sections

Такое соотношение подтверждается следующим качественным описанием, в котором ЛБ-пленка рассматривается в рамках комбинаторной геометрии. В предположении, что отдельные КТ являются сферами одинакового радиуса [20], устойчивое равновесие планарной решетки достигается в гексагональной плотной упаковке (ГПУ) наночастиц, входящих в ее состав, как проиллюстрировано на рисунке 2, *а*. Из графического представления наглядно видно, что удельная площадь складывается из площади, занимаемой непосредственно одной КТ (πR^2), и площади двух прилегающих к ней гипоциклоидальных «зазоров» ($2R^2\sqrt{3}-\pi R^2$). Таким образом удельная площадь одной КТ может быть рассчитана по формуле

$$A_6 = 2R^2 \sqrt{3}$$
.

Помимо этого, согласно [20], при упорядочении КТ может формироваться планарная решетка в виде тетрагональной упаковки (ТУ), проиллюстрированной на рисунке 2, *б*. В этом случае удельная площадь определится как

$$A_{\Lambda} = 4R^2$$

Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В. и др.

В таком описании достигается достаточно хорошее численное согласие отношения A_4/A_6 , составившего ~1,15, с его величиной, определенной по наблюдаемым изотермам $\pi(A)$ (см. рис. 1). Этот результат свидетельствует о возникновении в процессе формирования ЛБ-



монослоя фазового структурного перехода II рода. Доминирующий в «жидкофазном» состоянии монослой с тетрагональным типом планарной решетки из КТ сменяется на более плотную – гексагональную, когда упаковка наночастиц КТ приближается к «твердофазному» состоянию [18].







Рис. 2. Типы возможных планарных сечений плотных упаковок КТ в ЛБ-монослое: *а* – гексагональная; *б* – тетрагональная

Fig. 2. Types of possible planar sections of close packings of QDs in an LB monolayer: a - hexagonal; b - tetragonal

Визуализация структурных превращений *in situ* формирования ЛБ-монослоев осуществлялась на микроскопе Брюстера KSV Nima MicroBAM (рис. 3). Источником света в установке являлся лазерный диод с длиной волны излучения 659 нм, максимальной мощностью 30 мВт, что не могло вызывать сколь-нибудь значимых термоконвекционных явлений на поверхности субфазы. В микроскопе используется гелий-неоновый лазер, луч от которого линейно дополяризуется до 100% поляризатором, скрещенным с анализатором. Интенсивность отраженного от поверхности водной субфазы луча, падающего под углом Брюстера (~53,1), минимальна. При его падении на поверхность с ЛБ-монослоем интенсивность отраженного луча увеличивается. Отраженный луч попадает на USB-камеру и компьютер. В контрасте серого изображения от отраженного света в виде темных и светлых областей можно однозначно как идентифицировать домены ЛБ-монослоя, так и проследить их кинетику. Интерференция отраженных от поверхности субфазы и дна ленгмюровской ванны лучей устраняется черной клинообразной пластинкой, либо поглощающей большую часть лазерного излучения, либо предотвращающей попадание отраженного света в видеокамеру.





Fig. 3. Formation of images of an LB monolayer in a Brewster microscope

Совмещение временной развертки изотермы сжатия ЛБ-монослоя с брюстеровскими изображениями монослоя (рис. 4) наглядно позволило зафиксировать момент формирования монослоя с ГПУ, т. е. структурный фазовый переход II рода. На временной развертке представлена изотерма сжатия монослоя, сформированного из 1 мкл 5%-го раствора КТ CdSe/CdS/ZnS. На выделенных участках представлены соответствующие им брюстеровские изображения ЛБ-монослоя: участки I–II соответствуют слиянию разрозненных островковых структур в сплошную пленку, на участке III явно наблюдается максимальная сплошность монослоя, что дает основание говорить о формировании ГПУ, тогда как в дальнейшем (участки IV и V) возникают нарушения сплошности, происходит разбиение на отдельные сектора, что указывает на ее коллапсирование.



Рис. 4. Временная развертка изотермы сжатия ЛБ-монослоя, проиллюстрированная брюстеровскими изображениями

Fig. 4. Time scan of the compression isotherm of a LB monolayer (inset - its Brewster images)

Результаты и их обсуждение

Осаждение ЛБ-пленок осуществлялось на твердые подложки монокристаллического сапфира или на поверхности со свойством усиления рамановского рассеяния (SERS). Рациональные параметры формирования ленгмюровской пленки и ее переноса на твердую подложку были определены из анализа изотерм, что позволило также выбрать из совокупности всех управляющих параметров на стадии формирования из КТ ленгмюровской пленки температуру водной субфазы, скорость барьеров и поверхностную концентрацию КТ, а для финишной стадии – скорость движения диппера. С этой целью были изучены температурные зависимости коэффициента переноса *k* ЛБ-монослоя, приведенные на рисунке 5.





Из представленного семейства кривых, изображающих зависимость коэффициента переноса k от порядкового номера N слоя в ЛБ-пленке при указанных температурах субфазы T, видно, что лишь первый слой переносится на подложку, практически не разрушаясь (k~1). Каждый последующий слой осаждается фрагментарно (0 < k < 1), а в некоторых случаях уже осажденные КТ возвращаются обратно на поверхность субфазы (k < 0). Несмотря на то, что при N > 2усредненный коэффициент переноса увеличивается с падением температуры, он по-прежнему крайне мал (порядка 0–0,2). Это доказывает, что эксперименты по формированию и осаждению ЛБ-пленок могут вполне проводиться при фиксированной температуре, в том числе при комнатной.

Формирование сплошного пленочного покрытия зависит не только от количества слоев, но и от скорости движения диппера: которая определяет силу, противодействующую поверхностному натяжению. Баланс этих сил обеспечивает сплошность и регулярность ЛБ-пленочной структуры. Эмпирически установлено, что рациональное значение скорости диппера составило 20 мм/мин.

ACM-изображение (рис. 6) демонстрирует однослойную ЛБ-пленку из КТ CdSe/CdS/ZnS, полученную из 1 мкл их раствора. Структура обладает достаточно высоким уровнем упорядоченности, что подтверждается ее трехмерным видом с максимумом по Z-координате не более 2 нм при пространственном разрешении в этом направлении до 30 пм. Более того, на ACM-изображении выделены области четкой ГПУ упаковки из КТ с характерными базовыми размерами от 7,0 до 8,5 нм.



Рис. 6. ACM-изображение монослойной ЛБ-пленки из KT CdSe/CdS/ZnS, осажденной на монокристалле сапфира

Fig. 6. AFM image of a CdSe/CdS/ZnS QDs LB-monolayer deposited on a sapphire single crystal

АСМ-изображение позволяет также определить латеральные размеры КТ, из которых сформирована ЛБ-пленка: 2–8 нм. Это согласуется с данными малоуглового рентгеновского рассеяния – МУРР (рис. 7). По данным МУРР КС из КТ достаточно монодисперсна, размер КТ не превышает 10 нм.

Химическая структура пленки может быть определена методом комбинационного рассеяния света (КРС – AIST-NT OmegaScope, $\lambda = 532$ нм, P = 50 мВт, спектральное разрешение 3 см⁻¹, пространственное разрешение 0,5 мкм). Однако интенсивность КРС рассеяния ввиду малой толщины пленки, составляющей несколько монослоев из КТ, оказывается незначительной. Для снятия этого ограничения была нанесена ЛБпленка из четырех слоев исследуемой КС на SERS-подложку. Именно благодаря поверхностному усилению достигается рост интенсивности КРС 2,2×10⁶ за счет возбуждения поверхностных плазмонов [21]. Была применена SERSподложка из кремния, в которой эффект гигантского усиления достигался за счет нанесенных на поверхность наночастиц Аg с гомогенным размером 2 нм.





Рис. 7. Кривая интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного на КС стабилизированных КТ CdSe/CdS/ZnS

Fig. 7. X-ray intensity curve scattered on a colloidal system of stabilized CdSe/CdS/ZnS QDs

Спектр КРС (рис. 8) для структуры CdSe/CdS/ZnS характеризуется двумя интенсивными пиками. Пик 205,02 см⁻¹ соответствует оптической поперечной SO_{CdSe}, а 209,49 см⁻¹ – продольной (LO_{CdSe}) модам фононных возбуждений. Линия 295,61 см⁻¹ отвечала колебаниям в тонкой оболочке CdS вокруг ядра CdSe. Калибровочной линией наблюдаемых возбуждений являлся пик на частоте 521 см⁻¹, в точности совпадающий со значением, характерным для кремния. Его возникновение косвенно подтверждено малостью толщины исследуемых ЛБ-пленок в полном соответствии с ее расчетной величиной, полученной с учетом данных АСМ и МУРР – 2–8 нм (см. рис. 6 и 7).



Рис. 8. Спектр КРС четырехслойной ЛБ-пленки из КТ CdSe/CdS/ZnS (время экспозиции 60 с)

Fig. 8. Raman spectrum of a CdSe/CdS/ZnS QDs LB monolayer (exposure time 60 s)

В соответствии с представленным качественным расчетом, построенным на комбинаторной геометрии (см. рис. 2), наиболее плотной упаковкой в ЛБ-пленке является ГПУ упорядочение частиц. На этой основе нами предпринята попытка математического расчета положения барьеров, при котором заключенная между ними пленка приобретет структуру типа ГПУ. Если положить, что d_{max} – расстояние между барьерами в их исходном положении (с учетом реальных размеров ванны $d_{\text{max}} = 0,315$ м), а *d*-расстояние между барьерами, при котором достигается плотная упаковка в виде ГПУ из КТ, то искомое положение барьеров составит

$$\Delta d = \frac{1}{2} \left(d_{\max} - d \right). \tag{1}$$

Множитель 1/2 учитывает синхронность движений барьеров навстречу друг другу. Так как величина d фактически определяется отношением площади монослоя S к ширине ленгмюровской ванны w, то она может быть выражена

$$d = \frac{S}{w}.$$
 (2)

При расчете площади формируемого ЛБ-монослоя S учтем удельную площадь, приходящуюся на одну КТ: $A_6 = 2R^2\sqrt{3}$, и их число в монослое *N*, которое определяется через объем раствора V и концентрацию КТ в нем C с учетом объема только КТ $\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot N$ и их площади с прилегающими пустотами

(для ГПУ в форме гипоциклоиды) $\pi R^2 + 2R^2 \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}\right)$: $S = \frac{3\sqrt{3} \cdot C \cdot V}{2\pi r}.$ (3)

На основании (1)-(3) получена формула, определяющая положение ленгмюровских барьеров при плотной упаковке типа ГПУ:

$$\Delta d = \frac{1}{2} \left(d_{\max} - \frac{V}{\xi \cdot w} \right), \tag{4}$$

где введена $\xi = \frac{2\pi r}{3\sqrt{3} \cdot C}$.

С учетом задаваемой скорости движения барьеров υ по (4) может быть определен момент времени Δt относительно начала движения барьеров, когда ЛБ-пленка приобретает структуру ГПУ:

$$\Delta t = \frac{1}{2\upsilon} \left(d_{\max} - \frac{V}{\xi \cdot w} \right).$$
 (5)

Расчетное время такого упорядочения в ЛБ-пленке, согласно (5) (для V = 1 мкл, $\upsilon = 5$ мм/мин, w = 0,075 м, $R = 5 \cdot 10^{-9}$ м и C = 0.05) составило 1228 с. В соответствии с опытно наблюдаемыми изотермами (см. рис. 4) время, когда происходит коллапс в формируемой ЛБ-пленке, наступает значительно позже – лишь спустя 1640 с после начала движения барьеров.

Как выше показано, возникновение ЛБ пленок с ГПУ структурой в соответствии (5) значительно опережает их коллапс. Это позволило нам качественно

96

Кузъменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В. и др. проиллюстрировать (рис. 9) изотермические превращения при сближении барьеров. До границы рассчитанного выше времени ГПУ упаковки, составившего 1228 с, согласно типичному 3D ACMизображению ЛБ-пленки (вставка I на рис. 9) она характеризуется максимально допустимой высотой, составившей 2 нм, т. е. сопоставимой с минимальным размером КТ, что свидетельствовало о высоком уровне их сплошности и однородности. В то же время при дальнейшем сближении барьеров, превышающем теоретически установленКинетика формирования ленгмюровских пленок ... 97

ный временной порог, по данным брюстеровской микроскопии (вставка III на рис. 9) становится явно заметен коллапс ЛБ пленки. Такой сценарий развития процесса формирования ленгмюровских пленок подтверждается экспериментально как по просвечивающему электронно-микроскопическому изображению регулярной структуры из КТ с ГПУ упаковкой до установленной нами временной границы (вставка II на рис. 9), так и ее флуоресцентным изображением после нее (вставка IV на рис. 9), согласно [19].



- Рис. 9. Фазовые превращения ЛБ-монослоя из стабилизированных КТ (на вставках: I 3D ACM изображение ЛБ-пленки со структурами ГПУ; II просвечивающее электронномикроскопическое изображение регулярной структуры из КТ с ГПУ упаковкой по данным из [19]; III – брюстеровское изображение коллапса ЛБ-монослоя; IV – флуоресцентное изображение коллапса ЛБ-монослоя по данным из [19])
- Fig. 9. Phase transformations of a stabilized QDs LB monolayer (insets: I 3D AFM image of a LB film with HCP structures; II transmission electron microscopic image of a regular structure of QDs with HCP packing according to [19]; III Brewster image of LB monolayer collapse; IV fluorescent image of LB monolayer collapse according to [19])

Выводы

1. С помощью комбинаторной геометрии показано, что фазовый переход в ЛБ-монослое обусловлен трансформацией тетрагональной плотной упаковки в гексагональную, что подтверждено совпадением теоретических удельных площадей КТ с их эмпирическими значениями.

2. Получена формула для расчета координат и времени сближения подвижных барьеров, при которых формируется ЛБ-монослой с ГПУ упаковкой, которые полностью совпадают с данными, полученными по результатам анализа кинетики их формообразования методом брюстеровской микроскопии.

3. Установлено, что если скорость движения барьеров и поверхностная

концентрация КТ в исходном состоянии системы определяют лишь момент формирования монослоя с ГПУ, то скорость диппера напрямую влияет на качество ЛБ-пленки. На этом основании рациональный режим формирования и осаждения ЛБ-пленки по скорости соответствует 20 мм/мин, при этом температура субфазы может быть сопоставима с комнатной.

4. На сапфировой подложке сформирована однослойная ЛБ-пленка из КТ, которая характеризуется высокой степенью упорядоченности с образованием в ее структуре в том числе ГПУ.

5. Химическая структура ЛБ-пленки по данным КРС соответствует CdSe/ CdS/ZnS, что подтверждено возбуждением характерных продольных и поперечных оптических фононных мод.

Список литературы

1. Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications / K. Khan, A. Khan Tareen, M. Aslam [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2020. Vol. 8(2). P. 387–440. http://doi.org/10.1039/C9TC04187G.

Quantum engineering of transistors based on 2D materials heterostructures / G. Iannaccone, F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Fiori // Nature nanotechnology. 2018. Vol. 13. P. 183–191. http://doi.org/10.1038/s41565-018-0082-6/

3. Electronic properties of A2B6 quantum dots incorporated into Langmuir–Blodgett films / A. I. Mikhailov, V. F. Kabanov, I. A. Gorbachev [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017. Vol. 81. P. 1472–1475. http://doi.org/10.3103/S1062873817120231.

4. Горбачев И. А., Штыков С. Н., Глуховской Е. Г. Получение и флуоресценция многослойных пленок Ленгмюра – Блоджетт, содержащих квантовые точки CdSe/CdS/ZnS // Известия Саратовского университета. Новая серия: Физика. 2015. Т. 15, № 1. С. 40–45.

Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В. и др. Кинетика формирования ленгмюровских пленок ... 99

5. Quantum dots: Next generation of smart nano-systems / M. A. Jahangir, S. J. Gilani, A. L. Muheem [et al.] // Pharmaceutical Nanotechnology. 2019. Vol. 7. P. 234–245. http://doi.org/10.2174/2211738507666190429113906.

6. Antibacterial and antibiofouling properties of light triggered fluorescent hydrophobic carbon quantum dots langmuir–blodgett thin films / N. K. Stanković, M. Bodik, P. Siffalovic [et al.] // ACS American Chemistry Engineering. 2018. Vol. 6 (3). P. 4154–4163. http://doi.org/ 10.1021/acssuschemeng.7b04566.

7. Photoluminescence of the PbS quantum dots fabricated by the Langmuir-Blodgett technique / D. V. Gulyaev, L. L. Sveshnikova, S. A. Bacanov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 864(1). P. 012074. http://doi.org/10.1088/1742-6596/864/ 1/012074.

8. Николенко Л. М., Разумов В. Ф. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах // Успехи химии. 2013. № 82. С. 429–448.

9. Chloride-induced thickness control in CdSe nanoplatelets / S. Christodoulou, J. I. Climente, J. Planelles [et al.] // Nano Letters. 2018. Vol. 18(10). P. 6248–6254. http://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02361.

10. Хакен Г. Информация и самоорганизация: Макроскопический подход к сложным системам / пер. с англ. Ю. А. Данилов, А. В. Берков, В. А. Белавин. М.: URSS: ЛЕНАНД, 2014. 317 с.

11. Self-organization of a sulfonamido-porphyrin in Langmuir monolayers and Langmuir – Blodgett films / D. M. Togashi, R. I. S. Romão, A. M. Gonçalves Da Silva [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. Vol. 7, No. 22. P. 3874–3883. http://doi.org/10.1039/ b506442b.

12. Langmuir–Blodgett self organized nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic performance / V. V. Kondalkar, S. S. Mali, R. R. Kharade [et al.] // RSC Advances. 2015. Vol. 5 (34). P. 26923–26931. http://doi.org/10.1039/C5RA00208G.

13. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 123–156.

14. Multiple families of magic-sized znse quantum dots via noninjection one-pot and hot-injection synthesis / L.-J. Zhang, X.-C. Shen, H. Liang, J.-T. Yao // Journal of Physical Chemistry. 2010. Vol. 114 (50). P. 21921–21927. http://doi.org/10.1021/jp1044282.

15. Особенности синтеза люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полярных и неполярных средах / Л. Б. Матюшкин, О. А. Александрова, А. И. Максимов [и др.] // Биотехносфера. 2013. № 2(26). С. 28–33.

16. Murray C., Norris J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperce CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // Journal of the American Chemical Society. 1993. Vol. 115. P. 8706–8715. http://doi.org/10.1021/ ja00072a025. 17. Formation and optoelectronic properties of graphene sheets with CdSe/CdS/ZnS quantum dots monolayer formed by Langmuir – Schaefer hybrid method / A. J. K. Al-Alwani, A. S. Chumakov, O. A. Shinkarenko [et al.] // Applied Surface Science. 2017. Vol. 424. P. 222–227. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.235.

18. Исследование многослойных структур на основе пленок Ленгмюра – Блоджетт, содержащих квантовые точки CdSe/ZnS / И. А. Горбачев, А. С. Чумаков, А. В. Ермаков [и др.] // Известия Саратовского государственного университета. Серия: Физика. 2013. Т. 13, № 2. С. 54–57.

19. Langmuir and Langmuir–Blodgett films of quantum dots / Jianmin Xu, Xiaojun Ji, Kerim Gattas Asfura [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2006. Vol. 284–285. P. 35–42. http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.046.

20. Alexandridis P., Olsson U., Lindman B. A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil) // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 2627–2638.

21. Акципетров О. А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 7, вып. 7. С. 109–116.

22. Preparation and spectroscopic investigation of colloidal CdSe/CdS/Zn Score/multishell nanostructure / Hai Le Ba, Nghia Nguyen Xuan, Pham Thu Nga [et al.] // Journal of Experimental Nanoscience. 2009. Vol. 4, No. 3. P. 277–283. http://doi.org/10.1080/17458080802178619.

References

1. Khan K., Khan Tareen A., Aslam M., eds. Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, vol. 8, pp. 387–440. http://doi.org/10.1039/C9TC04187G

2. Iannaccone G., Bonaccorso F., Colombo L., Fiori G. Quantum engineering of transistors based on 2D materials heterostructures. *Nature nanotechnology*, 2018, vol. 13, pp. 183– 191. http://doi.org/10.1038/s41565-018-0082-6

3. Mikhailov A. I., Kabanov V. F., Gorbachev I. A., eds. Electronic properties of A2B6 quantum dots incorporated into Langmuir–Blodgett films. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 81, pp. 1472–1475. http://doi.org/10.3103/ S1062873817120231

4. Gorbachev I. A., Shtykov S. N., Glukhovskoy E. G. Polucheniye i fluorestsentsiya mnogosloynykh plenok Lengmyura – Blodzhett, soderzhashchikh kvantovyye tochki CdSe/CdS/ZnS [Obtaining and fluorescence of multilayer Langmuir-Blodgett films containing CdSe/CDs/ZnS quantum dots]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya Seriya: Fizika* =

Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В. и др. Кинетика формирования ленгмюровских пленок ... 101

Proceedings of the Saratov State University. New Series: Physics, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 40–45.

5. Jahangir M. A., Gilani S. J., Muheem A. L., eds. Quantum dots: next generation of smart nano-systems. *Pharmaceutical Nanotechnology*, 2019, vol. 7, pp. 234–245. http://doi.org/10.2174/2211738507666190429113906

6. Stanković N. K., Bodik M., Siffalovic P., eds. Antibacterial and antibiofouling properties of light triggered fluorescent hydrophobic carbon quantum dots langmuir–blodgett thin films. *ACS American Chemistry Engineering*, 2018, vol. 6 (3), pp. 4154–4163. http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04566

7. Gulyaev D. V., Sveshnikova L. L., Bacanov S. A., eds. Photoluminescence of the PbS quantum dots fabricated by the Langmuir-Blodgett technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 864. http://doi.org/10.1088/1742-6596/864/1/012074

8. Nikolenko L. M., Razumov V. F. Kolloidnyye kvantovyye tochki v solnechnykh elementakh [Colloidal quantum dots in solar cells]. *Uspekhi khimii = Advances in chemistry*, 2013, no. 82, pp. 429–448.

9. Christodoulou S., Climente J. I., Planelles J., eds. Chloride-induced thickness control in CdSe nanoplatelets. *Nano Letters*, 2018, no. 18, pp. 6248–6254. http://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02361

10. Khaken G. Informatsiya i samoorganizatsiya: Makroskopicheskii podkhod k slozhnym sistemam [Information and self-organization: a macroscopic approach to complex systems]. Moscow, Mir Publ., 1981. 420 p.

11. Togashi D. M., Romão R. I. S., Gonçalves Da Silva A. M., eds. Self-organization of a sulfonamido-porphyrin in Langmuir monolayers and Langmuir–Blodgett films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, pp. 3874–3883. http://doi.org/10.1039/b506442b

12. Kondalkar V. V., Mali S. S., Kharade R. R., eds. Langmuir–Blodgett self organized nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic performance. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 26923–26931. http://doi.org/10.1039/C5RA00208G

13. Roldugin V. I. Samoorganizatsiya nanochastits na mezhfaznykh poverkhnostyakh [Self-organization of nanoparticles on interfacial surfaces]. *Uspekhi khimii = Advances in chemistry*, 2004, vol. 73, no. 2, pp. 123–156.

14. Zhang L.-J., Shen X.-C., Liang H., Yao J.-T. Multiple families of magic-sized ZnSe quantum dots via noninjection one-pot and hot-injection synthesis. *Journal of Physical Chemistry*, 2010, vol. 114(50), pp. 21921–21927. http://doi.org/10.1021/jp1044282

15. Matushkin L. B., Alexandrova O. A., Maksimov A. I. O., eds. Osobennosti sinteza lyuminestsiruyushchikh poluprovodnikovykh nanochastits v polyarnykh i nepolyarnykh sredakh [Features of the synthesis of luminescent semiconductor nanoparticles in polar and nonpolar media]. *Biotekhnosfera = Biotechnosphere*, 2013, no. 2, pp. 28–33.

16. Murray C., Norris J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperce CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, vol. 115, pp. 8706–8715. http://doi.org/10.1021/ ja00072a025

17. Al-Alwani A. J. K., Chumakov A. S., Shinkarenko O. A., eds. Formation and optoelectronic properties of graphene sheets with CdSe/CdS/ZnS quantum dots monolayer formed by Langmuir-Schaefer hybrid method. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 424, pp. 222–227. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.235

18. Gorbachev I. A., Chumakov A. S., Ermakov A. V., eds. Issledovaniye mnogosloynykh struktur na osnove plenok Lengmyura – Blodzhett, soderzhashchikh kvantovyye tochki CdSe/ZnS [Study of multilayer structures based on Langmuir-Blod-jett films containing CdSe/ZnS quantum dots]. *Izvestiya Saratov gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika* = *Proceedings of the Saratov State University. Series: Physics*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 54–57.

19. Jianmin Xu, Xiaojun Ji, Kerim Gattas Asfura, eds. Langmuir and Langmuir– Blodgett films of quantum dots. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 284–285, pp. 35–42. http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.046

20. Alexandridis P. A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil). *Langmuir*, 1998, no. 14, pp. 2627–2638.

21. Akcipetrov O. A. Giganskoe nelineino-opticheskie yavleniya na poverkhnosti metallov [Gigantic nonlinear optical phenomena on the surface of metals]. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* = *Soros Educational Journal*, 2001, no. 7, is. 7, pp. 109–116.

22. Hai Le Ba, Nghia Nguyen Xuan, Pham Thu Nga, eds. Preparation and spectroscopic investigation of colloidal CdSe/CdS/ZnS core/multishell nanostructure. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2009, vol. 4, no. 3, pp. 277–283. http://doi.org/10.1080/17458080802178619

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 Alexander P. Kuzmenko, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: apk3527@mail.ru ORCID: 0000-0001-7089-0692 Новиков Евгений Александрович, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: novikov.2403@mail.ru ORCID: 0000-0002-8824-1540

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

Кузько Анна Витальевна, кандидат физикоматематических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: avkuzko@mail.ru

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

Крыльский Дмитрий Вильямович, доктор химических наук, начальник Управления физико-химических технологий, ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики», г. Дубна, Российская Федерация, e-mail: dmitry.krilsky@niipa.ru

Дежуров Сергей Валерьевич, научный сотрудник, ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики», г. Дубна, Российская Федерация, e-mail: dezh@mail.ru ORCID: 0000-0002-4002-2197 **Evgeny A. Novikov**, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: novikov.2403@mail.ru ORCID: 0000-0002-8824-1540

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

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

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

Dmitry V. Krylsky, Dr. of Sci. (Chemistry), Head of the Department of Physical and Chemical Technologies, Research Institute of Applied Acoustics, Dubna, Russian Federation, e-mail: dmitry.krilsky@niipa.ru

Sergey V. Dezhurov, Researcher, Research Institute of Applied Acoustics, Dubna, Russian Federation, e-mail: dezh@mail.ru ORCID: 0000-0002-4002-2197 Оригинальная статья / Original article

УДК 538.91:544.526

Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана

М. А. Пугачевский¹ ⊠, В. А. Мамонтов¹, С. Н. Николаева¹, А. С. Чекаданов¹, В. М. Емельянов¹

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

⊠ e-mail: pmaximal@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Изучить особенности атомной и электронной структуры, элементного и фазового состава, оптических и фотокаталитических свойств наночастиц TiO₂ в зависимости от их размерных характеристик.

Методы. Характеризация размера и морфологии наночастиц диоксида титана с помощью сканирующего электронного микроскопа, оборудованного приставкой энергодисперсионного анализа (Oxford), а также сканирующим зондовым микроскопом OmegaScope (AIST-NT), сопряженным с конфокальным рамановским и флюоресцентным спектрометром; структурных особенностей с использованием дифрактометра малоуглового рентгеновского рассеяния с температурной камерой (–30…120°С); исследование в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектров поглощения образцов с помощью оптического спектрофотометра СФ-2000 в режиме характеризации на просвет; определения люминесцентных линий свечения дефектных уровней кристаллической структуры TiO₂ при облучении высокоэнергетическим спектром света ультрафиолетового диапазона; изучение каталитической активности наночастиц TiO₂ в реакции фотодеградации органического красителя метиленового синего в зависимости от содержания и размерного состава наночастиц.

Результаты. Установлено, что центрифугирование водных диспергированных смесей частиц диоксида титана позволяет получать нанодисперсные системы с предельным размером частиц до 30 нм. Ширина запрещенной зоны увеличивается с 2,98±0,05 эВ до 3,30±0,05 эВ при уменьшении размеров наночастиц от 35 до 20 нм. Показано, что с уменьшением размера частиц их фотокаталитическая активность значительно увеличивается.

Заключение. Предложен способ получения нанодисперсных частиц оксида титана с заданным предельным размером. Размерный эффект оказывает значительное влияние на строение и свойства диоксида титана, что позволяет, установив физико-химические закономерности, создавать на его основе высокоэффективные катализаторы и солнечные преобразователи.

Ключевые слова: диоксид титана; нанодисперсные системы; размерный эффект; функциональные дефекты; фотокаталитические 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 № 20-02-00599. Работа выполнена также при поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 2020 № 0851-2020-0035).

[©] Пугачевский М. А., Мамонтов В. А., Николаева С. Н., Чекаданов А. С., Емельянов В. М., 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 104–118

Для цитирования: Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, С. Н. Николаева, А. С. Чекаданов, В. М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 104– 118.

Поступила в редакцию 24.03.2021

Подписана в печать 27.04.2021

Опубликована 16.06.2021

Influence of the Size Factor on the Structure and Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles

Maksim A. Pugachevskii¹ ⊠, Vladimir A. Mamontov¹, Svetlana N. Nikolaeva¹, Alexander S. Chekadanov¹, Victor M. Emelaynov¹

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

⊠ e-mail: pmaximal@mail.ru

Abstract

Purpose of the study. Investigation of the antioxidant properties of ablated cerium dioxide nanoparticles under conditions of oxidative degradation of the organic dye methylene blue during the Fenton reaction, depending on their size and structural-phase characteristics.

Methods. Characterization of ablated cerium dioxide nanoparticles using transmission electron microscopy equipped with an energy Ω -filter and a scanning HAADF detector; examination in the visible and ultraviolet range of the absorption spectra of samples using an optical spectrophotometer; study of the antioxidant activity of ablated nanoparticles in the Fenton oxidative reaction using the example of the organic dye methylene blue depending on the content and size composition of cerium dioxide nanoparticles.

Results. Cerium dioxide nanoparticles with pronounced antioxidant properties have been obtained by laser ablation. With an increase in the content of CeO_2 nanoparticles, the antioxidant properties of a colloidal solution based on them increase. The dependences of the antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles on their dimensional and structural characteristics have been determined.

Conclusion. A new method for obtaining nanodispersed particles of cerium oxide enriched with functional structural defects is proposed. Cerium dioxide nanoparticles, ablated by pulsed laser radiation, are new nanomaterials that are antioxidants capable of inactivating reactive oxygen species in oxidative processes such as the Fenton reaction.

Keywords: cerium; dioxide nanoparticles; laser ablation; functional defects; antioxidant properties; Fenton reaction.

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

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-02-00599 A. This work was also supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (2020 No. 0851-2020-0035).

For citation: Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Nikolaeva S. N., Chekadanov A. S., Emelaynov V. M. A. Influence of the Size Factor on the Structure and Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 104–118. (In Russ.)

Received 24.03.2021

Accepted 27.04.2021

Published 16.06.2021

Введение

Уникальность физико-химических свойств диоксида титана обусловливает неослабевающий интерес исследователей к его изучению [1–3]. Так, благодаря высокой фотоактивности в ультрафиолетовой (УФ) области и в высокоэнергетичной части видимого света, TiO₂ может быть применен в широком спектре приложений: от фотокатализа и фотовольтаики до очистки органических загрязнений [4-6]. Известно, что высокая фотоактивность диоксида титана обусловлена его способностью генерировать электрон-дырочные пары на своей поверхности под действием облучающих световых фотонов с энергией выше 2,5...3,5 эВ [7–9]. Разделенные электрические заряды могут участвовать в каталитических окислительно-восстановительных реакциях с формированием активных форм кислорода, а также в образовании электрического потенциала в энергетических элементах [10; 11]. В наноразмерном состоянии значительно увеличивается площадь удельной поверхности вещества [12], что приводит к повышению его физико-химической активности [13]. Кроме того, с уменьшением размеров частиц вплоть до нанометровых могут проявляться различные квантовые эффекты, в частности изменение ширины запрещенной зоны [14], формирование в ней дополнительных энергетических уровней [15], связанных с дефектами структуры и др. [16; 17] Данная работа нацелена на установление особенностей атомной и электронной структуры, элементного и фазового состава, оптических и фотокаталитических свойств диоксида титана в зависимости от размеров наночастиц (НЧ).

Материалы и методы

Для исследования был выбран порошок диоксида титана особой химической чистоты, характеризуемый изначально широким размерным спектром от нескольких нанометров до субмикронных размеров. Данный порошок диспергировали ультразвуком в деионизированной воде в концентрации 0,1 г/л с целью формирования ультрадисперсных Полученные коллоидных растворов. растворы затем центрифугировали в высокоскоростной микроцентрифуге «Microspin Eppendorf» при скоростях вращения 800, 1000, 2000, 5000, 10000 и 13400 об/мин. Время спиннинговой обработки составляло 5 мин.

Размерные распределения коллоидных систем аблированных НЧ изучались с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Также морфология и размеры частиц TiO₂ характеризовались на атомно-силовом микроскопе AIST-NT SmartSPM. Далее выполнялись эксперименты по исследованию оптических и фотокаталитических свойств НЧ ТіО₂ на базе спектрофотометра СФ-2000, спектральный диапазон которого составляет 190...1100 нм. С помощью спектрофотометрического метода опрефотокаталитическая делялась активность НЧ TiO₂ в реакции фотодеградации органического красителя метиленового синего. Диапазон измерения спектра метиленового синего составлял 550...750 нм. Градуировочные кривые «содержание – оптическая плотность» строились по интенсивности пиков поглощения мономерных форм, для которых была характерна наименьшая метрологическая погрешность.

Фотокаталитические свойства НЧ диоксида титана изучались в зависимости от их содержания, времени и режимов центрифугирования коллоидных растворов на их основе.

Результаты и их обсуждение

Исследования сканирующей электронной (JEOL 6610LV) и атомно-силовой (Smart SPM AIST-NT) микроскопий показали (рис. 1), что размерный состав исходного порошка TiO₂ лежит в пределах от нескольких нанометров до субмикронных размеров. Ультразвуковое диспергирование и последующее центрифугирование позволяет ограничить предельный размер частиц в коллоидной системе вплоть до 30 нм.

Так, на рисунке 2 представлена функция распределения парных расстояний (PDDF), определенная с помощью МУРР, для нанодисперсной системы частиц TiO₂, подвергнутой центрифугированию при различных скоростях вращения. Согласно результатам предельный размер частиц при максимальной скорости вращения не превышал 30 нм.

Кроме того, аппроксимацией Гинье функции распределения интенсивности рентгеновского рассеяния была определена зависимость размера частиц от режима центрифугирования (рис. 3). Отличие размерных величин по Гинье и функции распределения парных расстояний свидетельствует о частичном формировании в растворах агломератов.



- **Рис. 1.** Изображения сканирующей электронной (а) и атомно-силовой (б) микроскопий от HЧ TiO₂, центрифугированных при 5000 об/мин
- Fig. 1. Images of scanning electron (a) and atomic force (b) microscopies for TiO₂ NPs centrifuged at 5000 rpm

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 104–118



- Рис. 2. Функция распределения парных расстояний по данным МУРР от НЧ TiO₂ после центрифугирования при различных скоростях вращения: а 800 об/мин; б 1000 об/мин; в 2000 об/мин; г 5000 об/мин; д 10000 об/мин; е –13400 об/мин
- Fig. 2. The distribution function of paired distances according to SAXS data from TiO2 NPs after centrifugation at different rotation speeds: a – 800 rpm; 6 – 1000 rpm; B – 2000 rpm; r – 5000 rpm; g – 10,000 rpm; e – 13400 rpm


Рис. 3. Зависимость размера частиц (МУРР, Гинье) от скорости центрифугирования

Fig. 3. Dependence of the particle size (SAXS, Guinier) on the speed of centrifugation

Из представленных данных видно, что с увеличением скорости центрифугирования предельный размер частиц в растворе уменьшается, таким образом, варьируя режимы центрифугирования, можно получать водные дисперсные системы с заданным предельным размером частиц TiO₂.

Согласно результатам дифракционного анализа (рис. 4) НЧ ТіО₂ обладают межплоскостными расстояниями, соответствующими и структуре рутила [18]: 3,23 Å; 2,48 Å; 1,98 Å; 1,62 Å, при этом наблюдались также дифракционные максимумы от фаз TiO₂, обогащенных структурными дефектами типа кислородных вакансий: 3,43 Å; 2,37 Å; 2,25 Å; 2,07 Å. Кроме того, ряд пиков соответствовали структуре SiO₂ от подложки.



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы от НЧ TiO₂ после центрифугирования при различных скоростях вращения: 0 об/мин; 5000 об/мин; 13400 об/мин; ■ – TiO₂; ◊ – SiO₂; ∘ – TiO_{2-x}

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiO2 NPs after centrifugation at different rotation speeds: 0 rpm; 5000 rpm; 13400 rpm; ■ - TiO₂; ◊ - SiO₂; ○ - TiO_{2-x}

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 104–118

По дифракционным максимумам по формуле Дебая – Шерера были оценены размеры областей когерентного рассеяния:

$$D = \frac{k\lambda}{\delta\cos\theta},\tag{1}$$

где k = 0,95 – постоянная; δ – ширина дифракционных максимумов на уровне половины амплитуды; θ – брегговский угол рассеяния; λ – постоянная излучения, равная 0,154 нм для Си на линии К α . Согласно произведенным оценкам средний размер *D* для НЧ ТіO₂ не превышал 20 нм.

В работе исследовались спектры оптического поглощения центрифугированных НЧ TiO₂ с целью выявления закономерностей влияния размерного фактора на электронную структуру частиц, в частности на ширину их запрещенной зоны.

Оптическую ширину запрещенной зоны $(E_{\rm g})$ можно характеризовать выражением

$$\alpha(h\upsilon) = \alpha_0(h\upsilon - E_g)^n, \qquad (2)$$

где α – коэффициент поглощения; hv – энергия фотона, эВ; a_0 – характеристический параметр, не зависящий от энергии фотона для соответствующих переходов; n – характеристический показатель, определяемый для прямых разрешенных оптических переходов как 0,5.

На рисунке 5 представлены результаты УФ-спектроскопии, где отчетливо виден край оптического поглощения.



Рис. 5. Спектральное поглощение НЧ ТіО₂ в УФ-области при скоростях центрифугирования: 800; 2000; 5000 13400 об/мин

Fig. 5. Spectral UV absorption of TiO2 NPs at centrifugation speeds: 800; 2000; 5000 13400 rpm

Из рисунка 5 видно, что с увеличением скорости центрифугирования происходит гипсохромный сдвиг края оптического поглощения, т. е. ширина запрещенной зоны увеличивается. Если сопоставить полученные данные с результатами МУРР, то получится, что ширина запрещенной зоны составляет для частиц размером: 35 нм – 2,98±0,05 эВ; 31 нм – 3,14±0,05 эВ; 28 нм – 3,18±0,05 эВ;

Были также проведены исследования люминесценции на центрифугированных НЧ ТіО₂. Было установлено, что в диапазоне длин волн 450...550 нм выделяется ряд линий свечения. При этом возбуждение люминесценции происходит только при длине волны менее

20 нм – 3,30±0,05 эВ.

400 нм, что объясняется наличием красной границы поглощения в области $E_{\rm g}$. Наличие линий свечения на спектрах люминесценции свидетельствует о существовании дефектов в структуре НЧ TiO₂. Анализ литературных данных позволяет предположить, что данные дефекты связаны с кислородными вакансиями [19].

В экспериментах по фотоокислительной деградации органического красителя метиленового синего было установлено снижение оптической плотности под действием УФ-облучения в присутствии катализатора НЧ ТіО₂ в исследуемом растворе (рис. 6), при этом на максимумах пика поглощения наблюдалось гипсохромное (коротковолновое) смещение.





Fig. 6. Absorption spectrum of a methylene dye solution with centrifuged TiO2 NPs after UV irradiation: 1 - 0 min; 2 - 15 min; 3 - 50 min; 4 - 150 min

Результаты исследований показали, что центрифугированные НЧ ТіО₂ обладают хорошими фотокаталитическими свойствами (рис. 7). Представленные значения были пронормированы на концентрацию частиц TiO₂ в водном растворе после центрифугирования в соот-

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 104–118 ветствии с предварительно определенными концентрационными градуировочными графиками. Было установлено, что фотокаталитические свойства нанодисперсных растворов TiO₂ значительно увеличиваются с ростом скорости центрифугирования, т. е. каталитическая активность частиц растет с уменьшением их размеров.



Рис. 7. Кинетические кривые зависимости степени разложения под УФ-облучением раствора красителя Meth Blue с фотокатализатором TiO₂ после центрифугирования при различной скорости вращения: 1 – без TiO₂; 2 – 0 об/мин; 3 – 800 об/мин; 4 – 5000 об/мин; 5 – 13400 об/мин

Fig. 7. Kinetic curves of the dependence of the degree of decomposition under UV irradiation of a Meth Blue dye solution with a TiO2 photocatalyst after centrifugation at different rotation speeds: 1 – without TiO₂; 2 – 0 rpm; 3 – 800 rpm; 4 – 5000 rpm; 5 – 13,400 rpm

Объясняя полученные результаты, можно отметить следующее: во-первых, согласно данным МУРР размер частиц с увеличением скорости центрифугирования уменьшается, значит, площадь активной поверхности у НЧ становилась больше.

Во-вторых, с уменьшением размеров НЧ увеличивалась E_g , что лежит в качественном согласии с размерным изменением E_g по формуле Брюса [20]:

$$\Delta E = E_{bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r R}, \quad (3)$$

где E_{bulk} — ширина запрещенной зоны массивного материала (для TiO₂ 1,6 эВ); m_{e} и m_{h} — соответственно эффективная масса электрона и дырка со значением 0,4 m_0 и 9,7 m_0 (m_0 — масса покоя электронов); ε_0 — электрическая проницаемость; ε_r — диэлектрическая проницаемость (10² для TiO₂); R — линейный размер наноструктуры.

Вследствие таких изменений уменьшается вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар. В-третьих, мелкие НЧ ТіО₂ обладают большей концентрацией поверхностных дефектов, о чем

диспергированных смесей с ростом скоминесценции. Данные дефекты могут рости вращения уменьшается вплоть до 30 нм при 13400 об/мин.

> 2. Согласно результатам дифракционного анализа НЧ ТіО2 обладают структурой ругила. Средний размер области когерентного рассеяния не превышает 20 нм.

> 3. С уменьшением размеров частиц TiO₂ от 35 до 20 нм ширина запрещенной зоны электронной структуры увеличивается с 2,98±0,05 эВ до 3,30±0,05 эВ.

> 4. Нанодисперсные водные системы TiO₂ в процессе окислительной деградации органического красителя метиленового синего под действием УФ-света обхорошими каталитическими ладают свойствами. Наибольшая фотокаталитическая активность проявляется в нанодисперсных растворах частиц TiO₂, обработанных в микроцентрифуге при скорости 13400 об/мин.

> 5. Высокая фотокаталитическая активность НЧ ТіО2 обусловлена ростом содержания функциональных дефектов на поверхности, число которых увеличивается с уменьшением размеров частиц.

Список литературы

1. Controlled synthesis and microstructural properties of Sol-Gel TiO₂ nanoparticles for photocatalytic cement composites / E. Cerro-Prada, S. García-Salgado, M. Á. Quijano, F. Varela // Nanomaterials. 2019. Vol. 9, is. 1. P. 1.

2. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges / Q. Guo, Q. Zhou, Z. Ma, X. Yang // Advanced Materials. 2019. Vol. 31, is. 50. P. 1901997-1902025.

3. Enhancement of the photokilling effect of TiO_2 in photodynamic therapy by conjugating with reduced graphene oxide and its mechanism exploration / H. Shang, D. Han,

свидетельствуют данные спектров лю-

оказывать двойное влияние на каталитическую эффективность НЧ. С одной стороны, дефекты являются ловушками для носителей зарядов, препятствуя их миграции на поверхность НЧ [21]. С другой стороны, дефекты порождают донорные и акцепторные уровни, расположенные, соответственно, вблизи зоны проводимости и валентной зоны, поэтому могут увеличивать концентрацию носителей зарядов [22]. Помимо этого, на поверхности НЧ дефекты могут служить активными центрами для формирования на них адсорбированных радикалов [23]. Таким образом, вышеобозначенные

факторы могут определять значительное повышение фотокаталитической активности нанодисперсных водных систем ТіО₂ после центрифугирования при больших скоростях вращения вплоть до 13400 об/мин.

Выводы

1. Предельный размер частиц TiO₂ в результате центрифугирования водных

M. Ma, S. Li, W. Xue, A. Zhang // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2017. Vol. 177. P. 112–123.

4. Heterojunction $CuO-TiO_2$ nanocomposite synthesis for significant photocatalytic hydrogen production / K. Manjunath, V. S. Souza, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, J. D. Scholten, J. Dupont // Materials Research Express. 2016. Vol. 3, is. 11. P. 1–7.

5. Microwave assisted sol-gel synthesis of titanium dioxide using hydrochloric and acetic acid ascatalysts / M. Andrade-Guel, L. Díaz-Jiménez, D. Cortés-Hernández, C. Cabello-Alvarado, C. Ávila-Orta, P. Bartolo-Pérez, P. Gamero-Melo // Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio. 2018. Vol. 58, is. 4. P. 171–177.

6. Pugachevskii M. A. Formation of TiO_2 nanoparticles by laser ablation and their properties // Nanoscience and nanotechnology letter. 2014. Vol. 6. P. 1–5.

7. Study of the effect of TiO₂ layer on the adsorption and photocatalytic activity of TiO₂-MoS₂ heterostructures under visible-infrared light / N. Cruz-González, O. Calzadilla, J. Roque, F. Chalé-Lara, J. K. Olarte, M. Meléndez-Lira, M. Zapta-Torres // International Journal of Photoenergy. 2020. Vol. 2020. P. 115–125.

8. Highly active and thermo-stable anatase TiO_2 photocatalysts synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method / C. H. Su, C. C. Hu, Y. C. C. Sun, Y. C. Hsiao // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. Vol. 59. P. 229–236.

9. Liu L., Li Y. Understanding the reaction mechanism of photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-based photocatalysts: A review // Aerosol and Air Quality Research. 2014. Vol. 14, is. 2. P. 453–469.

Ordered mesoporous black TiO₂ as highly efficient hydrogen evolution photocatalyst / W. Zhou, W. Li, J. Q. Wang, Y. Qu, Y. Yang, Y. Xie, K. Zhang, L. Wang, H. Fu, D. Zhao // Journal of the American Chemical Society. 2014. Vol. 136, is. 26. P. 9280–9283.

11. Pugachevskii M. A. Photocatalytic properties of titania nanoparticles obtained by laser ablation // Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8, is. 7–8. P. 432–436.

12. Karpovich N. F., Pugachevskii M. A., Shtarev D. S. Influence of synthesis conditions on the shape and size characteristics of TiO₂ nanocrystals // Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8, is. 11–12. P. 751–755.

13. Фотокаталитические свойства нанокомпозитов CuO/f-MУНТ и NiO/f- МУНТ и трубчатых наноструктур оксидов меди и никеля на их основе / М. А. Пугачевский, Ч. А. Хеин, В. В. Мамонтов, М. М. Тан, А. П. Кузьменко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 3. Р. 72–85.

14. Pugachevskii M. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium dioxide nanoparticles // Technical Physics Letters. 2013. Vol. 39, is. 1. P. 36–38.

15. Pugachevsky M. A. Effect of annealing on photoluminescent properties of titanium dioxide nanoparticles // Journal of Applied Spectroscopy. 2012. Vol. 79, is. 5. P. 834–837.

16. Triplet ground state of the neutral oxygen-vacancy donor in rutile TiO_2 / A . T. Brant, E. M. Golden, N. C. Giles, S. Yang, M. A. R. Sarker, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, D. A. Tryk, A. Manivannan, L. E. Halliburton // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2014. Vol. 89, is. 11. P. 115206.

17. Brant A. T. Ground state of the singly ionized oxygen vacancy in rutile TiO₂ // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114, is. 11. 113702 p.

18. Powder diffraction file / Joint Committee on Powder Diffraction Standards ASTM. Philadelphia PA, 1967. Card 1-1292.

19. Valentin C. Di, Pacchioni G., Selloni A. Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile TiO₂(110) surfaces // Physical Review Letters. 2006. Vol. 97, is. 16. P. 17155423–17155434.

20. The effect of surface morphology in copper oxide nanostructure to photo detector characteristics / A. Virdian, C. D. Satrya, E. Nurfani, Y. Darma // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2017. Vol. 877. P. 012024.

21. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // Surface Science Reports. 2003. Vol. 48, is. 5–8. P. 53–229.

22. First-principles study of native defects in anatase TiO₂ / S. Na-Phattalung, M. Smith, K. Kim, M.-H. Du, S.-H. Wei, S. Zhang, S. Limpijumnong // Physical Review B. 2006. Vol. 73, is. 12. P. 125205–125217.

23. Setvin M., Franchini C., Hao X. Direct view at excess electrons in TiO₂ rutile and anatase // Physical Review Letters. 2014. Vol. 113, is. 8. P. 086402–086416.

References

1. Cerro-Prada E., García-Salgado S., Quijano M. Á., Varela F. Controlled synthesis and microstructural properties of Sol-Gel TiO₂ nanoparticles for photocatalytic cement composites. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, is. 1, pp. 1.

2. Guo Q., Zhou Q., Ma Z., Yang X. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, is. 50, pp. 1901997–1902025.

3. Shang H., Han D., Ma M., Li S., Xue W., Zhang A. Enhancement of the photokilling effect of TiO₂ in photodynamic therapy by conjugating with reduced graphene oxide and its mechanism exploration. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2017, vol. 177, pp. 112–123.

4. Manjunath K., Souza V. S., Ramakrishnappa T., Nagaraju G., Scholten J. D., Dupont J. Heterojunction CuO-TiO₂ nanocomposite synthesis for significant photocatalytic hydrogen production. *Materials Research Express*, 2016. vol. 3, is. 11, pp. 1–7.

5. Andrade-Guel M., Díaz-Jiménez L., Cortés-Hernández D., Cabello-Alvarado C.,

Ávila-Orta C., Bartolo-Pérez P., Gamero-Melo P. Microwave assisted sol-gel synthesis of titanium dioxide using hydrochloric and acetic acid ascatalysts. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 2018, vol. 58, is. 4, pp. 171–177.

6. Pugachevskii M. A. Formation of TiO₂ nanoparticles by laser ablation and their properties. *Nanoscience and nanotechnology letter*, 2014. vol. 6, pp. 1–5.

7. Cruz-González N., Calzadilla O., Roque J., Chalé-Lara F., Olarte J. K., Meléndez-Lira M., Zapta-Torres M. Study of the effect of TiO₂ layer on the adsorption and photocatalytic activity of TiO₂-MoS₂ heterostructures under visible-infrared light. *International Journal of Photoenergy*, 2020, vol. 2020.

8. Su C. H., Hu C. C., Sun Y. C. C., Hsiao Y. C. Highly active and thermo-stable anatase TiO₂ photocatalysts synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, vol. 9, pp. 229–236.

9. Liu L., Li Y. Understanding the reaction mechanism of photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-based photocatalysts: A review. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, vol. 14, is. 2, pp. 453–469.

10. Zhou W., Li W., Wang J.Q., Qu Y., Yang Y., Xie Y., Zhang K., Wang L., Fu H., Zhao D. Ordered mesoporous black TiO₂ as highly efficient hydrogen evolution photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, is. 26, pp. 9280–9283.

11. Pugachevskii M. A. Photocatalytic properties of titania nanoparticles obtained by laser ablation. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, is. 7–8, pp. 432–436.

12. Karpovich N. F., Pugachevskii M. A., Shtarev D. S. Influence of synthesis conditions on the shape and size characteristics of TiO₂ nanocrystals. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, is. 11–12, pp. 751–755.

13. Pugachevskiy M. A., Khein C. A., Mamontov V. V., Tan M. M., Kuzmenko A. P. Fotokataliticheskiye svoystva nanokompozitov CuO/f-MUNT i NiO/f- MUNT i trubchatykh nanostruktur oksidov medi i nikelya na ikh osnove. *Izvestiya Yugo-zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, is. 3, pp. 72–85.

14. Pugachevskii M. A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium dioxide nanoparticles. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, is. 1, pp. 36–38.

15. Pugachevsky M. A. Effect of annealing on photoluminescent properties of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, vol. 79, is. 5, pp. 834–837.

16. Brant A. T., Golden E. M., Giles N. C., Yang S., Sarker M. A. R., Watauchi S., Nagao M., Tanaka I., Tryk D. A., Manivannan A., Halliburton L. E. Triplet ground state of the neutral oxygen-vacancy donor in rutile TiO₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2014, vol. 89, is. 11, pp. 115206.

17. Brant A. T. Ground state of the singly ionized oxygen vacancy in rutile TiO₂. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 114, is. 11. 113702 p.

18. Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Standards ASTM. Philadelphia PA, 1967. Card 1-1292.

19. Valentin C. Di, Pacchioni G., Selloni A. Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile TiO₂(110) surfaces. *Physical Review Letters*, 2006, vol. 97, is. 16, pp. 17155423–17155434.

20. Virdian A., Satrya C. D., Nurfani E., Darma Y. The effect of surface morphology in copper oxide nanostructure to photo detector characteristics. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 2017,vol. 877, pp. 012024.

21. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 2003, vol. 48, is. 5–8, pp. 53–229.

22. Na-Phattalung S., Smith M., Kim K., Du M.-H., Wei S.-H., Zhang S., Limpijumnong S. First-principles study of native defects in anatase TiO₂. *Physical Review B*, 2006, vol. 73, is. 12, pp. 125205–125217.

23. Setvin M., Franchini C., Hao X. Direct view at excess electrons in TiO₂ rutile and anatase. *Physical Review Letters*, 2014, vol. 113, is. 8, pp. 086402–086416.

Информация об авторах / Information about the Authors

Пугачевский Максим Александрович, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pmaximal@mail.ru

Мамонтов Владимир Александрович,

магистрант кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru

Николаева Светлана Николаевна,

студент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: severnoesiyanie22@mail.ru Maksim A. Pugachevsky, Leading Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru

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

Svetlana N. Nikolaeva, Student of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: severnoesiyanie22@mail.ru **Чекаданов Александр Сергеевич,** научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: alexch17@mail.ru

Alexander S. Chekadanov, Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: alexch17@mail.ru

Виктор Михайлович Емельянов, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru Victor M. Emelaynov, Dr of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru

118

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.9

Полевая зависимость ротационного эффекта в магнитных жидкостях

А. Г. Беседин¹, И. А. Шабанова¹, А. О. Танцюра¹, А. С. Чекаданов¹, А. М. Стороженко¹ ⊠

¹ Юго-Западный государственный университет

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

⊠ e-mail: storogenko_s@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Динамика вращения масс жидкости, изучение равновесных форм вращающихся жидких тел и их неравновесных состояний традиционно привлекает внимание исследователей. Центральной проблемой настоящей работы является экспериментальное исследование ротационного эффекта в магнитной жидкости. За счет пространственной ориентации наночастиц магнетита под действием внешнего вращающегося магнитного поля макроскопическая капсула с образцом приобретает вращательный момент, величина которого зависит от множества параметров. Обсуждается зависимость ротационного эффекта от частоты и амплитуды внешнего вращающегося магнитного поля, а также от концентрации и вязкости образца магнитной жидкости.

Методы. Объектом исследования являются магнитные жидкости APG 942 и APG 2135, изготовленные на заводе Ferrotec Corporation (Япония), и их производные, полученные путем смешивания с жидкостями додекан и дуразин.

Экспериментальные данные получены на установке, представляющей собой торсионный маятник, находящийся во вращающемся магнитном поле. Исследуемые образцы заливаются в сферическую капсулу и подвешиваются на тонкой упругой нити. Размещенная под образцом веб-камера регистрирует угол поворота сферы относительно положения равновесия.

Результаты. В результате экспериментальных исследований получен массив данных по зависимости величины ротационного эффекта в магнитной жидкости от амплитуды и частоты внешнего магнитного поля. Обсуждается влияние на ротационный эффект концентрации, магнитных характеристик и вязкости образцов магнитной жидкости. Предлагается агрегационная модель ротационного эффекта, описывающая экспериментальные данные с точки зрения образования и разрушения агрегатов и кластеров из магнитных наночастиц.

Заключение. Результаты работы позволяют анализировать магнитные дисперсные системы с точки зрения их строения и внутренней структуры и могут быть использованы при разработке устройств, основанных на воздействии переменных магнитных полей на магнитную жидкость.

Ключевые слова: магнитная жидкость; ротационный эффект; вращательный момент; вращающееся магнитное поле; торсионный маятник; агрегат.

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

© Беседин А. Г., Шабанова И. А., Танцюра А. О., Чекаданов А. С., Стороженко А. М., 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 119–132

Физика / Physics

Благодарности: Авторы выражают признательность доктору Триттелю за помощь в постановке эксперимента и профессору Штаннариусу за конструктивное обсуждение полученных результатов.

Для цитирования: Полевая зависимость ротационного эффекта в магнитных жидкостях / А. Г. Беседин, И. А. Шабанова, А. О. Танцюра, А. С. Чекаданов, А. М. Стороженко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 119–132.

Поступила в редакцию 20.03.2021

Подписана в печать 28.04.2021

Опубликована 16.06.2021

The Dependence of the Rotational Effect in Magnetic Fluids on the Parameters of Magnetic Field

Alexander G. Besedin¹, Irina A. Shabanova¹, Anton O. Tantsyura¹, Alexander S. Chekadanov¹, Anastasiya M. Storozhenko¹

¹ Southwest State University

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

🖂 e-mail: storogenko_s@mail.ru

Abstract

Purpose. The dynamics of the rotation of liquid masses, the study of the equilibrium shapes of rotating liquids and their nonequilibrium states have traditionally attracted the researchers' attention. The key problem of this work is the experimental study of the rotational effect in magnetic fluids. A macroscopic capsule filled with magnetic fluid acquires a rotational moment because of spatial orientation of magnetite nanoparticles under the action of an external rotating magnetic field. The magnitude of this effect depends on many parameters. We discuss how it depends on the frequency and amplitude of the external rotating magnetic field, as well as on the concentration and viscosity of the magnetic fluid.

Methods. Our research object is magnetic fluids APG 942 and APG 2135, produced at the Ferrotec Corporation (Japan), and their derivants obtained by mixing with dodecane and durazin. Magnetic nanoparticles are from magnetite, dispersion medium is synthetic hydrocarbon oil.

The experimental data were obtained using a torsion pendulum in a rotating magnetic field. A spherical capsule was filled with the samples and suspended on a thin elastic thread. A webcam placed under the capsule registered the angle of its rotation relative to the equilibrium position. Taking into account the elastic coefficient of the thread, we plotted the dependences of the rotational moment of the sample on the parameters of the external rotating magnetic field.

Results. The result of our experimental research is the dependences of the rotational effect in a magnetic fluid on the amplitude and frequency of the external magnetic field. The influence of the concentration, magnetic characteristics and viscosity of magnetic fluid samples on the rotational effect is also discussed. We suggest the aggregation model of the rotational effect, which describes the experimental data from the point of view of the formation and destruction of aggregates and clusters of magnetic nanoparticles.

Conclusion. The research results allow analyzing the structure of magnetic dispersed systems. It can be used in the development of devices based on the action of alternating magnetic fields on a magnetic fluid.

Keywords: fluid, rotational effect, rotational moment, rotating magnetic field, torsion pendulum, aggregate.

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 119–132

Полевая зависимость ротационного эффекта ... 121

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

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Dr. Trittel for his help in setting up the experiment and to Professor Stannarius for a constructive discussion of the results obtained.

For citation: Besedin A. G., Shabanova I. A., Tantsyura A. O., Chekadanov A. S., Storozhenko A. M. The Dependence of the Rotational Effect in Magnetic Fluids on the Parameters of Magnetic Field. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudar-stvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 119–132. (In Russ.)

Received 20.03.2021

Accepted 28.04.2021

Published 16.06.2021

Введение

Высокостабильные дисперсные системы магнитных наночастиц в жидкостях-носителях носят название магнитных жидкостей (МЖ). Они относятся к материалам, свойствами которых можно управлять воздействием внешних электромагнитных полей, что открывает широкие перспективы их практического применения. Сочетание текучести магнитных жилкостей и их способности активно взаимодействовать с внешним магнитным полем способствует их применению в промышленности, технике и медицине. Кроме прикладного значения, такие системы вызывают и теоретический интерес, вследствие обладания ими оригинальными магнитомеханическими, электрооптическими и акустическими свойствами.

Взаимосвязь между макроскопическим потоком жидкости и микроскопическими магнитными моментами наночастиц, диспергированных в ней, представляет значительный научный интерес. Первые эксперименты по измерению потока магнитной жидкости в цилиндрической геометрии относятся к

концу 1960-х гг. [1] Динамика этого процесса находит применение в технике (магнитомеханические и магнитооптические устройства и датчики) и медицине [2]. Опубликовано множество статей о поведении магнитных жидкостей в переменных (вращательных и колебательных) магнитных полях. В значительной части таких исследований обсуждается эффект отрицательной вязкости, возникающей из-за вращения магнитных частиц с завихренностью потока, что снижает эффективную вязкость [3]. При этом описываются результаты, полученные в различных экспериментальных геометриях: цилиндрические контейнеры [4; 5], сферические образцы [6] и капли [7]. Построенные профили поверхностной скорости потока показывают, что МЖ вращается в направлении, зависящем от приложенной амплитуды магнитного поля, частоты и направления вращения [5]. Описаны случаи, когда МЖ вращается в направлении вращения магнитного поля, а также случаи, когда вращение встречное [8; 9]. Обычно совпадение направлений вращения наблюдается в слабых магнитных полях, а встречное вращение – в сильных. Однако возможен и обратный случай.

Разработано множество теоретических моделей, описывающих экспериментальные данные по измерению потока и вращательного момента образцов МЖ во вращающемся магнитном поле. Феноменологическая теория континуума [10], основанная на спиновой диффузии, позволяет аналитически рассчитать поток МЖ в однородном вращающемся магнитном поле. При этом теория дает корректные результаты для точек в объеме образца, но приводит к значительным расхождениям с экспериментом на поверхности МЖ [11]. Тщательное измерение объемного потока и механического вращательного момента МЖ в цилиндрической геометрии проведено в [5]. При этом в теоретических расчетах предполагается, что поля намагничивания и размагничивания однородны, что невозможно реализовать на практике в случае использования цилиндров. В этом отношении эллипсоид или сфера являются более подходящей геометрией для проверки теории.

Другим важным аспектом ротационного эффекта является механизм релаксации намагниченности магнитных наночастиц в разбавленных образцах МЖ. Известно, что для более крупных частиц основной вклад вносит броуновская релаксация, где магнитный момент «вморожен» в объем частицы, а для мелкодисперсной фракции становится более существенной неелевская релаксация, при которой магнитный момент ориентируется независимо от движения и вращения самой частицы. Поскольку в МЖ наблюдается широкое распределение частиц по размерам, необходимо учитывать оба типа релаксации. Соответствующая теория должна включать в себя уравнения динамики вращения магнитного момента относительно наночастицы, передачу магнитного момента от частицы к капсуле с образцом через энергию анизотропии частицы и потери на трение из-за вращательного движения частиц в жидкости [12; 13]. Эта проблема также обсуждается в связи с биологическими применениями разбавленных дисперсий магнитных наночастиц [12; 14–21]. Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, укладываются в эту общую концепцию.

Материалы и методы

Экспериментальная установка (подробное описание см. в [22]) представляет собой торсионный маятник, помещенный во вращающееся магнитное поле. Исследуемый образец МЖ заливается в стеклянную сферическую капсулу диаметром ~2 см и подвешивается на тонкой упругой нити длиной ~80 см. Создаваемое катушками Гельмгольца магнитное поле вращается в горизонтальной плоскости с частотой от 5 Гц до 50 кГц (амплитудное значение 10 мТл). Для поддержания постоянной температуры и уменьшения колебаний сфера с Беседин А. Г., Шабанова И. А., Танцюра А. О. и др. образцом помещается в прозрачную кювету с дистиллированной водой. Угол поворота капсулы с образцом относительно положения равновесия регистрируется размещенной под ним веб-камерой, соединенной с компьютером.

Экспериментальные данные получены для коммерческих образцов магнитных жидкостей APG 942 и APG 2135, Полевая зависимость ротационного эффекта ... 123 предоставленных заводом Ferrotec Corporation (Япония). В обеих МЖ дисперсионной средой является синтетическое углеводородное масло, а дисперсной фазой – магнетит. Характеристики образцов приведены в таблице 1. Начальная магнитная восприимчивость и намагниченность насыщения вычислены по кривой намагничивания, остальные параметры указаны в паспорте образцов.

Таблица. Физические свойства образцов

Table. Physical properties of magnetic fluid samples

Коммерческое название МЖ	APG 942	APG 2135	
Теплопроводность, мВт/К·м	150	150	
Коэффициент теплового расширения, К-1	7,5.10-4	7,5.10-4	
Динамическая вязкость, мПа·с	10000	1500	
Температура плавления, °С	-25	-32	
Плотность, $\kappa \Gamma/M^3$	1100	1070	
Начальная магнитная восприимчивость χ	1,8	1,7	
Намагниченность насыщения М _S , кА/м	24	22	

Экспериментальные исследования проводились для неразбавленных образцов APG 942 и APG 2135, а также для их производных, полученных путем смешивания с додеканом (APG 942) и дуразином (APG 2135) до объемных концентраций исходной МЖ 45%, 60%, 70%, 80%, 86%, 90%, 93%.

Результаты и их обсуждение

Влияние напряженности внешнего магнитного поля

Для всех исследуемых жидкостей были получены экспериментальные зависимости вращающего момента, нормированного по объему МЖ [23], от амплитуды вращающегося магнитного поля в диапазоне от 0 до 3 мТл (рис. 1) (для неразбавленных МЖ). Как и в случае диэлектрических цилиндров [4; 23], экспериментальные значения аппроксимируются квадратичной функцией. Иными словами, величина ротационного эффекта квадратично зависит от индукции внешнего магнитного поля $T \sim B^2$.

Следует отметить, что несмотря на схожие магнитные параметры образцов APG 942 и APG 2135 (см. табл.) абсолютная величина ротационного эффекта, наблюдаемого в APG 2135, значительно превышает соответствующую величину в APG 942. Причиной этого является существенная разница в вязкости образцов.

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 119–132



Рис. 1. Зависимость ротационного эффекта от амплитуды вращающегося магнитного поля: a – APG 942; б – APG 2135

Влияние частоты вращающегося магнитного поля

При фиксированной амплитуде 2 мТл внешнего вращающегося магнитного поля с ростом частоты от 2 до 350 Гц наблюдается немонотонное изменение величины ротационного эффекта. На форму экспериментальных зависимостей удельного вращающего момента от частоты оказывает существенное влияние степень разбавления исходного образца (рис. 2 и 3).





Fig. 2. The dependence of rotational effect on the frequency of rotating magnetic field (samples based on APG 942)

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 20210; 11(2): 119–132

Fig. 1. The dependence of rotational effect on the strength of rotating magnetic field: a – APG 942; δ – APG 2135



Рис. 3. Зависимость ротационного эффекта от частоты вращающегося магнитного поля (серия образцов на основе APG 2135)

Fig. 3. The dependence of rotational effect on the frequency of rotating magnetic field (samples based on APG 2135)

В целом наблюдается общая тенденция к смещению максимума величины ротационного эффекта в сторону более низких частот с ростом вязкости и концентрации магнитной фазы.

Влияние концентрации магнитной жидкости

При фиксированных параметрах внешнего магнитного поля получены

экспериментальные зависимости величины ротационного эффекта от объемной концентрации МЖ в разбавленных образцах (рис. 4). Единица по оси абсцисс означает неразбавленный образец APG 942 или APG 2135. В образцах на основе APG 942 наблюдается максимум величины вращающего момента, а в образце APG 2135 концентрационные зависимости являются монотонными.



Рис. 4. Концентрационные зависимости ротационного эффекта: a – APG 942; б – APG 2135 **Fig. 4.** Concentration dependences of rotational effect: a – APG 942; б – APG 2135

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 119–132

Анализ эксперимента. Механизмы ротационного эффекта

С точки зрения инженерной реализации цилиндрическая геометрия является наиболее простой для измерения ротационного эффекта. Исследуемый образец МЖ помещается в промежуток между двумя коаксиальными цилиндрами, один из которых неподвижен, а второй – может вращаться, но закреплен на упругой нити [23]. Поток МЖ вследствие действия на нее вращающегося магнитного поля приводит в движение подвижный цилиндр, вращательный момент которого может быть измерен. Величину ротационного эффекта в этом случае предлагается рассчитать по формуле [23]

$$T = -\frac{16\mu_0\chi_2(1+\chi_1)H_0^2}{\left(4+4\chi_1+\chi^2-\chi^2R_1^2/R_2^2\right)^2},$$

где R_1 и R_2 – радиусы подвижного и неподвижного цилиндров; χ_1 и χ_2 – действительная и мнимая части магнитной восприимчивости образца МЖ.

Поскольку магнитная восприимчивость быстро увеличивается с ростом концентрации магнитных частиц в образце, концентрационная зависимость ротационного эффекта оказывается немонотонной. В начале вращающий момент увеличивается благодаря множителю χ_2 в числителе, а затем уменьшается из-за быстрого роста знаменателя [23]. При этом важную роль играет размагничивающее поле, которое сильно зависит от геометрии образца. Именно по этой причине более предпочтительной оказывается сферическая геометрия, где размагничивающий фактор во всех направлениях равен 1/3.

Известно, что с ростом концентрации магнитных наночастиц в образце увеличивается как количество агрегатов, так и среднее число частиц в агрегате. Даже при выключенном магнитном поле в МЖ присутствует некоторое количество образований из крупных частиц, которые при наложении магнитного поля способны трансформироваться в различные типы агрегатов: веревочные, каплевидные, квазитвердые и др.

Интерпретация экспериментальных данных по полевой зависимости ротационного эффекта невозможна без учета агрегирования магнитных наночастиц в магнитном поле (рис. 5). Примем, что 1 на оси концентрации – это неразбавленный образец МЖ, а 0 – жидкость-разбавитель (для APG 942 это додекан).

В случае, когда образец не разбавлен, а вращающееся магнитное поле имеет низкую частоту, внутри капсулы с МЖ образуется некоторое небольшое количество крупных агрегатов (т. е. состоящих из множества частиц). Время релаксации таких агрегатов значительно больше времени релаксации одиночных наночастиц, поэтому такие образования нестабильны и быстро разрушаются при увеличении частоты магнитного поля. В экспериментальной зависимости ротационного эффекта от частоты поля имеет место резкий спад, объясняемый указанным процессом, и затем увеличение сигнала, показывающее ориентацию по полю отдельных частиц и небольших кластеров.



Рис. 5. Агрегационный механизм ротационного эффекта **Fig. 5.** The aggregation mechanism of rotational effect

При уменьшении концентрации начального образца до ~90% также предполагается процесс образования агрегатов и кластеров, но они уже не так велики, как в предыдущем случае. Их разрушение происходит в магнитных полях с большей частотой, а их вклад в общую величину ротационного эффекта меньше по сравнению с неразбавленным образцом.

Для образца APG 942 немонотонный характер экспериментальных зависимостей ротационного эффекта от частоты вращающегося магнитного поля наблюдается для концентраций ≥70%. На графиках (рис. 2, 5) присутствует максимум на частоте ~20 Гц. В магнитных дисперсных системах с объемной концентрацией исходной магнитной жидкости менее 70% агрегаты практически отсутствуют, поэтому наблюдается монотонное возрастание сигнала с частотой.

Кроме указанных процессов агрегирования, на величину ротационного эффекта также влияет снижение вязкости и уменьшение магнитных свойств системы при разбавлении ее маловязкой и немагнитной жидкостью-разбавителем (додеканом и дуразином). Оба параметра также снижают способность образца следовать изменению внешнего магнитного поля.

Выводы

В работе проведено экспериментальное исследование ротационного эффекта в коммерческих магнитных жидкостях APG 942 и APG 2135, предоставленных заводом-изготовителем Ferrotec Corporation (Япония).

Измерение величины ротационного эффекта проводилось на экспериментальной установке, в основе которой лежит торсионный маятник, размещенный в центре системы катушек Гельмгольца. Вращающееся магнитное поле изменялось в диапазоне от 0 до 3 мТл и от 5 Гц до 50 кГц.

Результатами работы являются экспериментальные зависимости величины ротационного эффекта от амплитуды и частоты внешнего магнитного поля, а также от концентрации и вязкости МЖ. В ходе анализа экспериментальных данных предложен агрегационный механизм, объясняющий немонотонность изменения ротационного эффекта с концентрацией МЖ и частотой магнитного поля.

Практическая значимость работы заключается в детальном описании поведения магнитной жидкости, находящейся во внешнем вращающемся магнитном поле. Результаты работы позволяют анализировать магнитные дисперсные системы с точки зрения их строения и внутренней структуры и могут быть использованы при разработке устройств, основанных на воздействии переменных магнитных полей на МЖ (например, в магнитожидкостных уплотнителях).

Список литературы

1. Moskowitz R., Rosensweig R. E. Nonmechanical torque-driven flow of a ferromagnetic fluid by an electromagnetic field // Appl. Phys. Lett. 1967. Vol. 11. P. 301–303.

2. Kumar C. S., Mohammad F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery // Advanced Drug Delivery Reviews. 2011. Vol. 63. P. 789–808.

3. "Negative-Viscosity" Effect in a Magnetic Fluid / J. C. Bacri, R. Perzynski, M. I. Shliomis, G. I. Burde // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 2128–2131.

4. Flows and torques in Brownian ferrofluids subjected to rotating uniform magnetic fields in a cylindrical and annular geometry / I. Torres-Diaz, A. Cortes, Y. Cedeño-Mattei, O. Perales-Perez, C. Rinaldi // Physics of Fluids. 2014. Vol. 26. P. 012004.

5. Chaves A., Zahn M., Rinaldi C. Spin-up flow of ferrofluids: Asymptotic theory and experimental measurements // Phys. Fluids. 2008. Vol. 20. P. 053102.

6. Torres-Diaz I., Rinaldi C. Ferrofluid flow in a spherical cavity under an imposed uniform rotating magnetic field: Spherical spin-up flow // Phys. Fluids. 2012. Vol. 24. P. 082002.

7. Morozov K. I., Engel A., Lebedev A. V. Shape transformations in rotating ferrofluid drops // Europhys. Lett. 2002. Vol. 58. P. 229–235.

8. Brown W. F. J. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle // Phys. Rev. 1963. Vol. 130, is. 5. P. 1677–1686.

Беседин А. Г., Шабанова И. А., Танцюра А. О. и др.

9. Kagan I. Y., Rykov V. G., Yantovskii E. I. Flow of a dielectric ferromagnetic suspension in a rotating magnetic field // Magnetohydrodynamics. 1973. Vol. 9. P. 258–261.

10. Zaitsev V. M., Shliomis M. I. Entrainment of ferromagnetic suspension by a rotating field // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1967. Vol. 10, is. 5. P. 696–700.

11. Rosensweig R. E., Popplewell J., Johnston R. J. Magnetic fluid motion in a rotating field // J. Magn. Magn. Mater. 1990. Vol. 85. P. 171–180.

12. Usadel K. D., Usadel C. Dynamics of magnetic single domain particles embedded in a viscous liquid // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 118. P. 234303.

13. Usadel K. D. Dynamics of magnetic nanoparticles in a viscous fluid driven by rotating magnetic fields // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95. P. 103–108.

14. Scherer C., Figueiredo Neto A. M. Ferrofluids: Properties and Applications // Brazilian Journal of Physics. 2005. Vol. 35. P. 718–727.

15. Usov N. A. Low frequency hysteresis loops of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 123909.

16. Topical review: Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. R167–R181.

17. Li Q., Xuan Y., Wang J. Experimental investigations on transport properties of magnetic fluids // Exp. Therm. Fluid Sci. 2005. Vol. 30. P. 109–116.

18. Connolly J., Pierre T. G. St. Proposed biosensors based on time-dependent properties of magnetic fluids // J. Magn. Magn. Mater. 2001. Vol. 225, no. 1–2. P. 156–160.

19. Quantification of specific bindings of biomolecules by magnetorelaxometry / D. Eberbeck, C. Bergemann, F. Wiekhorst, U. Steinhoff, L. Trahms // J. Nanobiotechnol. 2008. Vol. 6. P. 1–12.

20. Biological sensors based on Brownian relaxation of magnetic nanoparticles / S. H. Chung, A. Hoffmann, S. D. Bader, C. Liu, B. Kay, L. Makowski, L. Chen // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 2971–2973.

21. Kafrouni L., Savadogo O. Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia // Prog. Biomater. 2016. Vol. 5. P. 147–160.

22. Measurement of the torque on diluted ferrofluid samples in rotating magnetic fields / A. M. Storozhenko, R. Stannarius, A. O. Tantsyura, I. A. Shabanova // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 431. P. 66–69.

23. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V. Action of a rotating magnetic field on a dielectric cylinder immersed in a magnetic fluid // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 1996. Vol. 37. P. 305–310.

References

1. Moskowitz R., Rosensweig R. E. Nonmechanical torque-driven flow of a ferromagnetic fluid by an electromagnetic field. *Appl. Phys. Lett.*, 1967, vol. 11, pp. 301–303.

2. Kumar C. S., Mohammad F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011, vol. 63, pp. 789–808.

3. Bacri J. C., Perzynski R., Shliomis M. I., Burde G. I. "Negative-Viscosity" effect in a magnetic fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, vol. 75, pp. 2128–2131.

4. Torres-Diaz I., Cortes A., Cedeño-Mattei Y., Perales-Perez O., Rinaldi C. Flows and torques in Brownian ferrofluids subjected to rotating uniform magnetic fields in a cylindrical and annular geometry. *Physics of Fluids*, 2014, vol. 26, pp. 012004.

5. Chaves A., Zahn M., Rinaldi C. Spin-up flow of ferrofluids: Asymptotic theory and experimental measurements. *Phys. Fluids*, 2008, vol. 20, pp. 053102.

6. Torres-Diaz I., Rinaldi C. Ferrofluid flow in a spherical cavity under an imposed uniform rotating magnetic field: Spherical spin-up flow. *Phys. Fluids*, 2012, vol. 24, pp. 082002.

7. Morozov K. I., Engel A., Lebedev A. V. Shape transformations in rotating ferrofluid drops. *Europhys. Lett.*, 2002, vol. 58, pp. 229–235.

8. Brown W. F. J. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys. Rev.*, 1963, vol. 130, is. 5, pp. 1677–1686.

9. Kagan I. Y., Rykov V. G., Yantovskii E. I. Flow of a dielectric ferromagnetic suspension in a rotating magnetic field. *Magnetohydrodynamics*, 1973, vol. 9, pp. 258–261.

10. Zaitsev V. M., Shliomis M. I. Entrainment of ferromagnetic suspension by a rotating field. J. Appl. Mech. Tech. Phys., 1967, vol. 10, is. 5, pp. 696–700.

11. Rosensweig R. E., Popplewell J., Johnston R. J. Magnetic fluid motion in a rotating field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1990, vol. 85, pp. 171–180.

12. Usadel K. D., Usadel C. Dynamics of magnetic single domain particles embedded in a viscous liquid. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 118, pp. 234303.

13. Usadel K. D. Dynamics of magnetic nanoparticles in a viscous fluid driven by rotating magnetic fields. *Phys. Rev. B.*, 2017, vol. 95, pp. 103–108.

14. Scherer C., Figueiredo Neto A. M. Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 2005, vol. 35, pp. 718–727.

15. Usov N. A. Low frequency hysteresis loops of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, pp. 123909.

16. Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J. Topical review: Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, vol. 36, pp. R167–R181.

Беседин А. Г., Шабанова И. А., Танцюра А. О. и др.

17. Li Q., Xuan Y. Wang J. Experimental investigations on transport properties of magnetic fluids. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2005, vol. 30, pp. 109–116.

18. Connolly J., Pierre T. G. St. Proposed biosensors based on time-dependent properties of magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, vol. 225, no. 1–2, pp. 156–160.

19. Eberbeck D., Bergemann C., Wiekhorst F., Steinhoff U., Trahms L. Quantification of specific bindings of biomolecules by magnetorelaxometry. *J. Nanobiotechnol*, 2008, vol. 6, pp. 1–12.

20. Chung S. H., Hoffmann A., Bader S. D., C. Liu, B. Kay, L. Makowski, Chen L. Biological sensors based on Brownian relaxation of magnetic nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, pp. 2971–2973.

21. Kafrouni L., Savadogo O. Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia. *Prog. Biomater.*, 2016, vol. 5, pp. 147–160.

22. Storozhenko A. M., Stannarius R., Tantsyura A. O., Shabanova I. A. Measurement of the torque on diluted ferrofluid samples in rotating magnetic fields. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 431, pp. 66–69.

23. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V. Action of a rotating magnetic field on a dielectric cylinder immersed in a magnetic fluid. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1996, vol. 37, pp. 305–310.

Информация об авторах / Information about the Authors

Александр Геннадьевич Беседин, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: besedin a g@mail.ru

Шабанова Ирина Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: irina-a-sh@mail.ru ORCID: 0000-0003-0393-3538 Alexander G. Besedin, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: besedin_a_g@mail.ru

Irina A. Shabanova, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Nanotechnology, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: irina-a-sh@mail.ru ORCID: 0000-0003-0393-3538

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 119–132 Антон Олегович Танцюра, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроснабжения, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: tanczyra@mail.ru

Александр Сергеевич Чекаданов, научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: alexch17@mail.ru

Anton O. Tantsyura, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Power Supply, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: tanczyra@mail.ru

Alexander S. Chekadanov, Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: alexch17@mail.ru

Анастасия Михайловна Стороженко, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: storogenko_s@mail.ru ORCID: 0000-0002-4995-7407 Anastasiya M. Storozhenko, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Senior Researcher of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: storogenko_s@mail.ru ORCID: 0000-0002-4995-7407 Оригинальная статья / Original article

УДК 538.91

Структурирование магнетронных нанопленок Zr при отжиге *T*_D < *T*_{an} < *T*_m в атмосфере

А. П. Кузьменко¹ 🖂, Тант Син Вин¹, Мьо Мин Тан¹, А. В. Кузько¹, Нау Динт²

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

² ФХ «Мьичина государственный университет», Мьичина 01012, Республика Союз Мьянма

🖂 e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель исследования. Комплексная характеризация деградации магнетронных нанопленок из Zr при атмосферном отжиге при температуре до $T_{an} = 973$ K, удовлетворяющей условию $T_D < T_{an} < T_m$ (выше температуры Debye T_D , но ниже температуры плавления T_m), и качественное описание процессов кластеризации как металлического циркония, так и его окислов.

Методы. Магнетронное распыление мишени из Zr в режиме постоянного тока (мощность 300 Bm, время распыления 300 с, рабочий газ Ar, расход 0,7 л/ч). Магнетронные нанопленки наносились в установке MBУ TM – «Магна T» на кремниевые подложки (с ИК-подогревом – до 403 К, ионная очистка 60 мА в течение 120 с). Характеризация магнетронных нанопленок осуществлялась методами: рентгенофазового анализа и отжига (T_{an}) на воздухе в термоячейке AntonPaar (с шагом100 К до 973 К), атомно-силовой микроскопии и комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС). Фрактальная размерность (D) МН определялась по методу Хаусдорфа – Безиковича.

Результаты. Гранулометрическое распределение по размерам нанокластеров в пленках из Zr при всех температурах T_{an} носило гауссов характер. Рассчитаны размеры области когерентности (L) и относительные изменения микродеформаций (ε) по дифрактограммам. Изучены химические структурные изменения при отжиге нанопленок из циркония как по РФА, так и КРС. Установлены температуры фазовых структурных переходов и связанных с ними химических превращений по АСМ изображениям поверхности МН.

Заключение. Деградационные изменения, регистрируемые при комплексном использовании наноинструментальных методов при анализе МН (в частности, из Zr) как в исходном состоянии сразу же после МР, так и после отжига в атмосфере с температурами отжига вплоть до T_{an} = 973 К (T_D < T_{an} < T_m), показали практическую значимость получаемых количественных параметров, таких как размер кристаллитов, микродеформации, текстуры, фрактальной размерности и шероховатости их поверхности.

Ключевые слова: магнетронное распыление; шероховатость нанопленки; нанокластер; микродеформации; фрактальная размерность.

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., Тант Син Вин, Мьо Мин Тан, Кузько А. В., Нау Динт, 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 133–150

Физика / Physics

Для цитирования: Структурирование магнетронных нанопленок Zr при отжиге *T*_D < *T*_{an} < *T*_m в атмосфере / А. П. Кузьменко, Тант Син Вин, Мьо Мин Тан, А. В. Кузько, Нау Динт // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 133–150.

Поступила в редакцию 04.04.2020

Подписана в печать 30.04.2021

Опубликована 16.06.2021

Structuring of Magnetron Zr Nanofilms Upon Annealing $T_{\rm D} < T_{\rm an} < T_{\rm m}$ in the Atmosphere

Aleksander P. Kuzmenko¹ 🖂, Thant Sin Win¹, Myo Min Than¹, Anna V. Kuzko¹, Naw Dint²

¹ Southwest State University50 Let Oktyabrya str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

² Myitkyina State University, Myitkyina 01012, Republic of Union Myanmar

e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose of research. Complex characterization of the degradation of magnetron Zr nanofilms upon atmospheric annealing at temperatures up to $T_{an} = 973$ K, satisfying the condition $T_D < T_{an} < T_m$ (above the Debye temperature T_D , but below the melting temperature T_m) and a qualitative description of the clustering processes of both metallic zirconium and its oxides.

Methods. Magnetron sputtering of a Zr target in a constant current mode (power 300 W, sputtering time 300 s, working gas Ar, flow rate0.7 L / h). Magnetron nanofilms were deposited in an MVU TM - "Magna T" installation on silicon substrates (with IR heating - up to 403 K, ion cleaning - 60 mA for 120 s). The characterization of magnetron nanofilms was carried out by the methods: X-ray phase analysis and annealing (T_{an}) in air in an Anton Paarthermocell (with a step of 100 K to 973 K), atomic force microscopy, and Raman scattering of light. The fractal dimension (D) of MN was determined by the Hausdorff-Besicovich method.

Results. The particle size distribution of nanoclusters in Zr films at all temperatures T_{an} was Gaussian. The dimensions of the coherence region (L) and the relative changes in microstrains (ϵ) are calculated from the diffractograms. The chemical structural changes during the annealing of zirconium nanofilms have been studied both by XRD and Raman scattering. The temperatures of phase structural transitions and associated chemical transformations were determined from AFM images of the MN surface.

Conclusion. Degradation changes recorded during the complex use of nanoinstrumental methods in the analysis of MN (in particular, from Zr) both in the initial state immediately after MR and after annealing in an atmosphere with annealing temperatures up to Tan = 973 K ($T_D < T_{an} < T_m$), have shown the practical significance of the obtained quantitative parameters such as the size of crystallites, microstrains, texture, fractal dimension and roughness of their surface.

Keywords: magnetron sputtering; nanofilm roughness; nanocluster; microstrains; fractal dimension.

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

Структурирование магнетронных нанопленок ... 135

Funding: The work was carried out with the support Ministry of Education and Science of Russian Federation 0851-2020-0035.

For citation: Kuzmenko A. P., Thant Sin Win, Myo Min Than, Kuzko A. V., Naw Dint. Structuring of Magnetron Zr nanofilms Upon Annealing $TD < T_{an} < T_m$ in the Atmosphere. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 133–150. (In Russ.)

Received 04.04.2020

Accepted 30.04.2021

Published 16.06.2021

Введение

Прежде всего важно отметить, что в процессе магнетронного распыления (МР) мишени из циркония в режиме постоянного тока подразделяют структуры магнетронных нанопленок (МН) только из Zr, а также из диоксида циркония ZrO₂, каждый из которых обладает целым комплексом уникальных свойств. Для МН только из Zr особо выделяются наиболее эффективное поперечное сечение поглощения нейтронов (2082 см²), высокая механическая прочность (модуль Юнга – 88 ГПа), высокая температура плавления 2128 К, устойчивость к коррозии 0,0015 мм/год (в растворе HCl при 373 К) [1], поэтому Zr можно использовать в качестве легирующего агента или соединения в материалах. Zr с гексагональной плотноупакованной кристаллической структурой (α-Zr) при комнатной температуре широко используется в ядерной энергетике и промышленности из-за его низкого сечения поглощения нейтронов и исключительной устойчивости к коррозии [2]. Его сплавы, оксиды и нитриды широко используются во многих областях огнеупорной и механической обработки,

включая ядерные реакторы [3], аэрокосмические турбины, тигли и печи.

Цирконий также является нетоксичным, биосовместимым материалом для медицинских имплантатов [4]. Его порошок также может быть использован в качестве взрывчатых грунтовок и катализаторов. Цирконий может быть потенциальным источником для изготовления диэлектриков с высоким k-затвором в полупроводниковых полевых транзисторах и кандидатом на инфракрасные отражатели [5], здесь же представлены результаты по влиянию времени МР при постоянной температуре $T_s = 623$ K, а также влиянии $T_{\rm s}$ при $t_{\rm MP} = 120$ мин на химическую структуру (кубическую c-Zr иZrO₂, и α -Zr) и толщину MH (~240... 850 нм) при этом с ростом d_{MH} отмечен доминирующий рост колоннообразных структур. Большинство из этих пленок сплавов или соединений, содержащих Zr, осаждаются путем нанесения физических паровых осаждений (PVD) [6].

В то же самое время могут формироваться МН, представленные ZrO₂, который сам по себе также уникален по некоторым свойствам. Как это отмечено в целом ряде работ [7–9], ZrO₂ является инновационно важным материалом, с развитым полиморфизмом (m,t,c), обусловленный поливалентностью самого циркония (0, +1, +2, +3, +4) с высокой температурой плавления (2953 К), большой стойкостью к окислению, высокими показателем преломления -2,1 (550 nm), термостабильностью, прозрачностью для видимого света 74...80%, хорошей ионной проводимостью в традиционно используемой Ү-стабилизированной кубической фазе и широкой областью низкого поглощения от ближнего УФ (выше 240 нм) до среднего ИК-диапазона (ниже 8 мм). Однако на практике пригодность ZrO₂ для этих применений сомнительна, поскольку известно, что он испытывает несколько структурных превращений (кубическая фаза, тетрагональная фаза, моноклинная фаза и аморфная структура) в зависимости от температуры [9].

В этой связи следует отметить возможность стабилизации частиц ZrO₂ по механизму термоупругой стабилизации, впервые установленному [10]. В качестве нанопленки ZrO₂ обычно конденсируется в частично кристаллической форме, однако аморфная пленка ZrO₂ всегда предпочтительнее поликристаллической при ее применении в оптических и микроэлектронных устройствах. Рассеяние от таких кристаллитов и/или границ зерен в пленках ZrO₂ может вызвать деградацию оптических компонентов, если такие покрытия подвергаются воздействию повышенных температур или высокой интенсивности лазерного излучения. Кроме того, границы зерен в тонких кристаллических пленках ZrO_2 могут нежелательно влиять на ток утечки, а различные анизотропные кристаллические фазы, существующие в пленках, будут приводить к нестабильности *k high* транзисторов и неоднородности пленки по толщине [8].

Как отмечено в [7], в процессе реактивного MP с прокачкой O_2 на формирование MH из ZrO₂ существенное влияние оказывает вторичный эффект возникновения оксидного слоя на поверхности металлической мишени, что обусловливает гистерезисные явления потерь энергии. Поверхность MH из ZrO₂ на Ni в процессе анодирования трансформируется к упорядоченной нанопористой структуре, что имеет большое практическое значение при создании фотонных и фононных устройств [11].

Даже в естественных условиях (н.у.) на поверхности металлических пленок происходят физико-химические превращения с образованием оксидного слоя, как уже отмечалось, с развитым полиморфизмом. Так при формировании покрытий методом микродугового окисления сплава Zr-4 (с включениями Sn, Fe, Cr и Ni) присутствуют моноклинный *m*-ZrO₂, а также тетрагональный *t*-ZrO₂ [12; 13], трансформация между которыми происходит при 1223 К, что вызывает деформацию сдвига и микротрещины в покрытиях из-за объемного расКузьменко А. П., Тант Син Вин, Мьо Мин Тан и др. ширения 7-9% [14]. В этой связи альтернативу представляют технологии (MOS-FET - Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor), с помощью которых толщина оксидного затвора ZrO₂ может быть существенно уменьшена по сравнению с SiO₂ (порядка нескольких нанометров) вплоть до $k \sim 20...25$, с запрещенной зоной ~ 4,7...5,8 эВ при высоком уровне термостабильности в контакте с Si [15]. Пленки нанокристаллического ZrO₂ на кремниевых и кварцевых подложках, нанесенные магнетронным распылением мишени из Zr на постоянном токе, возникшие после термического отжига (от 1 до 4 час), ранее изучались [16], что сопровождалось уменьшением оптической ширины запрещенной зоны *E*_g ~5,5; 5,34 эВ.

Материалы и методы

Для MP в работе использовалась установка МВУ ТМ Magna T. Нанопленки Zr наносились на подложки монокристаллического кремния ИЗ (18.5 мм^2) на постоянном токе (вакуум не хуже 5×10^{-4} Па, рабочее давление Ar (99,998%) 0,5 Па, расход аргона 0,7 л/ч, мощность магнетронного разряда 300 Вт, время распыления 300 с). Выбор этих управляющих параметров для МР мишени из Zr был сделан на основании установленного ранее критерия качества [17] $(R_q \rightarrow \min\{R_{qi}\})$ и $R_a =$ $= \min\{R_{ai}\}$), согласно которому рациональными для каждого распыляемого

Структурирование магнетронных нанопленок ... 137 металла являются мощность и время МР с наименьшими шероховатостями поверхности наносимой МН. Перед осаждением подложки разогревались до 403 К в течение 60 с, затем проводилась их ионная очистка (60 мА, 120 с). Мишень из **Zr** (99,99%) – ООО ГИРМЕТа в форме диска (100 мм, 6 мм).

Рентгеноструктурный анализ (РФА) был проведен на дифрактометре GBC ЕММА (60 кВ/80 мА, 0,005%, мощность излучения 2,2 кВт, шаг гониометра 0,002, воспроизводимость 0.0001). Морповерхности фология изучена на атомно-силовом микроскопе ACM (Smart SPM AistNT, пространственное разрешение по Z-координате 30 пм). Изменения химической структуры МН контролировались методом комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС) с помощью зондового конфокального рамановского микроспектрометра OmegaScope AIST-NT (с разрешением пространственным 250 нм и спектральным -0.8 см⁻¹).

По аналогии с ранее выполненными исследованиями деградации в металлических МН из переходных металлов типа Ni и Cr [18], Hf и Mo [19] изучено окисление и морфологические изменения поверхности нанопленок из металлического Zr с одинаковой толщиной (порядка 200 нм), возникающей при отжиге на воздухе. Нагрев осуществлялся в термоячейке Anton Paar. Температура задавалась и поддерживалась с помощью контроллера TCU2000N с шагом 100 К от комнатной до 973 К в течение 40 минут.

Высокое пространственное разрешение по Z-координате в ACM использовалось для определения значений среднеарифметической (R_a) и среднеквадратичной (R_q) шероховатостей. Выбирался масштаб сканирования ACM, обеспечивающий достаточно представительное распределение нанокластеров по поверхности изображения с общим количеством не менее 400. Применительно к MH из Zr этот масштаб также составлял 1×1 мкм².

Подсчет нанокластеров с наиболее характерными размерами производился с помощью пакета Digimizer. Строились гранулометрические распределения для каждого АСМ-изображения МН как сразу же после нанесения, так и после отжига при соответствующей температуре. Фрактальная размерность (*D*) магнетронных нанопленок рассчитывалась по методу Хаусдорфа – Безиковича путем анализа атомно-силовых изображений поверхности МН, разделенных по кратно возрастающим площадям (с кратностью от 1 до 3).

В качестве размера самоподобия выступал минимальный размер нанокластера. По результатам РФА рассчитывались: размер области когерентности L; микродеформации ε , деформационные искажения решеток Δa ; текстурные изменения T_{tex} .

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены АСМизображения поверхности с МН из Zr с размерами сканов 1×1 мкм², их характерные профили вдоль произвольно выбранного направления и типичное для них гранулометрическое распределение. Показаны АСМ-изображения сразу после нанесения МН, а также после нагревания (рис. 1, *а–в*). Качественно для АСМ-изображений нанопленок можно отметитьвысокую сплошность и отсутствие трещин. Такой вывод подтверждается представленными для каждого изображения профилями (рис. 1, г-е) с изменениями по высоте (при измерении с точностью до 30 пм). В исходном состоянии для МН профили изменяются в пределах 3 нм. После нагрева до температур 573 и 773 К отмечено увеличение перепада по высоте (dH) в 2 и 1,5 раза (6 и 5 нм). В целом же при нагревании произошло увеличение перепада по профилям до 4 нм, а по объемным АСМизображениям (рис. 1, *а-в*) dH возрастали в указанных температурах до 14 и 10 нм, как это было определено программно.

Результаты гранулометрического анализа распределений латеральных размеров N(d) по ACM-изображениям поверхностей MH из Zr представлены на рисунках 1, *г*-*е*, где показаны значения $d_{\rm HY}$ – максимальной величины латерального размера, а также интервал изменений Δd по уровню 0,5. Наиболее характерные латеральные размеры варьировались в интервале $d\pm\Delta d \sim 20\pm 8$ нм.



- Рис. 1. Атомно-силовые микроскопические 3D-изображения (скан 1×1 мкм²) поверхности МН из циркония: а 298 К; б 573 К; в 973 К; гранулометрические распределения по размерам структур и профили: г 298 К; д 573 К; е 973 К
- **Fig. 1.** Atomic-Force microscopic images of MF from zirconium target 3D (1×1 μ m): a 298 K; 6 573 K; B - 973 K); granulometric distributions and their profiles together are shown (1 × 1 μ m): r – 298 K; $\mu - 573$ K; e – 973 K

Известия Юго-Западногогосударственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 133–150

Фазовые изменения МН из Zr наглядно проиллюстрированы на рентгенограммах, снятых как в исходном состоянии, так и при всех температурах нагрева (рис. 2). На всех дифрактограммах наблюдался рефлекс от кристаллографической плоскости (200), характерной металлическому Zr. Отмечено возникновение тетрагональной *t*-ZrO₂ и моноклинной *m*-ZrO₂ рентгеноаморфных фаз для соответствующих плоскостей (111) из их семейства для ZrO₂, что явно соответствовало окислению циркониевых нанопленок в процессе их отжига на воздухе.

Рефлекс от плоскости (111) 2 θ = 30,26, характерный для *t*-ZrO₂, регистрировался начиная с 673 К и вплоть до 973 К. В то же время рефлекс для *m*-ZrO₂ от этой же плоскости (111) – 2 θ = 32,26 смещался в 2 θ = 28,82, сохраняя принадлежность этой же фазе (*m*-ZrO₂), но переходя к плоскости (-111), что согласовывалось с результатами [20; 21].

По распределению интенсивностей наблюдаемых рефлексов в спектре РФА был рассчитан коэффициент окисления Zr в MH, величина которого определялась из эмпирической формулы:

 $k_{\rm ZrO2} = S(200)/S^*(hkl)$

где $S(200) = I(200)\beta_{0.5}(200), S^*(hkl) =$ = $\Sigma \{I(hkl)\beta_{0.5}(hkl)\}_{i.},$ и приведена в таблице.

Гранулометрический анализ по АСМ-изображениям также показал, что с увеличением температуры отжига размеры наночастиц, образующих МН, возрастают, составляя при комнатной температуре ~ 20 нм, при 673 К ~ 26 нм и при 973 К ~ 29 нм. С учетом образования *m*-ZrO₂ и *t*-ZrO₂, в соответствии с данными РФА (рис. 2) и данными по размерам кластеров из *t*-ZrO₂ ~ 15 нм и *m*-ZrO₂ ~ 40 нм [20; 21], как и наблюдаемых нами размеров кластеров Zr ~ 20 нм, доля моноклинной фазы *m*-ZrO₂ возрастает более интенсивно по сравнению с t-ZrO₂, что согласуется с общей тенденцией увеличения *d*_{НЧ}.

Значения *L*, рассчитанные по формуле Дебая – Шеррера

$$(L=0,9\lambda/(\beta_{0.5}\cos\theta),$$

где $\beta_{1/2}$ – ширина рефлекса на полувысоте; $\lambda = 0,154$ нм – длина волны *X*-ray; 0,9 – числовой коэффициент; θ_{hkl} – брегговские углы; *hkl* – индексы Миллера, приведены в таблице 2 и оказались близкими к *R*_a, найденной по профилю для каждой нанопленки (с типичными АСМизображениями на рис. 1, a-e), измеренной с атомарным разрешением и составившей порядка 10 нм. В то же время при T_{an} с температурой 673 К, когда поверхность нанопленки уже окислена, шероховатость характеризуется несколькими размерами, как это видно по данным гранулометрического анализа, приведенного на рисунках 1, г-е.



Рис. 2. Изменения кристаллической структуры магнетронных нанопленок Zr при соответствующих температурах отжига

Fig. 2. Changes in the crystal structure of Zr magnetron nanofilms at the corresponding annealing temperatures

По физической природе возбуждению линий от металлических МН в спектре КРС препятствуют электроны проводимости, тогда как формирование оксидов на поверхности при нагреве выше T_{an} = 673 К являлось прямым подтверждением образования оксидных фаз циркония. Химическая структура и ее перестройка при отжиге магнетронных нанопленок из Zr была изучена методом КРС (рис. 3). В спектре КРС МН начиная с $T_{an} = 673$ К возбуждались наиболее характерные линии для ZrO2 с моноклинной структурой: *m*-ZrO₂ – 303, 331, 615 см⁻¹ и с тетрагональной структурой: t-ZrO₂ - 315 см⁻¹ [22]. Наблюдаемая в

КРС спектре интенсивная линия отвечала кристаллической 521 $\mathbf{c}\mathbf{M}^{-1}$ структуре Si и выполняла роль калибровочной. Особенностью спектра КРС стало возбуждение линии $I_{t-ZrO2} - 315$ см⁻¹ вплоть до T_{an} = 973 К, тогда как линии, отвечающие I_m -ZrO₂, возбуждаются лишь после $T_{an} = 773$ К. Однако суммарная интенсивность всех линий $I *_{m-ZrO2} =$ = ΣI_{m-ZrO2} в спектре КРС при этом удовлетворяет неравенству $I *_{m-ZrO2} > I_{t-ZrO2}$. Этот результат дополнительно подтверждает справедливость вывода об увеличении размеров нанокластеров $d_{\rm Hy}$ с ростом T_{an} .



Рис. 3. Спектр КРС магнетронной нанопленки из циркония при разных температурах отжига (от 673 до 973 К): *а* – спектры; *б* – изменение интенсивности линий

Fig. 3. Raman spectrum of a magnetron nanofilm made of zirconium at different annealing temperatures: from 673 to 973 K: a – spectra; 6 – change in line intensities

Проведены расчеты значений шероховатостей по типовым уравнениям для расчетов средних (R_a) и среднеквадратичных значений. Значения R_a приведены в таблице. По частично представленным на рисунке 1, а-в типовым АСМ-изображениям поверхностей МН по методу Хаусдорфа – Безиковича была о пределена фрактальная размерность (D). Первичным объектом самоподобия (self-similarity) ACMна каждом изображении выступала наночастица с минимальным размером $d_{\rm Hy}$, достигающим десятков нанометров. Квадратной форме АСМ-изображения в качестве области самоподобия оптимально соответствовал квадрат, сторона была кратна размеру изображения и содержала большую достаточно выборку ИЗ нанокластеров (в идеале $N_{\rm cl} \rightarrow ``\infty"$).

Каждый кластер состоял из $L_{cl} = nd_{HY}$, где n – число наночастиц в нем. В соответствии с этим D рассчитывалась по [23]:

$$D = \ln N / \ln (L_{\rm cl}/d_{\rm gr}),$$

полученные значения также сведены в таблицу. Для всех изученных ACM-изображений *D* оказалась больше 2, что свидетельствовало о 3D-мерности структур, образующих поверхность MH.

По РФА на основании закона Вульфа – Брегга $2d\sin\theta = n\lambda$ определялся знак и величина возникающих относительных изменений межплоскостных расстояний в МН при каждой температуре нагрева Δa :

$$\Delta a = \frac{a(hkl) - a^{\circ}(hkl)}{a^{\circ}(hkl)} \cdot 100 \%$$

Кузьменко А. П., Тант Син Вин, Мьо Мин Тан и др.

где a(hkl) – постоянная решетки по РФА; $a^0(hkl)$ – соответствующая величина постоянная решетки из базы данных для обнаруженных соединений. Определенные таким образом знаки деформационных изменений Δa позволяли говорить о деформации сжатия в МН при условии $\Delta a < 0$ или растяжении при $\Delta a > 0$ (см. табл. 1). Были рассчитаны значения областей когерентности по всем наблюдаемым рефлексам, а также микродеформации (ϵ) внутри МН [24]: $\epsilon = \beta/(4tg \theta)$, которые приведены в таблице. Структурирование магнетронных нанопленок ... 143

Из их сопоставления можно заключить, что $\varepsilon_{t-ZrO2}(T_{an})$ и $\varepsilon L_{m-ZrO2}(T_{an})$ имели противоположные направления измене*t*-ZrO₂ микродеформации ний. Для нарастали, тогда как для *m*-ZrO₂, наоборот, снижались. Наблюдаемые на дифрактограмме изменения интенсивности I(200), I(111) и I (-111) позволяли рассчитать коэффициенты текстурирования МН вдоль выделенных плоскостей соответствующих T_{an} : при $T_{\text{tex}} = I(hkl) / \Sigma I_i(hkl)$, величина которых снижалась с ростом T_{an} .

Таблица. Расчетные значения R_a , L, ϵ , D, Δa и T_{tex} для нанопленок из Zr

Значения	Изменения температуры, К								
	298	373	473	573	673	773	873	973	
L _{Zr} , нм	34	36	36	38	39	39	38	37	
L_{t-ZrO2} , HM					21	11	10	10	
L_{m-ZrO2} , HM						12	13	20	
<i>k</i> _{Zr} , %	100	100	100	100	46	38	30	28	
3	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	
D	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4	2,4	
$\Delta a, \%$	0,1	0,07	0,05	0,02	0,04	-0,02	-0,03	-0,07	
T_{tex}	0,9	0,8	0,9	0,9	0,7	0,7	0,6	0,5	
<i>R</i> _a , нм	0,5	0,5	0,6	1,1	0,8	0,7	0,5	0,8	

Table. Calculated R_a , L, ϵ , D, Δa and T_{tex} values for Zr nanofilms

Был проведен анализ изменений интенсивности рефлексов РФА и линий КРС, наблюдаемых в МН, результаты которого показаны на рисунках 4 и 3, б. На зависимостях $I_{P\Phi A}(T_{an})$ для каждой из обнаруженных фаз начиная с $T_{an} = 673$ К отмечался их рост как для *t*-ZrO₂, так и для *m*-ZrO₂ за счет реакции Zr + O₂ \rightarrow ZrO₂. Эти фазовые преращения

в химической структуре МН в процессе отжига происходили как по данным РФА, так и КРС. Характерно, что если изменения интенсивности $I_{P\Phi A}$ (T_{an}) имели большую чуствительность к фазовым превращениям при окислении, то изменения I_{KPC} (T_{an}) совпали с особенностями структурной перестройки на поверхности МН при нагревании, с учетом указанных выше результатов анализа ACM-изображений по $d_{\rm H}$ от 5 и до 10 нм при объемном представлении и по соответствующим профилям их сканов от 3 до 6 нм. Влияние структурных температурных изменений на поверхности MH по данным КРС отражено на рисунке 4, б. Особо следует отметить, что структурирование поверхности MH фактически начиналось с $T_{\rm an} = 573$ K, когда за

счет термоактивированной диффузии осаждаемых наночастиц Zr могло происходить их агрегирование, что объясняет рост $d_{\rm H}$ до 14 нм, но без возбуждения КРС. Представленные на рисунке 4, б данные об изменениях $I_{\rm KPC}(T_{\rm an})$ для обоих оксидных фаз t-ZrO₂ и m-ZrO₂, наряду с $d_{\rm H}(T_{\rm an})$, имели явно противоположную направленность: рост $I_{\rm KPC}(T_{\rm an})$.



Рис. 4. Температурное изменение интенсивностей, наиболее характерных в МН: а – рефлексов РФА для Zr, *t*-ZrO₂ и *m*-ZrO₂; *б* – линий КРС *I*_{t-ZrO2}(*T*_{an}), *I*_{*m*-ZrO2}(*T*_{an}) и *d*_H(*T*_{an})



Выводы

В магнетронных нанопленках из циркония, осаждаемых на подложке из монокристаллического кремния методом магнетронного распыления на постоянном токе, в режиме, удовлетворяющем критерию качества $Ra = \min\{Rai\}$, с увеличением температуры отжига на воздухе выявлен рост шероховатости и размеров нанокластеров. По данным ACM, РФА, КРС и на основании их анализа были установлены фазовые переходы $Zr \rightarrow t-ZrO_2 - T_{an} = 673$ K, $Zr \rightarrow m-ZrO_2 - T_{an} = 773$ K, а также структурный переход при $T_{an} = 573$ K, сопровождающийся ростом размеров нанокластеров, уменьшением Δa , T_{tex} и R_a в металлической МН из Zr. Отмечено, что окисление МН начиная с $T_{an} = 673$ K приобретает характер, типичный для фазовых переходов, при этом величина фрактальной размерности поверхности МН свидетельствовала о трехмерности поверхностных структур при всех T_{an} (D > 2.3).
Список литературы

1. Young P., Jin Z. Influence of noble metals on the electronic and optical properties of the monoclinic ZrO₂: A first principles study // Vacuum. 2021. Vol. 187. P. 110112–1101116.

2. Study of microstructure and nanomechanical properties of Zr films prepared by pulsed magnetron sputtering / S. Akash, P. Kuppusamia, R. Thirumurugesana, R. Ramaseshan, M. Kamruddin, S. Dash, V. Ganesan, E. Mohandas // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257. P. 9909–9914. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.106.

3. Layer protecting the surface of zirconium used in nuclear reactors / P. Ashcheulov, R. Skoda, J. Skarohlid, A. Taylor, F. Fendrych, I. Kratochvílová // Recent Patents on Nano-technology. 2016. Vol. 10, no. 1. P. 59-65.

4. Zirconium alloys for orthopaedic and dental applications / A. Mehjabeen, T. Song, W. Xu, H. P. Tang, M. Qian // Adv. Eng. Mater. 2018. Vol. 20. P. 1-21. http://doi.org/10.1002/-adem.201800207.

5. Optimization of sputtered zirconium thin films as an infrared reflector for use inspectrally-selective solar absorbers / B. Usmani, V. Vijay, R. Chhibber, A. Dixit // Thin Solid Film. 2017. Vol. 627. P. 17-25.

6. Luo H., Gao F., Billard A. Tunable microstructures and morphology of zirconium films via an assist of magnetic field in HiPIMS for improved mechanical properties // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 374. P. 822–832. http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.072.

7. Structural and optical properties of thin zirconium oxide films prepared by reactive direct current magnetron sputtering / S. Venkatara, K. Oliver, W. Hansjorg, D. Robert, R. Jayavel, W. Matthias // Journal of applied physics. 2002.Vol. 92, no. 7. P. 3599–3607. http://doi.org/10.1063/1.1503858.

Investigation of various properties for zirconium oxid films synthesized by sputtering /
 S. P. Uttkarsh, H. P. Kartik, V. C. Kamlesh, K. C. Amit, K. R. Sushant // Procedia Technology.
 2016. Vol. 23. P. 336–343. http://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.03.035.

9. Khojier K., Savaloni H., Jafari F. Structural, electrical, and decorative properties of sputtered zirconium thin films during post-annealing process // J. Theor. Appl. Phys. 2013. Vol. 7, no. 55. P. 1-7. http://doi.org/10.1186/2251-7235-7-55.

10. Наноструктурирование ZrO₂ при импульсной лазерной абляции / А. П. Кузьменко, М. А. Пугачевский, В. Э. Дрейзин, А. Н. Чаплыгин, А. С. Чекаданов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 2 (41), ч. 1. С. 113–119.

Formation of ideally ordered porous anodic zirconia by anodization of vacuum deposited Zr on molds / K. Toshiaki, T. Touko, Y. Takashi, M. Hideki // J. Vac. Sci. Technol. B. 2021, Vol. 39, no. 2. P. 1–4 (020601). http://doi.org/10.1116/6.0000864.

Degradation and structure evolution in corrosive LiOH solution of microarc oxidation coated Zircaloy-4 alloy in silicate and phosphate electrolytes / Y. M. Wang, W. Feng, Y. R. Xing, Y. L. Ge, L. X. Guo, J. H. Ouyang, D. C. Jia, Y. Zhou // Applied Surface Science. 2018. Vol. 43. P. 2–12. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.226.

13. Zeta potential of microarc oxidation film on zirlo alloy in different aqueous solutions / K. Wei, L. Chen, Y. Qu, Z. Yifan, J. Xiaoyue, X. Wenbin, Z. Jinlong // Corros. Sci. 2018. Vol. 143. P. 129-135.

14. Arun S., Arunnellaiappan T., Rameshbabu N. Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance // Surf. Coat. Tech. 2016. Vol. 305. P. 264-273.

15. Oxidation of sputtered Zr thin film on Si substrate / Tedi Kurniawan, Kuan Yew Cheong, Khairunisak Abdul Razak, Zainovia Lockman., Nuruddin Ahmad // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2011. Vol. 22. P. 143-150. http://doi.org/10.1007/s10854-010-0103-1.

16. Alireza H. Structural and optical characterization of ZrO_2 thin films grown on silicon and quartz substrates // J. Theor. Appl. Phys. 2016. Vol. 10. P. 219–224. http://doi.org/ 10.1007/s40094-016-0218-8.

17. Магнетронные одно- и мультислойные нанопленки из Nb, C и Si / A. П. Кузьменко, Тант Син Вин, Мьо Мин Тан, Нау Динт // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2019. Т. 9, № 4. С. 30–52.

18. Процессы деградации при нагревании на воздухе в магнетронных нанопленках Ni и Cr / A. П. Кузьменко, A. E. Кузько, Нау Динт, Мьо Мин Тан, P. T. Кануков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. Т. 2, № 19. С. 153–165.

19. Деградация магнетронных нанопленок Hf и Mo в условиях атмосферного отжига / А. П. Кузьменко, Тант Син Вин, Мьо Мин Тан, Нау Динт, А. Г. Беседин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 3. С. 86–104.

20. Валюхов С. Г., Стогней О. В., Филатов М. С. Влияние условий магнетронного напыления на структуру жаростойких наноструктурированных покрытий из диоксида циркония ZrO₂ // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2015. Вып. 11, № 668. С. 97–105. http://doi.org/10.18698/0536–1044–2015–11–97–105.

21. Influence of nanoparticle additions on structure and fretting corrosion behavior of micro-arc oxidation coatings on zirconium alloy / L. Zheng-Yang, C. Zhen-Bing, C. Xue-Jun, L. Rui-Rui, Y. Zhong-Bo, Z. Min-Hao // Surface & Coatings Technology. 2021. Vol. 410. P. 1–15. http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126949

22. Afterglow and thermoluminescence of ZrO₂ nanopowders / P. Laurits, K. Valter, U. Kathriin, M. Hugo, S. Ilmo // Cent. Eur. J. Phys. 2014. Vol. 12, no. 6. P. 415-420. http://doi.org/10.2478/s11534-014-0456-9. 23. Торхов Н. А., Новиков В. А. Фрактальная геометрия поверхностного потенциала электрохимически осажденных пленок платины и палладия // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, № 8. С. 1109-1116.

24. Prajapati C. S., Sahay P. P. Alcohol-sensingcharacteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films // Sensors and Actuators B. 2011. Vol. 160. P. 1043–1049.

References

1. Young P., Jin Z. Influence of noble metals on the electronic and optical properties of the monoclinic ZrO₂: A first principles study. *Vacuum*, 2021, vol. 187, pp. 110112–110116.

2. Akash S., Kuppusamia P., Thirumurugesana R., Ramaseshan R., Kamruddin M., Dash S., Ganesan V., Mohandas E. Study of microstructure and nanomechanical properties of Zr films prepared by pulsed magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 9909-9914. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.106.

3. Ashcheulov P., Skoda R., Skarohlid J., Taylor A., Fendrych F., Kratochvílová I. Layer protecting the surface of zirconium used in nuclear reactors. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2016, vol. 10, no. 1, pp. 59-65.

4. Mehjabeen A., Song T., Xu W., Tang H. P., Qian M. Zirconium alloys for orthopaedic and dental applications. *Adv. Eng. Mater.*, 2018, vol. 20, pp. 1–21. http://doi.org/10.1002/adem. 201800207.

5. Usmani B., Vijay V., Chhibber R., Dixit A. Optimization of sputtered zirconium thin films as an infrared reflector for use in spectrally-selective solar absorbers. *Thin Solid Film*, 2017, vol. 627, pp. 17–25.

6. Luo H., Gao F., Billard A. Tunable microstructures and morphology of zirconium films via an assist of magnetic field in HiPIMS for improved mechanical properties. *Surf. Coat. Technol.*, 2019, vol. 374, pp. 822–832. http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.072.

7. Venkatara S., Oliver K., Hansjorg W., Robert D., Jayavel R., Matthias W. Structural and optical properties of thin zirconium oxide films prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Journal of applied physics*, 2002, vol. 92, no. 7, pp. 3599–3607. http://doi.org/10.1063/1.1503858.

8. Uttkarsh S. P., Kartik H. P., Kamlesh V. C., Amit K. C., Sushant K. R. Investigation of various properties for zirconium oxid films synthesized by sputtering. *Procedia Technology*, 2016, vol. 23, pp. 336–343. http://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.03.035.

9. Toshiaki K., Touko T., Takashi Y., Hideki M. Formation of ideally ordered porous anodic zirconia by anodization of vacuum deposited Zr on molds. *J. Vac. Sci. Technol.* B, 2021, vol. 39, no. 2, pp. 1–4 (020601). http://doi.org/10.1116/6.0000864.

10. Kuzmenko A. P., Pugachevsky M. A., Dreizin V. E., Chaplygin A. N., Chekadanov A. S. Nanostrukturirovanie ZrO_2 pri impul'snoi lazernoi ablyatsii [Nanostructuring of ZrO_2 in pulsed laser ablation]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta* = *Proceedings of the Southwest State University*, 2012, no. 2 (41), pt. 1, pp. 113–119.

11. Khojier K., Savaloni H., Jafari F. Structural, electrical, and decorative properties of sputtered zirconium thin films during post-annealing process. *J. Theor. Appl. Phys.*, 2013, vol. 7, no. 55, pp. 1-7. http://doi.org/10.1186/2251-7235-7-55.

12. Wang Y. M., Feng W., Xing Y. R., Ge Y. L., Guo L. X., Ouyang J. H., Jia D. C., Zhou Y. Degradation and structure evolution in corrosive LiOH solution of microarc oxidation coated Zircaloy-4 alloy in silicate and phosphate electrolytes. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 43, pp. 2–12. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.226.

13. Wei K., Chen L., Qu Y.Yifan Z., Xiaoyue J., Wenbin X., Jinlong Z. Zeta potential of microarc oxidation film on zirlo alloy in different aqueous solutions. *Corros. Sci.*, 2018, vol. 143, pp. 129–135.

14. Arun S., Arunnellaiappan T., Rameshbabu N. Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance. *Surf. Coat. Tech.*, 2016, vol. 305, pp. 264–273.

15. Tedi Kurniawan, Kuan Yew Cheong, Khairunisak Abdul Razak, Zainovia Lockman, Nuruddin Ahmad. Oxidation of sputtered Zr thin film on Si substrate. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2011, vol. 22, pp. 143–150. http://doi.org/10.1007/s10854-010-0103-1.

16. Alireza H. Structural and optical characterization of ZrO₂ thin films grown on silicon and quartz substrates. *J. Theor. Appl. Phys.*, 2016, vol. 10, pp. 219–224. http://doi.org/ 10.1007/s40094-016-0218-8.

17. Kuzmenko A. P., Tant Sin Win, Myo Min Tan, Naw Dint. Magnetronnye odno- i mul'tisloinye nanoplenki iz Nb, C i Si [Magnetron single- and multilayer nanofilms from Nb, C and Si]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 30–52.

18. Kuzmenko A. P., Kuzko A. E., Nau Dint, Myo Min Than, Kanukov R. T. Protsessy degradatsii pri nagrevanii na vozdukhe v magnetronnykh nanoplenkakh Ni i Cr [Degradation processes during heating in air in magnetron nanofilms Ni and Cr]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2016, vol. 2, no. 19, pp. 153–165.

19. Kuzmenko A. P., Thant Sin Win, Myo Min Tan, Naw Dint, Besedin A. G. Degradatsiya magnetronnykh nanoplenok Hf i Mo v usloviyakh atmosfernogo otzhiga [Degradation of Hf and Mo magnetron nanofilms under atmospheric annealing conditions]. *Izvestiya Yugo*- Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 86–104.

20. Valyukhov S. G., Stogney O. V., Filatov M. S. Vliyanie uslovii magnetronnogo napyleniya na strukturu zharostoikikh nanostrukturirovannykh pokrytii iz dioksida tsirkoniya ZrO₂ [Influence of magnetron sputtering conditions on the structure of heat-resistant nanostructured coatings made of zirconium dioxide ZrO₂]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Mashinostroenie = Proceedings of Higher Educational Institutions. Mechanical Engineering*, 2015, vol. 11, no. 668, pp. 97–105. http://doi.org/10.18698/0536-1044-2015-11-97-105.

21. Zheng-Yang L., Zhen-Bing C., Xue-Jun C., Rui-Rui L., Zhong-Bo Y., Min-Hao Z. Influence of nanoparticle additions on structure and fretting corrosion behavior of micro-arc oxidation coatings on zirconium alloy. *Surface & Coatings Technology*, 2021, vol. 410, pp. 1–15. http://doi.org/ 10.1016/j.surfcoat.2021.126949.

22. Laurits P., Valter K., Kathriin U., Hugo M., Ilmo S. Afterglow and thermoluminescence of ZrO₂ nanopowders. *Cent. Eur. J. Phys.*, 2014, vol. 12, no. 6, pp. 415–420. http:// doi.org/10.2478/s11534-014-0456-9.

23. Torkhov N. A., Novikov V. A. Fraktal'naya geometriya poverkhnostnogo potentsiala elektrokhimicheski osazhdennykh plenok platiny i palladiya [Fractal geometry of the surface potential of electrochemically deposited films of platinum and palladium]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and technology of semiconductors*, 2009, vol. 8, no. 43, pp. 1109–1116.

24. Prajapati C. S., Sahay P. P. Alcohol-sensing characteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films. *Sensors and Actuators B*, 2011, vol. 160, pp. 1043.

Информация об авторах / Information about the Authors

Александр Павлович Кузьменко, 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

Тант Син Вин, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: thantsinwin2014@gmail.com ORCID: 0000-0003-2113-9784 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

Thant Sin Win, Post-Graduate Student of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Russian Federation, e-mail: thantsinwin2014@gmail.com ORCID: 0000-0003-2113-9784 **Мьо Мин Тан**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: tawywarthar@yandex.ru ORCID: 0000-0001-8596-4009

Кузько Анна Витальевна, кандидат физикоматематических наук, доцент кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: avkuzko@mail.ru

Нау Динт, кандидат физико-математических наук, кафедра химии, Мьичина государственный университет, Мьичина, Республика Союз Мьянм, e-mail: nawdinwm@gmail.com **Myo Min Than**, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Senior Research of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: tawywarthar@yandex.ru ORCID: 0000-0001-8596-4009

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

Naw Dint, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Department of Chemistry, Myitkyina State University, Myichina, Republic of the Union of Myanmar, e-mail: nawdinwm@gmail.com

химия

CHEMISTRY

Оригинальная статья / Original article

УДК 543

Изотермы адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами тепловых электростанций

А. В. Троеглазова¹ 🖂

¹ Сибирский государственный университет геосистем и технологий ул. Плахотного 10, г. Новосибирск 630108, Российская Федерация

🖂 e-mail: troeglasovaa@mail.ru

Резюме

Цель. Описание изотерм адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами тепловых электростанций с позиций моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

Методы. Сорбцию проводили на модельных растворах в диапазоне концентраций аналита от 0,10 до 0,40 мг/см³ при pH = 2 и pH = 7 в статических условиях. Время контакта фаз составило 60 мин. Контроль содержания рения (VII) в растворах до и после сорбции осуществляли фотометрическим методом. Значения констант определяли графическим способом по линеаризованным изотермам адсорбции.

Результаты. Форма линеаризованных изотерм адсорбции свидетельствует о применимости обеих моделей для описания равновесных процессов адсорбции перренат-ионов. Рассчитанные методом наименьших квадратов значения коэффициентов корреляции для двух моделей адсорбции сопоставимы между собой. Однако наибольшая близость к единице коэффициента корреляции достигается для модели Ленгмюра (при pH = 7: R² = 0,9748 для модели Ленгмюра, R² = 0,9275 для модели Фрейндлиха; при pH = 2: R² = 0,9846 для модели Ленгмюра и R² = 0,9659 для модели Фрейндлиха), что подтверждает образование мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента. Предельная адсорбционная емкость золошлаковых отходов тепловых электростанций по отношению к перренат-иону составила 6,211 мг/г при pH = 7 и 5,988 мг/г при pH = 2. **Заключение.** Полученные результаты дают основание считать, что процесс адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами ТЭЦ носит комплексный характер. На начальном этапе сорбция является физическим процессом, в области средних и низких концентраций аналита возможно протекание хемосорбции. Модели адсорбции, выведенные на основании анализа изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, адекватно описывают адсорбционные равновесия.

Ключевые слова: перренат-ионы; рений; адсорбция; золошлаковые отходы; изотерма адсорбции; модель Ленгмюра; модель Фрейндлиха.

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

© Троеглазова А. В., 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 151–163

Для цитирования: Троеглазова А. В. Изотермы адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами тепловых электростанций // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 151–162.

Поступила в редакцию 18.03.2021

Подписана в печать 21.04.2021

Опубликована 16.06.2021

Isotherms of Adsorption of Perrhenate-First ash and Slag Waste om Thermal Power Plants

Anna V. Troeglazova¹

¹ Siberian State University of Geosystems and Technologies Plakhotny str. 10, Novosibirsk 630108, Russian Federation

⊠ e-mail: troeglasovaa@mail.ru

Abstract

Purpose. The article is devoted to the description of adsorption isotherms of perrhenate ions by ash and slag waste from thermal power plants from the standpoint of the Langmuir and Freundlich models.

Methods. Sorption was carried out on model solutions in the range of analyte concentrations from 0.10 to 0.40 mg / ml at pH = 2 and pH = 7 under static conditions. The contact time of the phases was 60 min. The content of rhenium (VII) in solutions before and after sorption was monitored photometrically. The values of the constants were determined graphically from linearized adsorption isotherms.

Results. The shape of the linearized adsorption isotherms indicates the applicability of both models for describing the equilibrium adsorption processes of perrhenate ions. The correlation coefficients calculated by the least squares method for the two adsorption models are comparable with each other. However, the closest closeness to unity of the correlation coefficient is achieved for the Langmuir model (at pH = 7: $R^2 = 0.9748$ for the Langmuir model, $R^2 = 0.9275$ for the Freundlich model; at pH = 2: $R^2 = 0.9846$ for the Langmuir model and $R^2 = 0.9659$ for the Freundlich model), which confirms the formation of a monomolecular layer on the surface of the adsorbent. The limiting adsorption capacity of ash and slag waste from thermal power plants in relation to perrhenate ion was 6.211 mg / g at pH = 7 and 5.988 mg / g at pH = 2.

Conclusion. The results obtained give reason to believe that the adsorption of perrhenate ions by ash and slag wastes from the thermal power plant is complex. At the initial stage, sorption is a physical process; in the region of medium and low analyte concentrations, chemisorption is possible. The adsorption models derived from the analysis of the Langmuir and Freundlich isotherms adequately describe the adsorption equilibria.

Keywords: perrhenate ions; rhenium; adsorption; ash and slag waste; adsorption isotherm; Langmuir model; Freundlich model.

Conflict of interest: The author declare that there are no obvious or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Troeglazova A. V. Isotherms of Adsorption of Perrhenate-First ash and Slag Waste om Thermal Power Plants. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2021; 11(2): 151–162. (In Russ.)

Received 18.03.2021

Accepted 21.04.2021

Published 16.06.2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 151–162

Введение

Среди большого перечня традиционных адсорбционных материалов широкое распространение получили сорбенты, изготовленные из доступного и дешевого вторичного сырья. Перспективным угольным сорбентом, изготовленным из вторичного сырья, являются золошлаковые отходы (ЗШО) тепловых электростанций (ТЭЦ) [1, с. 37-39; 2, с. 440-444]. В воздушно-сухом состоянии насыпная плотность золы достигает 0,7-0,8 г/см³, а удельная площадь для различных видов золошлаковых отходов колеблется от 8,8 м²/г (без модификации) до 41,6 м²/г (при модификации раствором серной кислоты) [3, с. 295-296; 4, с. 52-53; 5, с. 697-700]. Летучую золу и шлак применяют в качестве эффективного сорбента (степень извлечения 93% и 95%) для удаления ионов тяжелых металлов из сточных и поверхностных вод, для очистки их от нефти и нефтепродуктов [3, с. 295–296; 6, с. 117–122], фосфатионов из сточных вод [7, с. 271–274]. При изменении условий (30 мин, масса сорбента 0,5 г, объем раствора 100 см³, pH = 5, pH = 7) степень извлечения достигает 96,15% и 96,90% при адсорбции шлаком и летучей золой соответственно [8, с. 3669-3673; 9, с. 344-350]. Сернокислотная модификация позволяет повысить эффективность процесса и проводить адсорбцию в течение 5 мин благодаря увеличению удельной площади поверхности золы с 8,8 м²/г до 32,5 м²/г [9, c. 344–349].

Однако данные об адсорбции редких и благородных металлов золошлаковыми отходами ТЭЦ отсутствуют. Стратегическим металлом для авиационной, нефтяной промышленности является рений. Преимущественно его извлекают из промывной серной кислоты экстракционным методом [10, с. 563-570; 11, c. 1415–1417; 12, 97–101; 13, c. 70–73; 14, с. 3-5]. В качестве экстрагента при переработке ПК применяют экологически небезопасные и дорогостоящие химические реагенты, поэтому все большее значение в гидрометаллургии рения приобретают сорбционные методы концентрирования и извлечения аналита [15, с. 77-78; 16, c. 43–45; 17, c. 42; 18, c. 37].

Адсорбционное равновесие определяется природой адсорбента и химическим составом исследуемого раствора. Применяемые адсорбционные модели имеют свои особенности в описании адсорбционных равновесий.

Цель работы заключается в описании процесса адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами ТЭЦ с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

Материалы и методы

Для проведения исследований применяли химические реактивы с квалификацией не ниже «чда». Стандартный раствор рения (VII) с концентрацией 1 мг/см³ готовили путем растворения навески перрената аммония квалификации «чда» массой 0,3601 г в дистиллированной воде. Приготовление растворов перрената аммония с меньшими концентрациями аналитов осуществляли путем разбавления стандартного раствора.

Для приготовления сорбента были использованы образцы золошлаковых отходов тепловых электростанций (ЗШО). Высушенную до постоянной массы золу измельчали в агатовой ступке до частиц размером, не превышающим 0,1 мм [19, с. 136–139].

Определение содержания Re (VII) в растворах до и после сорбции осуществляли фотометрическим методом по методике, основанной на светопоглощении комплексных соединений Re (VII) с роданидом аммония [20, с. 91-96]. В мерную колбу на 25,00 см³ помещали 2,00 см³ анализируемого раствора, приливали 10,00 см³ раствора HCl (1:1), 0,50 см³ раствора хлорида железа (100 г/л), 2,00 см³ раствора роданида аммония (200 г/л) и при постоянном перемешивании вводили 1,00 см³ раствора хлорида олова (II) (350 г/л). Объем раствора доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. По истечении 30 минут в исследуемых растворах измеряли оптическую плотность на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ (Экохим, Россия) при длине волны 413 нм в кювете с толшиной поглощающего слоя 1 см.

Для каждого раствора выполняли по три измерения интенсивности оптической плотности Re (VII) и вычисляли среднее арифметическое значение. С помощью градуировочных зависимостей находили средние арифметические значения массовой концентрации (мг/см³) аналита в растворе.

Адсорбционную способность рения (VII) золошлаковыми отходами изучали на модельных однокомпонентных растворах в статическом режиме при температуре (20±3) °С. Для этого в стеклянные стаканы вместимостью 250 см³ помещали по 5,00 г сорбента, затем приливали по 100 см³ раствора перрената аммония и тщательно перемешивали. По истечении 60 мин отбирали аликвоты исследуемых растворов и устанавливали концентрации Re (VII) после сорбции. Исходные концентрации рения (VII) устанавливали, мг/см³: 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40. Выбор концентраций обусловлен содержанием аналита в ренийсодержащих металлургических образцах [12, с. 97–101].

Оценку влияния продолжительности сорбции на степень извлечения аналита контролировали путем определения содержания Re (VII) в растворах, полученных после отбора аликвот исследуемых растворов через разные промежутки времени после начала процесса сорбции: 10; 20; 30; 40; 50 и 60 мин.

В литературе описаны результаты исследования сорбции рения (VII) в зависимости от кислотности водной фазы. Установлено, что максимальная степень извлечения аналита достигается при pH = 6-7 [12, с. 97–101]. Однако предварительными исследованиями установлено, что сернокислые растворы промывной и отработанной серной кислоты

характеризуются pH = 2 [12, с. 97–101], поэтому при проведении исследований оценивали адсорбционную способность перренат-ионов при двух значениях pH: 2 и 7. Кислотность среды контролировали с помощью иономера Анион – 4110 (ООО НПП «Инфраспак-Аналит», Россия). Для установления pH среды применяли раствор серной кислоты квалификации «хч» с концентрацией 1,0 моль/л.

Адсорбционную способность перренат-ионов в состоянии равновесия рассчитывали по формуле

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V, \qquad (1)$$

где A – равновесная сорбционная емкость сорбента, мг/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация аналита, мг/см³; m – масса сорбента, г; V – объем ренийсодержащего раствора, см³.

Модель Ленгмюра позволяет связать количество адсорбированных молекул на единицу массы адсорбента и равновесную концентрацию аналита в объеме по уравнению, а для адсорбционных процессов, протекающих на гетерогенных поверхностях в полимолекулярных слоях, применима модель Фрейндлиха.

Результаты и их обсуждение

На основании экспериментальных данных были построены изотермы адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами в системе A = f(C) при двух значениях pH: 7 и 2 (рис. 1).





Fig. 1. Isotherm of adsorption of perrhenate ions by ash-and-slag waste from a thermal power plant for a concentration range of 0.1–0.4 mg/cm³

Резкий подъем кривых в области малых концентраций аналита (начальные участки изотермы адсорбции) свидетельствует о высокой степени взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. По мере увеличения концентрации аналита наблюдается постепенное снижение скорости адсорбции. Выгнутый по отношению к оси абсцисс характер участка изотермы свидетельствует о насыщении мономолекулярного слоя. Сравнение изотерм адсорбции перренат-ионов при двух значениях рН позволяет сделать вывод о большем сродстве аналита к адсорбенту в кислой среде.

Константы, входящие в уравнения изотерм, определяли графическим способом с помощью линеаризованных изотерм адсорбции Ленгмюра (рис. 2, a, 3, a) и Фрейндлиха (рис. 2, б, 3, б).



Рис. 2. Изотермы адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами ТЭЦ для диапазона концентраций 0,1–0,4 мг/см³ при pH = 7: а – зависимость $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$; б – зависимость $\lg A = f(\lg C)$

Fig. 2. Isotherms of adsorption of perrhenate ions by ash-and-slag waste from thermal power plants for a concentration range of 0.1-0.4 mg/cm³ at pH = 7: a – dependence $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$;



 $6 - \text{dependence } \lg A = f(\lg C)$



Fig. 3. Isotherms of adsorption of perrhenate ions by ash-and-slag waste from thermal power plants for a concentration range of 0.1-0.4 mg / cm³ at pH = 2: a – dependence $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$; 6 – dependence $\lg A = f(\lg C)$ Вид полученных линейных форм изотерм подтверждает применимость моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для описания адсорбции перренат-ионов зо-лошлаковыми отходами ТЭЦ при pH = 7 и pH = 2 в указанном концентрационном диапазоне. Для оценки адекватности каждой из описанных моделей оцени-

вали значения коэффициентов корреляции линеаризованных зависимостей (табл. 1). Значения параметров адсорбции для зависимостей $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ и lg A = f(lgC) устанавливали графическим методом (табл. 1).

Таблица 1. Константы в уравнении Ленгмюра и Фрейндлиха

Константы Ленгмюра			Константы Фрейндлиха			
Наименование	Значения параметров		Наименование	Значения параметров		
параметров	адсор	бции	параметров	адсорбции		
адсорбции	pH = 7	pH = 2	адсорбции	pH = 7	pH = 2	
$\frac{1}{A_{\infty}}$	0,161	0,167	k	4,266	5,248	
$A_{\!\infty},$ мг/г	6,211	5,988	$\frac{1}{n}$	0,571	0,952	
$\frac{1}{A_{\infty}K}$, г/дм ³	0,05	0,02	п	1,751	1,050	
К, дм ³ /мг	3,22	8,350	\mathbb{R}^2	0,9275	0,9659	
\mathbb{R}^2	0,9748	0,9846	-	-	-	

Table 1. Constants in the Langmuir and Freundlich equation

Сорбция рения (VII) в диапазоне 0,10–0,40 мг/см³ при двух значениях рН может быть описана уравнениями изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха.

Коэффициенты корреляции, рассчитанные для линеаризованных моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, близки к единице, что может свидетельствовать о комплексном характере сорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами ТЭЦ. Можно предположить, что на начальном этапе (в области низких концентраций аналита) сорбция имеет физический характер. При увеличении концентрации аналита в связи с выполнением условия $\frac{1}{n} < 1$ для модели Фрейндлиха возможно протекание химической адсорбции, что связано с неоднородностью расположения адсорбционных центров на поверхности золошлаковых отходов.

На основе экспериментальных данных выведены эмпирические уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха, на основании которых можно осуществлять моделирование параметров сорбции (табл. 2).

Таблица 2. Уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами ТЭЦ

Table 2. Langmuir and Freundlich	equations for the	adsorption of p	perrhenate i	ons by ash an	d slag waste
from a thermal power pla	nt				

pН	Уравнение Ленгмюра	Уравнение Фрейндлиха
pH=7	$A = \frac{6,211 \cdot 3,22 \cdot C}{1+3,22 \cdot C}$	$A=4,266\cdot(C)^{0,571}$
pH=2	$A = \frac{5,988 \cdot 8,350 \cdot C}{1+8,350 \cdot C}$	$A = 5,248 \cdot (C)^{0,952}$

Наибольшая близость коэффициента корреляции к единице установлена для зависимости $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ (см. табл. 1), что свидетельствует об образовании мономолекулярного сорбционного слоя у всех активных центров на поверхности сорбента, поэтому модель Ленгмюра наиболее адекватно описывает процесс адсорбции Re (VII) золошлаковыми отходами ТЭЦ.

Выводы

Таким образом, на модельных растворах оценена возможность концентрирования рения (VII) с применением золошлаковых отходов тепловых электростанций при рН 7 и рН 2. Установлена высокая эффективность их применения при времени контакта фаз 60 мин. Для установления основных параметров равновесного процесса (адсорбционная емкость сорбента, константа равновесия) оценена применимость моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для интерпретации полученных экспериментальных данных по адсорбции перренат-ионов золошлаковыми отходами. На основании результатов статистической обработки экспериментальных данных выведены модели, адекватно описывающие сорбционный процесс.

Список литературы

1. Amerkhanova Sh., Shlyapov R., Uali A. The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. Vol. 532. P. 36–40. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.015.

2. Проблемы и перспективы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ. Ч. 1 / Г. С. Подгородецкий, В. Б. Горбунов, Е. А. Агапов, Т. В. Ерохов, О. Н. Козлова // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. № 61(6). С. 439–446. https://doi.org/ 10.17073/0368-0797-2018-6-439-446. 3. Худякова Л. И., Залуцкий А. В., Палеев П. Л. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. № 4. С. 375–391.

4. Фоменко А. И., Соколов Л. И. Сорбционные свойства микросфер золы уноса тепловых электростанций // Экология и промышленность России. 2019. № 1. С. 50–54. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-1-50-54.

5. Фоменко А. И. Характеристика микросфер золы-уноса для их использования в качестве сорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. № 6. С. 696–702. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2231.

6. Repo E., Warchoł J. K., Johansson Westholm L. Steel slag as a low-cost sorbent for metal removal in the presence of chelating agents // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Vol. 27. P. 115–125. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.025.

7. Ragheb Safaa M. Phosphate removal from aqueous solution using slag and fly ash // HBRC Journal. 2013. Vol. 9. P. 270–275. https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.08.005.

8. Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash / Ke Xu, Tong Deng, Juntan Liu, Weigong Peng // Fuel. 2010. Vol. 89 (12). P. 3668–3674. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.034.

9. Adsorption of phosphate by acid-modified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling / Feihu Li, Wenhao Wu, Renying Li, Xiaoru Fu // Applied Clay Science. 2016. P. 132–133. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.06.028.

10. Gupta C. K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. 2th ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC CRC, 2016. 869 p. https://doi.org/10.1201/b.19055.

11. Батуева Т. Д., Щербань М. Г. Экстракция рения (VII) гидразидами и N,N'-диалкилгидразидами кислот VERSATIC // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62, № 10. С. 1413–1418. https://doi.org/10.7868/S0044457X17100178.

12. Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.

13. Санакулов К. С., Курбанов М. А., Петухов О. Ф. Исследование и разработка комбинированной технологической схемы извлечения рения из руд при подземном выщелачивании // Горный журнал. 2018. № 9. С. 69–74. https://doi.org/10.17580/gzh.2018. 09.10.

14. Kasikov A. T., Wei M. A., Troshkina I. D. Rhenium recovery from sulfuric acid solutions by modified active coals // 9th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization. Abstract Book. 05th –10th November, 2017. Cronulla, Australia. Sydney, 2017. P. 2–6.

15. Сорбция рения из сернокисло-хлоридных растворов активированными углями различного происхождения / Вей Мое Аунг, М. В. Марченко, О. А. Веселова, И. Д. Трошкина // Успехи в химии и химической технологии. 2017. № 10 (191). С. 76–78.

16. Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин / И. Д. Трошкина, О. А. Веселова, Ф. Я. Вацура, С. В. Захарьян, А. У. Серикбай // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 5. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-42-49.

17. Грехов А. П., Пьяе Пьо Аунг, Вей Мое Аунг, Трошкина И. Д. Извлечение рения из сернокислых растворов импрегнатами на основе активных углей, полученных из отходов растительного сырья // Успехи в химии и химической технологии. 2016. № 6 (175). С. 41–43.

18. Мельчакова О. В., Коробицына А. Д., Шуняев К. Ю. Отделение меди и молибдена от рения оксидом алюминия в водных растворах // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: сборник материалов V Всероссийского симпозиума с международным участием. Краснодар, 2018. С. 37.

19. Троеглазова А. В. Сорбция молибдена (VI) золошлаковыми отходами тепловых электростанций из модельных и промышленных сернокислых растворов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. № 2. С. 134–146.

20. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 313 с.

References

1. Amerkhanova Sh., Shlyapov R., Uali A. The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, vol. 532, pp. 36–40. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.015.

2. Podgorodetskiy G. S., Gorbunov V. B., Agapov E. A., Erokhov T. V., Kozlova O. N. Problemy i perspektivy utilizatsii zoloshlakovykh otkhodov TETs. Ch. 1 [Problems and prospects of utilization of ash and slag waste of CHPP. Ch. 1]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya* = *Proceedings of Higher Educational Institutions. Ferrous Metallurgy*, 2018, vol. 61, no. 6, pp. 439–446. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-439-446.

3. Khudyakova L. I., Zalutskiy A. V., Paleyev P. L. Ispolzovaniye zoloshlakovykh otkhodov teplovykh elektrostantsiy [The use of ash and slag waste from thermal power plants.]. *XXI vek. Tekhnosfernaya bezopasnost = XXI century. Technosphere Security*, 2019, vol. 4 (3), pp. 36–40.

4. Fomenko A. I., Sokolov L. I. Sorbtsionnyye svoystva mikrosfer zoly unosa teplovykh elektrostantsiy [Sorption properties of fly ash microspheres of thermal power plants]. *Ekologiya i promyshlennost Rossii = Ecology and Industry of Russia*, 2019, vol. 23(1), pp. 50–54. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-1-50-54.

5. Fomenko A. I. Kharakteristika mikrosfer zoly-unosa dlya ikh ispolzovaniya v kachestve sorbenta [Characteristics of fly ash microspheres for their use as a sorbent]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy = Sorption and chromatographic processes*, 2019, vol. 6, pp. 696–702. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2231.

6. Repo E., J. Warchoł K., Johansson Westholm L. Steel slag as a low-cost sorbent for metal removal in the presence of chelating agents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 27, pp. 115–125. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.025.

7. Ragheb Safaa M. Phosphate removal from aqueous solution using slag and fly ash. *HBRC Journal*, 2013, vol. 9, pp. 270–274. https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.08.005.

8. Ke Xu, Tong Deng, Juntan Liu, Weigong Peng. Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash. *Fuel*, 2010, vol. 89 (12), pp. 3668–3674. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.034.

9. Feihu Li, Wenhao Wu, Renying Li, Xiaoru Fu. Adsorption of phosphate by acidmodified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 38, pp. 132–133. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.06.028.

10. Gupta C. K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. 2th ed. Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC CRC, 2016. https://doi.org/10.1201/b.19055.

11. Batuyeva T. D., Shcherban M. G. Ekstraktsiya reniya (VII) gidrazidami i N.N'-dialkilgidrazidami kislot VERSATIC [Extraction of rhenium (VII) by hydrazides and N,N'-dialkylhydrazides of VERSATIC acids]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii = Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 62, no. 10, pp. 1413–1418. https://doi.org/10.7868/ S0044457X17100178.

12. Kasikov A. G. Utilizatsiya i kompleksnaya pererabotka produktov i otkhodov gazoochistki medno-nikelevogo proizvodstva [Utilization and complex processing of products and waste of gas purification of copper-nickel production]. *Apatity*, FITs KNTs RAN, 2019. 196 p.

13. Sanakulov K. S., Kurbanov M. A., Petukhov O. F. Issledovaniye i razrabotka kombinirovannoy tekhnologicheskoy skhemy izvlecheniya reniya iz rud pri podzemnom vyshchelachivanii [Research and development of a combined technological scheme for rhenium extraction from ores during underground leaching]. *Gornyy zhurnal = Mining Magazine*, 2018, vol. 9, pp. 69–74. https://doi.org/10.17580/gzh.2018.09.10.

14. Kasikov A. T., Wei M. A., Troshkina I. D. Rhenium recovery from sulfuric acid solutions by modified active coals. 9th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization. Cronulla, Australia, Sydney, 2017.

15. Vey Moye Aung, Marchenko M. V., Veselova O. A., Troshkina I. D. Sorbtsiya reniya iz sernokislo-khloridnykh rastvorov aktivirovannymi uglyami razlichnogo proiskhozhdeniya [Sorption of rhenium from sulfuric acid-chloride solutions with activated carbon of various origins. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2017, vol. 31, no. 10(191), pp. 76–78.

16. Troshkina I. D., Veselova O. A., Vatsura F. Ya., Zakharian S. V., Serikbay A. U. Sorbtsiya reniya iz sernokislykh rastvorov impregnatami, soderzhashchimi trialkilamin [Sorption of rhenium from sulfuric acid solutions with impregnates containing trialkylamine. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* = *Izvestiya vuzov. Non-Ferrous Metallurgy*, 2017, vol. 5, pp. 42–49.

17. Grekhov A. P., Piae Po Aung. Vey Moye Aung, Troshkina I. D. Izvlecheniye reniya iz sernokislykh rastvorov impregnatami na osnove aktivnykh ugley, poluchennykh iz otkhodov rastitelnogo syria [Extraction of re-nium from sulfuric acid solutions with impregnates based on active coals obtained from waste plant raw materials]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 2016, vol. 30, no. 6 (175), pp. 41–43.

18. Melchakova O. V., Korobitsyna A. D., Shunyayev K. Yu. [Sunyaev the Separation of copper and mo-libgen from rhenium oxide of aluminium in aqueous solutions]. *Razdeleniye i kontsentrirvoaniye v analiticheskoy khimii i radiokhimii. Sbornik materialov V Vserossiyskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiyem* [Separation and concentration of trilliane in analytical chemistry and radiochemistry. Proceedings of the V all-Russian Symposium with International participation]. Krasnodar, 2018, p. 37. (In Russ).

19. Troeglazova A. V. Sorbtsiya molibdena (VI) zoloshlakovymi otkhodami teplovykh elektrostantsiy iz modelnykh i promyshlennykh sernokislyy rastvorov [Sorption of molybdenum (VI) by ash and slag waste from thermal power plants from model and industrial sulfuric acid solutions]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 2, pp. 134–146. https://swsu.ru/izvestiya/seriestechniq/archiv/ 2_2020.pdf.

20. Borisova L. V., Ermakov A. N. Analiticheskaya khimiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 313 p.

Информация об авторе / Information about the Author

Троеглазова Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии, Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск, Российская Федерация, e-mail: troeglasovaa@mail.ru ORCID: 0000-0001-9953-3576 Researcher ID: N-5744-2017

Anna V. Troeglazova, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Special Devices, Innovation and Metrology, Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation, e-mail: A.V.Troeglazova@sgugit.ru ORCID: 0000-0001-9953-3576 Researcher ID: N-5744-2017 Оригинальная статья / Original article

УДК 620.197.3

Промышленные красители как ингибиторы кислотной коррозии стали

О. В. Бурыкина¹ 🖂

¹ Юго-Западный государственный университет

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

⊠ e-mail: buoksana@yandex.ru

Резюме

Цель. Исследование ингибирующего действия некоторых промышленных красителей при кислотной коррозии стали.

Методы. В качестве ингибиторов кислотной коррозии использовали промышленные красители разных классов: кислотный фиолетовый, активный красный 5СХ, прямой диазобордо С, катионный синий, дисперсный желтый 4С, однохромовый оливковый Ж. Величина ингибирующего действия красителя определялась весовым методом. Для определения возможности взаимодействия ионов железа (III) с красителем использовали спектрофотометрический метод.

Результаты. Все красители обладали защитным действием. Вероятно, органическая пленка красителя изолирует металл от коррозионной среды, кроме того, изменяет строение двойного электрического слоя на границе металл/раствор. Это приводит к замедлению как химической, так и электрохимической коррозии. Найдено, что красители с малым ингибирующим эффектом реагируют с ионами железа, образующимися при коррозии с образованием новых соединений, что было подтверждено методом спектрофотометрии.

Заключение. В работе впервые исследованы в качестве ингибиторов такие красители, как кислотный фиолетовый, активный красный 5СХ, прямой диазобордо С, катионный синий, дисперсный желтый 4С, однохромовый оливковый Ж и сопоставлен их ингибирующий эффект со структурой красителя. Выявлено, что красители оказывают ингибирующее действие на кислотную коррозию стали даже при добавлении их в небольших количествах. Наибольшее защитное действие имеют красители, в составе которых присутствует атом азота, соединенный с углеводородными радикалами, а наименьшее – в состав которых входит азогруппа, что подтверждается спектрами поглощения красителей и их смеси с ионами железа. Увеличение концентрации кислоты приводит к снижению защитного действия красителя. С течением времени защитный эффект изменяется неоднозначно. У красителя кислотного фиолетового он снижается на 29,5–37,8%, а у красителя прямого диазобордо С ингибирующее действие, наоборот, с течением времени увеличивается в 1,5–2 раза.

Ключевые слова: коррозия; ингибирование; краситель; гравиметрия; сталь; ингибирующий эффект.

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

Для цитирования: Бурыкина О. В. Промышленные красители как ингибиторы кислотной коррозии стали // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 163–175.

Поступила в редакцию 26.03.2021

Подписана в печать 23.04.2021

Опубликована 16.06.2021

© Бурыкина О. В., 2021

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 163–175

Industrial Dyes as acid Corrosion Inhibitors of Steel

Oksana V. Burykina¹

¹ Southwest State University

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

🖂 e-mail: buoksana@yandex.ru

Abstract

Purpose. Study the inhibitory effect of some industrial dyes in the acid corrosion of steel.

Methods. Industrial dyes of different classes were used as acid corrosion inhibitors: acid violet, active red 5CX, direct diazobordo C, cationic blue, dispersed yellow 4C, single-chromium olive Zh. The value of the inhibitory effect of the dye was determined by the weight method. To determine the possibility of interaction of iron (III) ions with the dye, a spectrophotometric method was used.

Results. All the dyes had a protective effect. Probably, the organic dye film isolates the metal from the corrosive environment, and also changes the structure of the double electric layer at the metal / solution interface. This leads to a slowdown in both chemical and electrochemical corrosion. It was found that dyes with a low inhibitory effect react with iron ions formed during corrosion to form new compounds, which was confirmed by spectrophotometry.

Conclusion. For the first time, such dyes as acid violet, active red 5CX, direct diazobordo C, cationic blue, dispersed yellow 4C, and single-chromium olive W were studied as inhibitors, and their inhibitory effect was compared with the structure of the dye. It was found that the dyes have an inhibitory effect on the acid corrosion of steel, even when added in small quantities. The dyes with the nitrogen atom combined with hydrocarbon radicals have the greatest protective effect, and the least protective effect is that of the azo group, which is confirmed by the absorption spectra of the dye. Over time, the protective effect changes ambiguously. In the acid violet dye, it decreases by 29.5% -37.8%, and in the direct diazobordo dye with an inhibitory effect, on the contrary, it increases by 1.5-2 times over time.

Keywords: corrosion; inhibition; dyes; gravimetry; steel; inhibitory effect.

Conflict of interest: The author declare that there are no obvious or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Burykina O. V. Industrial Dyes as acid Corrosion Inhibitors of Steel. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudar*stvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 163–175. (In Russ.)

Received 26.03.2021

Accepted 23.04.2021

Published 16.06.2021

Введение

Проблема борьбы с коррозией металлов является одной их актуальных проблем современной химии [1]. Использование в промышленности высоких температур, давлений и агрессивных сред при создании новых технологий и процессов делает невозможным использование традиционных материалов из-за их низкой коррозионной устойчивости в этих условиях [2]. Коррозионные разрушения оболочек и деталей технологических аппаратов и установок создают серьезную угрозу загрязнения окружающей среды: загрязнение вод, почв, атмосферы различными вредными химическими веществами.

Разработка и внедрение высокоэффективных методов повышения прочностных свойств, коррозионной стойкости, тепло- и холодостойкости металлов, сплавов и других материалов способствует повышению надежности и долговечности машин и оборудования и является источником экономии материальных и трудовых затрат. На первый план выдвигаются вопросы сохранения эксплуатационных свойств, предотвращение потерь металлов в результате коррозии. Борьба с коррозионными потерями – это борьба за эффективность и качество продукции.

Проблеме борьбы с коррозией уделяется большое внимание и в текстильной промышленности [3]. Основным материалом при изготовлении оборудования в текстильной отрасли является сталь. Изучение коррозии стали в производственных условиях и изыскание способов защиты её от коррозии имеют практическую значимость.

Одним из эффективных способов защиты оборудования является ингибированная защита. Она используется в текстильной промышленности, в реакторной технике, летучие ингибиторы используют для защиты от атмосферной коррозии изделий машиностроения, с помощью ингибиторов можно модифицировать полимерные покрытия [4–8].

Существуют технологические среды, которые без использования ингибиторов применять нельзя, например, сильные окислители ракетного топлива, охлаждающие жидкости, применяемые для теплообменной аппаратуры, разработка газовых и нефтяных месторождений, многолетнее хранение техники, морские перевозки изделий машиностроения на дальние расстояния.

Ингибиторная защита металлов от коррозии базируется на способности некоторых одиночных химических соединений или их смесей при добавлении их в малых количествах в агрессивную среду, вызывающую коррозионные разрушения, резко снижать скорость коррозионного процесса или полностью его замедлять [9–10].

Исследование ингибирующего действия различных химических соединений, в том числе веществ, применяемых в конкретном производстве, является чрезвычайно важной проблемой [11].

Кислоты широко используются при крашении тканей, т. к. входят в состав красильных растворов. В силу своего агрессивного действия они оказывают разрушающее действие на используемое оборудование красильно-отделочных производств. Для защиты металлов от коррозии в кислых растворах применяют органические ингибиторы [12–15]. В последнее время в качестве ингибиторов кислотной стали изучаются красители, которые используются непосредственно в операции крашения [16; 17].

Материалы и методы

Нами исследован ряд красителей в качестве ингибиторов коррозии стали в растворах соляной и серной кислот. Красители являются представителями различных классов: прямые, кислотные, активные, ализариновые. На рисунке 1 приведены структурные формулы исследуемых красителей.





Рис. 1. Структурные формулы исследуемых промышленных красителей

Fig. 1. Structural formulas of the studied industrial dyes

В качестве образцов использовали пластины стали 3 ГОСТ 380-2005, размером 2,0×5,5 см, площадью поверхности 11 см². Поверхность пластины зачищалась наждачной бумагой, обезвреживалась этиловым спиртом и помещалась в эксикатор на 24 ч. Площадь поверхности определялась путем геометрических измерений. Исследования проводились на стали 3 в 1 н. растворах соляной и серной кислот, приготовленных из фиксоналов. Для приготовления раствора красителя в мерную колбу объемом 1 л помещалось 100 мл дистиллированной воды, в которую при перемешивании помещался краситель массой 0,1 г. После растворения красителя содержимое колбы разбавлялось водой до метки. Бурыкина О. В.

Пластины помещались в 50 мл раствора кислоты без добавки красителя и с добавлением 1 мл раствора красителя приготовленной концетрации. Пластинки металла выдерживались в коррозионной среде в течение 24 ч при температуре 23–25°С. Далее пластины извлекались, промывались водой и высушивались фильтровальной бумагой.

С помощью гравиметрического метода определяли ингибирующий эффект красителей. Для определения потери массы металла вследствие коррозии исследуемые образцы металла взвешивались до и после контакта с агрессивной средой. Скорость коррозии (г/(см²·мин)) рассчитывалась по методике, описанной в [18]:

$$V = \Delta m / S \cdot \tau, \tag{1}$$

где Δm — потеря массы образца, г; S — площадь пластинки, см²; τ — время коррозии, мин.

Величина защитного действия определялась по формуле

$$Z = (V_0 - V) / V_0, \qquad (2)$$

где V_0 – скорость коррозии в чистой кислоте, г/(см²·мин); V – скорость коррозии в кислоте с добавкой красителя, г/см²·мин

Ингибирующий эффект рассчитывали по

$$\gamma = V_0 / V. \tag{3}$$

Для выяснения механизма защитного действия красителей по отношению к стали было изучено их взаимодействие с ионами железа (III). Для этого на спектрофотометре УФ-спектрометр "Shimadzu UV-1800" были сняты спектры поглощения растворов красителей, солей железа (III) и их смеси. Исследование взаимодействия красителя с ионами железа проводилось в солянокислой среде. Использованы 0,1 М раствор соляной кислоты, растворы красителей однохромового оливкового Ж и дисперсного желтого 4С с концентрацией 10⁻² г/л и 0,01 М FeC1₃.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены величины ингибирующего эффекта использованных промышленных красителей.

Таблица 1. Величина ингибирующего эффекта исследованных промышленных красителей

Table 1	. The	value o	of the	inhibitory	effect of	the investigated	industrial	dyes
---------	-------	---------	--------	------------	-----------	------------------	------------	------

Ингибитор / Inhibitor	HC1		H_2SO_4	
	Z,%	γ	Z,%	γ
Кислотный фиолетовый	61,8	2,60	55,3	1,93
Активный красный 5СХ	25,2	1,67	12,9	1,15
Прямой диазобордо С	18,5	3,43	10,3	1,00
Катионный синий 4К	96,6	6,77	91,8	6,55
Дисперсный желтый 4C	87,3	5,67	76,8	5,21
Однохромовый оливковый Ж	36,7	2,23	25,7	1,12

Анализ данных таблицы 1 показал, что при введении небольших количеств красителя они оказывают ингибирующее действие на коррозию стали в кислой среде.

Выявлено, что ингибирующее действие красителя катионного синего 4К в 4 раза превышает этот эффект у красителя активного красного 5СХ в солянокислой среде и в 5,7 раз в сернокислой среде.

Ингибирующее действие красителей можно объяснить тем, что на поверхности металла возникает тонкая пленка органического происхождения, которая изменяет строение двойного слоя и, как следствие, кинетику электрохимических реакций. Кроме того, частичная изоляция металла от соприкосновения с коррозионной средой затрудняет переход ионов металла из кристаллической решетки в раствор.

Защитный эффект красителей наиболее выражен в растворе соляной кислоты.

Используя методику, описанную выше, было проведено исследование влияния концентрации кислоты на ингибирующее действие красителя. В таблице 2 приведены результаты проведенных исследований.

Таблица 2. Влияние концентрации кислоты на защитное действие красителя (Z)

Ингибитор / Inhibitor	Величина защитного действия красителя Z, % /				
	The value of the protective action of the dye Z,			e dye Z, %	
	Концентрация НС1 / Концентрация 1			ция H ₂ SO ₄ /	
	concentration HC1		Concentration H ₂ SO ₄		
	1 н.	2 н.	1 н.	2 н.	
Кислотный фиолетовый	61,8	60,1	55,3	51,1	
Активный красный 5СХ	25,2	22,2	12,9	6,2	
Прямой диазобордо С	18,5	14,9	10,3	8,7	
Катионный синий 4К	96,6	92.4	91,8	84,6	
Дисперсный желтый 4С	87,3	77,7	76,8	44,0	
Однохромовый оливковый Ж	36,7	20,5	25,7	10,1	

Table 2. Influence of acid concentration on the protective action of the dye (Z)

Анализ результатов показал, что при увеличении концентрации кислоты защитное действие красителя уменьшается. В кислой области катодным процессом при коррозии железа является восстановление ионов водорода, поэтому увеличение концентрации ионов водорода будет сильно влиять на скорость коррозии, т. к. в кислой среде процесс коррозии контролируется не диффузионными стадиями, а процессом разряда ионов водорода, т. е. при увеличении концентрации ионов водорода ско-

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии / Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2021; 11(2): 163–175

рость коррозии будет замедляться. Анализ результатов таблицы 2 показывает, что концентрации ионов водорода в изучаемых кислотах соотносятся как CH⁺(1 н.) < CH⁺(2 н.), поэтому коррозия быстрее протекает в 1 н. растворах кислот. Такая же закономерность наблюдается при сравнении данных, полученных в соляной и серной кислоте при равных концентрациях.

Исследования зависимости величины защитного действия от времени контакта с агрессивной средой проводились весовым методом в среде соляной кислоты. Время контакта стальной пластинки и кислоты составляло 24, 144, 288 часа. В таблице 3 приведены результаты проведенных исследований.

Анализ результатов таблицы 3 показал, что защитный эффект красителей изменяется при увеличении времени контакта стали с коррозионной средой.

У красителя кислотного фиолетового после 144 часов происходит снижение ингибирующего эффекта на 29,5%, а после 288 часа – на 37,8%.

Таблица 3. Влияние в	ремени коррозии н	а зашитное действие к	расителя-ингибитора
Laomiga of Diminino D	pomorni koppoonn n	а ващинное делотьно к	paomoni mini nomopa

Ингибитор / Inhibitor	ащитного действия	красителя Z, % /			
	The value of the protective action of the dye Z, $\%$				
	Время контакта / Contacttime				
	24 часа /	144 часа /	288 часа /		
	24 hours 144 hours 288 hours				
Кислотный фиолетовый	61,8	32,3	24,0		
Активный красный 5СХ	25,2	28,9	27,4		
Прямой диазобордо С	18,5	25,5	32,7		
Катионный синий 4К	96,6	24,1	26,7		
Дисперсный желтый 4С	87,3	32,2	31,1		
Однохромовый оливковый Ж	36,7	11,1	8,2		

Table 3. Influence of corrosion time on the protective action of an inhibitor dye

Изменение защитного эффекта у исследованных красителей неоднозначно: например, у прямого диазобордо С защитный эффект, наоборот, увеличивается (по сравнению с кислотным фиолетовым) в 1,5–2 раза при увеличении времени контакта с агрессивной средой. Защитное действие добавки связано с её строением [19]. Сопоставление данных ингибирующего эффекта и структурных формул красителя показывает, что вещества, содержащие азогруппу, оказывают меньшее ингибирующее действие, чем вещества, не имеющие её в своем составе. Не поделённые электронные пары атомов азота азогруппы красителя способны образовывать с ионом железа (III) прочное комплексное соединение хелатного типа. Красители, не имеющие такой группы в своем составе, либо не взаимодействуют с ионом железа, либо образуются неустойчивые комплексные соединения.

Ранее [20] было выяснено, что краситель прямой диазобордо С реагирует с ионами железа (III) с образованием нового соединения, что приводит к изменению интенсивности и характера светопоглощения. При сливании растворов цвет красителя менялся с розового на синий. Защитное действие этого красителя невелико. Аналогично краситель прямой диазобордо С вел себя при смешивании его раствора с раствором соли железа (II).

Краситель однохромовый оливковый Ж взаимодействует в кислой среде с ионами железа (III) с образованием нового соединения, что подтверждается изменением спектра поглощения красителя.

На рисунке 2 показаны спектры поглощения красителя однохромового оливкового Ж и его смеси с ионами железа (III) в солянокислом растворе. Защитное действие красителя невелико.



Рис. 2. Спектры поглощения соли FeC1₃(1), однохромового оливкового Ж (2) и их смеси в 0,1 н. растворе HC1 (3)

Fig. 2. Absorption spectra of the salt FeC1₃ (1), single-chromium olive oil (2), and their mixtures in a 0.1 n solution of HC1 (3)

Краситель дисперсный желтый не взаимодействует с ионами железа. При сливании растворов красителя и соли Fe³⁺ цвет красителя не меняется. Это подтверждается спектрами поглощения красителя и смеси его с солями железа. На рисунке 3 приведены спектры поглощения красителя дисперсного желтого и смеси его с солями железа (II) и (III).

Ингибирующий эффект у данного красителя высок.



Рис. 3. Спектры поглощения соли с FeC1₃ (1), красителя дисперсного желтого (2) и их смеси в 0,1 н. растворе HC1(3)

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что исследуемые промышленные красители являются ингибиторами кислотной коррозии стали 3.

Наибольшее защитное действие имеют красители, в составе которых присутствует атом азота, соединенный с углеводородными радикалами, а наименьшее – в состав которых входит азогруппа, что подтверждается спектрами поглощения красителей и их смеси с ионами железа. Увеличение концентрации кислоты приводит к снижению защитного действия красителя. С течением времени защитный эффект изменяется неоднозначно. У красителя кислотного фиолетового он снижается на 29,5– 37,8%, а у красителя прямого диазобордо С ингибирующее действие, наоборот, с течением времени увеличивается в 1,5–2 раза.

Список литературы

1. Синявский В. С. Новые направления в науке о коррозии // Технология легких сплавов. 2014. № 1. С. 113–117.

2. Косачев В. Б., Гулидов А. П. Коррозия металлов // Новости теплоснабжения. 2002. № 1 (17). С. 34–39.

3. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л. А. Козлова, С. В. Сибилева, Д. В. Чесноков, А. Е. Кутырев // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 5. С. 67–75.

Fig. 3. Absorption spectra of the salt with FeC1₃ (1), the dispersed yellow dye (2) and their mixture in a 0.1 n solution of HC1 (3)

4. Пат. 2296815 Российская Федерация, МПК С 23 F11/04. Способ ингибиторной защиты нефтепромысловых трубопроводов / Бикчурин И. И., Николаев Е. В., Рамазанов Р. Р. № 2006110601/02; заявл. 04.04.2006; опубл. 10.04.2007.

5. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. 232 с.

6. Коррозионная стойкость оборудования химических производств // Нефтеперерабатывающая промышленность: справочное руководство / А. М. Сухотин, Ю. И. Арчаков [и др.]; под ред. Ю. И. Арчакова. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1990. 398 с.

7. Пат. 2452794 Российская Федерация, МПК В 65 D 65/42, С 23 F 11/02. Полимерное ингибированное изделие многоразового применения / Нагиев Э. Х., Трусов В. И. № 2007142916/02; заявл. 22.11.2007; опубл. 10.06.2012.

8. Пат. 2019550 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/08, С 23 F 11/14. Способ получения ингибирующего коррозию лакокрасочного материала / Адальберт Б. № 4203177/05; заявл. 26.08.1987; опубл. 15.09.1994.

9. Получение и испытание покрытий на основе олигомеравинилового типа для защиты скважинного оборудования от коррозии / Ю. И. Дивоняк, В. М. Светлицкий, О. А. Иванкив, Ю. Б. Никозять // Техника и технология бурения. 2012. № 10. С. 28–30.

10. Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, T. Benhadda // Progress in organic coatings. 2004. Vol. 49, no. 3. P. 225–228.

11. Решетников С. М. Ингибиторы. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1986. 144 с.

12. The inhibitive effect of some pyridines towards the corrosion of iron in hydrochloric acid solution / A. Aouniti, B. Hammouti, S. Kertit, M. Brighli // Bulletin of electrochemistry. 1998. Vol. 14, no. 6. P. 193–198.

13. New pyrazole derivatives as effective Inhibitors for the corrosion of mild steel in HCl medium / M. Elouafi, B. Hammouti, H. Oudda, S. Kertit, R. Touzani, A. Ramdani // Anti-corrosion methods and materials. 2002. Vol. 49, no. 3. P. 199–204.

14. Пат. 2487193 Российская Федерация, МПК С 23 F11/04. Ингибитор коррозии металлов в серной и соляной кислотах / Кравцов Е. Е., Вострикова Д. А., Исмаилова Ф. Г., Гибадуллин Р. Ф., Китаева Э. Б., Сычев М. А., Калиев С. Г., Огородникова Н. П., Старкова Н. Н., Кондратенко Т. С. № 2011151252/02; заявл. 14.12.2011; опубл. 10.07.2013.

15. Patent US 6056896, IPC C 09 K8/54, C 09 K8/74, C 23 F 11/04. Metal corrosion inhibitor for use in aqueous acid solutions / M. Brezinski. No. 09/087112; Publication date: 13.05.1997.

16. Авдеев Я. Г., Макарычев Ю. Б., Юрасова Е. Н. Особенности защиты низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот триаминотрифенилметановыми красителями // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 3. С. 23–31. http://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-23-31.

17. Авдеев Я. Г., Юрасова Е. Н., Ваграмян Т. А. Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот кислотными красителями // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 10. С. 29–37. doi: 10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37.

18. Цзю К. И., Бурыкина О. В. Исследование защитного действия некоторых промышленных красителей в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали // Будущее науки – 2019: сборник научных статей 7-й Международной молодежной научной конференции. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2019. С. 296–299.

19. Вигдорович В. И., Стрельникова К. О. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 24–28.

20. Бурыкина О. В., Иванов С. А., Кашин Д. Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия ионов железа (III) с красителем диазобордо С // Научные исследования, открытия и развитие технологий в современной науке: материалы XX Международной очно-заочной научно-практической конференции. М.: Империя, 2019. С. 245– 247.

References

1. Sinyavsky V. S. Novye napravleniya v nauke o korrozii [New directions in the science of corrosion]. *Tekhnologiya legkikh splavov* = *Light Alloy Technology*, 2014, no. 1, pp. 113–117.

2. Kosachev V. B., Gulidov A. P. Korroziya metallov [Corrosion of metals]. *Novosti tep-losnabzheniya* = *News of Heat Supply*, 2002, no. 1, (17). pp. 34–39.

3. Kozlova L. A., Sibileva S. V., Chesnokov D. V., Kutyrev A. E. Ingibitory korrozii (obzor) [Corrosion Inhibitors (Overview)]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*, 2015, no. 5, pp. 67–75.

4. Bikchurin I. I., Nikolaev E. V., Ramazanov R. R. Sposobingibitornoi zashchity neftepromyslovykh truboprovodov [Method of inhibitory protection of oil field pipelines]. Patent RF, no. 2296815, 2007.

5. Semenova I. V. Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002. 232 p.

6. Sukhotin A. M., Archakov Yu. I., eds. Korrozionnaya stoikost' oborudovaniya khimicheskikh proizvodstv [Corrosion Resistance of Chemical Equipment]. Neftepererabatyvayushchaya promyshlennost [Oil Refining Industry]; ed. by Yu. I. Archakov. Leningrad, Khimiya Publ., Leningr. otd-nie, 1990. 398 p.

7. Nagiev E. Kh., Trusov V. I. Polimernoe ingibirovannoe izdelie mnogorazovogo primeneniya [Inhibited polymeric reusable product]. Patent RF, no. 2452794, 2007. 8. Adalbert B. Sposob polucheniya ingibiruyushchego korroziyu lakokrasochnogo materiala [Method for obtaining corrosion-inhibiting paint and varnish material]. Patent RF, no. 2019550, 1987.

9. Divonyak Yu. I., Svetlitsky V. M., Ivankiv O. A., Nikozyat Yu. B. Poluchenie i ispytanie pokrytii na osnove oligomeravinilovogo tipa dlya zashchity skvazhinnogo oborudovaniya ot korrozii [Obtaining and testing a coating based on oligomeravinyl type for protection of downhole equipment against corrosion]. *Tekhnika i tekhnologiya bureniya = Technique and Technology of Drilling*, 2012, no. 10, pp. 28–30.

10. Bouklah M., Hammouti B., Aouniti A., Benhadda T. Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄. *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 49, no. 3, pp. 225–228.

11. Reshetnikov S. M. Ingibitory [Acid corrosion inhibitors]. Leningrad, Khimiya Publ., Leningr. otd-nie, 1986. 144 p.

12. Aouniti A., Hammouti B., Kertit S., Brighli M. The inhibitive effect of some pyridines towards the corrosion of iron in hydrochloric acid solution. *Bulletin of electrochemistry = Bulletin of Electrochemistry*, 1998, vol. 14, no. 6, pp. 193–198.

13. Elouafi M., Hammouti B., Oudda H., Kertit S., Touzani R., Ramdani A. New pyrazole derivatives as effective Inhibitors for the corrosion of mild steel in HCl medium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2002, vol. 49, no. 3, pp. 199–204.

14. Kravtsov E. E., Vostrikova D. A., Ismailova F. G., Gibadullin R. F., Kitaeva E. B., Sychev M. A., Kaliev S. G., Ogorodnikova N. P., Starkova N. N., Kondratenko T. S. Ingibitor korrozii metallov vsernoi i solyanoi kislotakh [Inhibitor of metal corrosion in sulfuric and hydrochloric acids]. Patent RF, no. 2487193, 2013.

15. Brezinski M. Metal corrosion inhibitor for use in aqueous acid solutions. Patent US, no. 6056896, 1997.

16. Avdeev Ya. G., Makarychev Yu. B., Yurasova E. N. Osobennosti zashchity nizkouglerodistoi stali v rastvorakh mineral'nykh kislot triaminotrifenilmetanovymi krasitelyam [Features of protection of low-carbon steel in solutions of mineral acids by triaminotrifenylmethanedyes]. *Korroziya: materialy, zashchita = Corrosion: Materials, Protection*, 2020, no. 3, pp. 23–31. http://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-23-31.

17. Avdeev Ya. G., Yurasova E. N., Vahramyan T. A. Zashchita nizkouglerodistoi stali v rastvorakh mineral'nykh kislot kislotnymi krasitelyami [Protection of low-carbon steel in solutions of mineral acids with acid dyes]. *Korroziya: materialy, zashchita = Corrosion: materials, protection*, 2018, no. 10, pp. 29–37. http://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37.

18. Tszyu K. I., Burykina O. V. [The study of the protective effect of some industrial dyes as inhibitors of acid corrosion of steel]. *Budushchee nauki – 2019. Sbornik nauchnykh statei*

7-i Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii [The Future of Science – 2019. Collection of scientific articles of the 7th International Youth Scientific Conference]. Kursk, ZAO "Universitetskaya kniga", 2019, pp. 296–299. (In Russ.)

19. Vigdorovich V. I., Strelnikova K. O. Kriterii otsenki zashchitnoi effektivnosti ingibitorov korrozii [Criteria for assessing the protective effectiveness of corrosion inhibitors]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* = *Condensed media and interfaces*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 24–28.

20. Burykina O. V., Ivanov S. A., Kashin D. G. [Spectrophotometric study of the interaction of iron (III) ions with the dye Diazo-Bordeaux]. *Nauchnye issledovaniya, otkrytiya i razvitie tekhnologii v sovremennoi nauke. Materialy XX Mezhdunarodnoi ochno-zaochnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Scientific research, discoveries and technology development in modern science: materials of the XX international in-person academic workshop]. Moscow, 2019, Imperiya Publ., pp. 245–247. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the Author

Бурыкина Оксана Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: buoksana@yandex.ru ORCID: 0000-0003-3023-8207 **Oksana V. Burykina**, Cand. of Sci. (Chemical), Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University Kursk, Russian Federation, e-mail: buoksana@yandex.ru ORCID: 0000-0003-3023-8207

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии» принимаются актуальные материалы, содержащие новые результаты научных и практических исследований, соответствующие профилю журнала, не опубликованные ранее и не переданные в редакции других журналов.

2 Авторы статей должны представить в редакцию журнала:

- статью, оформленную в соответствии с правилами оформления статей, представляемых для публикации в журнале;

- разрешение на опубликование в открытой печати статьи от учреждения, в котором выполнена работа.

- сведения об авторах (фамилия, имя отчество, место работы, должность, ученая степень, звание, почтовый адрес, телефон, e-mail);

- лицензионный договор.

3. Бумажный вариант статьи подписывается всеми авторами.

4. Редакция не принимает к рассмотрению рукописи, оформленные не по правилам.

5. Публикация бесплатная.

6. Основной текст рукописи статьи (кроме аннотации и ключевых слов) набирают в текстовом редакторе MSWORD шрифтом «TimesNewRoman» размером 14 пт с одинарным интервалом, выравнивание по ширине. Поля с левой стороны листа, сверху и снизу – 2,5 см, с правой стороны-2 см. Абзацный отступ – 1,5 см.

7. Схема построения публикации: УДК (индекс по универсальной десятичной классификации), фамилия и инициалы автора(ов), места работы (полностью), почтового адреса места работы, электронного адреса (телефона), название (полужирный), аннотация и ключевые слова, текст с рисунками и таблицами, список литературы. Авторы, название, аннотация и ключевые слова, названия рисунков и таблиц, список литературы приводятся на русском и английском языках.

Перед основным текстом печатается аннотация (200–250 слов), отражающая краткое содержание статьи. Аннотация должна быть рубрицирована (цель, методы, результаты, заключение). Текст статьи должен иметь следующую структуру: введение, материалы и методы, результаты и их обсуждение, выводы (рекомендации). Например:

УДК 004.9:519.8

Построение модели прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия

А. Л. Иванов¹ 🖂

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

⊠ e-mail: ivanov@gmail.com

Резюме

Цель. В статье рассматривается агентная модель прогнозирования обеспеченности кадрами градообразующего предприятия, основанная на структуризации поведения агента и определения влияния его внутреннего представления об окружающем мире на его деятельность. ...

Ключевые слова: агентное моделирование; градообразующее предприятие; событие.

В конце статьи приводятся сведения об авторе(ax) на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество полностью, ученое звание, ученая степень, должность, организация, город, страна, е-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/.