

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2023. № 10

Том 89

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Начинается подписка на 2024 год!

На журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» можно подписаться как через редакцию, так и через агентства России: ОАО «АРЗИ» (индекс 70322), ООО «Урал-Пресс».

Цены журнала на 2024 год при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр на первое полугодие, руб.	Цена за 1 экземпляр на первое полугодие, руб.	Цена подписки на год, руб.
Бумажная версия журнала	14 500	87 000	174 800
Электронная версия журнала (pdf)	13 500	81 000	162 000
Электронная версия статьи	1 500	—	—

Для оформления подписки и заказа через Издательство направьте заявку по электронной почте zavlabor@imet.ac.ru, указав реквизиты Вашей организации, контактные номера телефона, почтовый адрес для доставки журнала.

В электронной базе сайта хранятся все статьи, опубликованные в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» с 2006 года, статьи старше двух лет — в открытом доступе.

Сайт архива: <http://www.old-zldm.ru> (с 2006 по 2017 г.)

Сайт журнала: <http://www.zldm.ru>

E-mail: zavlabor@imet.ac.ru

Тел./факс (499) 135-62-75

Тел. (499) 135-96-56

Тел. (903) 731-31-07

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

№ 10 2023
Том 89

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
«Заводская лаборатория.
Диагностика материалов».
Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

Журнал «Заводская лаборатория.
Диагностика материалов» входит
в список изданий, рекомендованных ВАК
при защите кандидатских и докторских
диссертаций, включён в международную
базу данных Scopus.

Учредитель

ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2023

Перепечатка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся только с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

Журнал зарегистрирован
в Комитете по печати РФ:
№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии
издательства «Фолиум»
127411, Москва,
Дмитровское ш., 157, стр. 6.
Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 25.10.2023
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип «Заводская лаборатория. Диагностика
материалов®» является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все
права охраняются законом.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ, МЕХАНИЧЕСКИМ
И МАТЕМАТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ, А ТАКЖЕ СЕРТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Егошина А. В., Слепченко Г. Б.** Интенсификация вскрытия упорно-
го сплава на основе платины и родия 5
- Бурый М. Ю., Копейко Е. С., Костюченко Е. С.** Определение се-
ребра в высокочистых растворах меди и никеля методом ЭТААС высо-
кого разрешения с источником сплошного спектра 12
- Gorbovskaia A. V., Talipova I. I., Timichev A. A., Uzhel A. S., Shpi-
gun O. A.** Novel stationary phases based on epoxidized polystyrene-divi-
nylbenzene for three modes of liquid chromatography 19
- Саакян А. В., Аленичев М. К., Левин А. Д.** Характеризация конья-
ков и виноградных бренди по спектрам флуоресценции, обработанным
с помощью методов машинного обучения 25

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Поляков О. П., Поляков П. А.** Определение оптимальной формы по-
стоянных магнитов заданного объема, при которой сила их магнитного
сцепления максимальна 34
- Вагапов Р. К., Ибатуллин К. А., Ярковой В. В.** Моделирование ре-
жимов движения потока среды по газопроводу в процессе коррозион-
ных испытаний 40
- Филиппенко Н. Г.** Автоматизированный контроль термовакуумной
пропитки и набухания маслостойких эластомеров 47

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- К 85-летию Института машиноведения
Российской академии наук
- Махутов Н. А.** Развитие технической диагностики в академических и
отраслевых лабораториях 52
- Махутов Н. А., Гаденин М. М., Юдина О. Н.** Анализ циклической
прочности технических систем при сложных режимах эксплуатацион-
ного нагружения 55
- Полилов А. Н., Власов Д. Д., Татусь Н. А.** Уточненный критерий
расслоения при изгибе композитной балки 63
- Петрова И. М., Марченко Е. А., Хрущов М. М., Буянов-
ский И. А.** Структурные и функциональные закономерности накоп-
ления повреждений и разрушения металлов при динамическом на-
гружении и износе 74

ЮБИЛЕЙ

- Владимир Викторович Москвичев (к 70-летию со дня рождения) . . . 83

Редакционная коллегия:

Главный редактор

МАХУТОВ Николай Андреевич,
чл.-корр. РАН, Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

АЛЫМОВ Михаил Иванович,
чл.-корр. РАН, ИСМАН,
Черноголовка Московской обл.

БАРИНОВ Сергей Миронович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

БЕРТО Филиппо,
профессор Норвежского университета науки и
технологии, Норвегия, Тронхейм

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

ДЕДОВ Алексей Георгиевич,
акад. РАН, РГУНИГ им. И. М. Губкина, Москва

ЖУКОВА Валентина Анатольевна,
профессор Университета страны басков,
Испания, Сан-Себастьян

ЗОЛОТОВ Юрий Александрович,
академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва

ИСАЕВ Лев Константинович,
докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

КАЗАРЯН Сергей Гургенович,
профессор Лондонского имперского
колледжа, Великобритания, Лондон

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

КЛЮЕВ Владимир Владимирович,
академик РАН,
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

КОЖАК Дражан,
профессор Университета имени Йосипа Юрая
Штресмайера, Хорватия, Осиек

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич,
профессор докт. техн. наук,
Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

МАТЮНИН Вячеслав Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Национальный исследовательский
университет «МЭИ», Москва

МОРОЗОВ Евгений Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Московский инженерно-физический
институт (МИФИ), Москва

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
академик РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

ОРЛОВ Александр Иванович,
профессор докт. техн. наук, докт. экон. наук,
МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва

ПЛОВИНАЖ Гай,
профессор, Университет Лорейн, Франция

ШПИГУН Олег Алексеевич,
чл.-корр. РАН,
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель чл.-корр. РАН О. А. ШПИГУН

Докт. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, докт. техн. наук Г. И. БЕ-
БЕШКО, проф. докт. хим. наук Е. Г. ВИНОКУРОВ, акад. РАН
К. В. ГРИГОРОВИЧ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН
А. Г. ДЕДОВ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, докт. хим. наук
Т. А. МАРЮТИНА, докт. хим. наук И. А. РОДИН, докт. хим. наук
П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт.
физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ, докт. хим. наук С. Н. ЯШКИН

Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук В. Г. КОСТИШИН (председатель подсекции), чл.-корр.
РАН М. И. АЛЫМОВ, докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт.
физ.-мат. наук С. Г. БУГА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН,
канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБ-
РЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность —
чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНО-
ВА, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬШАКОВ, проф. докт. техн. наук
Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, докт. техн. наук
И. Е. КАЛАШНИКОВ, доц. канд. техн. наук А. Ю. МАРЧЕНКОВ, проф.
докт. техн. наук В. В. МОСКВИЧЕВ, проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТ-
ВИЕНКО, проф. докт. техн. наук В. М. МАТЮНИН, чл.-корр.
РАН Н. А. МАХУТОВ, проф. докт. техн. наук Е. М. МОРОЗОВ, проф.
докт. техн. наук В. Н. ПЕРМЯКОВ, чл.-корр. РАН О. А. ПЛЕХОВ, проф.
докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель акад. РАН Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. физ.-мат. наук А. А. АБДУШУКУРОВ, проф. докт.
техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, проф. докт. экон. наук, канд. техн. наук
Е. В. ЛУЦЕНКО, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук А. И. ОРЛОВ,
проф. докт. техн. наук Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ, проф. докт. техн. наук
Н. В. СКИБИЦКИЙ, проф. докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ, проф.
докт. техн. наук А. Н. ТЫРСИН

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

№ 10 2023
VOL. 89

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

A MONTHLY SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL ON ANALYTICAL CHEMISTRY, PHYSICAL, MATHEMATICAL, AND MECHANICAL METHODS OF RESEARCH, AS WELL AS THE CERTIFICATION OF MATERIALS

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"

Baykov Institute

of Materials Science

49, Leninsky prosp.

Moscow 119334, Russia,

"Zavodskaya laboratoriya.

Diagnostika materialov"

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,

phone: +7 (499) 135-96-56

e-mail: zavlabor@imet.ac.ru

http://www.zldm.ru

The journal is included in the list of publications recommended by the Higher Attestation Commission for the PhD thesis presentations and is indexed by Scopus.

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2023

The reprint of the journal materials is allowed only with the written permission of the editorial office. When quoting a reference is required.

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.
Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

Printed in the printing house
of the Folium Publishing Co.
157/6, Dmitrovskoe sh.
Moscow 127411, Russia.
Phone: +7 (499) 258-08-28

Signed in print 25.10.2023
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" is a registered trademark of TEST-ZL Publishing, LLC. All rights are protected by law.

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Egoshina A. V., Slepchenko G. B.** Intensification of opening a thrust alloy based on platinum and rhodium 5
- Burylin M. Yu., Kopeiko E. S., Kostyuchenko E. S.** Determination of Ag in high-purity solutions of copper and nickel by high-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometry (HR-CS-ETAAS) 12
- Gorbovskaia A. V., Talipova I. I., Timichev A. A., Uzhel A. S., Shpigun O. A.** Novel stationary phases based on epoxidized polystyrene-divinylbenzene for three modes of liquid chromatography 19
- Sahakyan A. V., Alenichev M. K., Levin A. D.** Characterization of cognacs and grape brandies by fluorescence spectra processed using machine learning methods 25

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Polyakov O. P., Polyakov P. A.** Determination of the optimal shape of permanent magnets of a given volume providing maximum strength of their magnetic coupling 34
- Vagapov R. K., Ibatullin K. A., Yarkovoy V. V.** Simulation of the modes of medium flow movement through a gas pipeline during corrosion tests 40
- Filippenko N. G.** Automated control of thermal vacuum impregnation and swelling of oil- and gasoline-resistant elastomers 47

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- To the 85 anniversary of the Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences
- Makhutov N. A.** Evolution of technical diagnostics in the academic and industrial laboratories 52
- Makhutov N. A., Gadenin M. M., Yudina O. N.** Analysis of the cyclic strength of technical systems in conditions of complex operation loading 55
- Polilov A. N., Vlasov D. D., Tatus' N. A.** Specified criterion for delamination upon bending of a composite beam 63
- Petrova I. M., Marchenko E. A., Khrushchov M. M., Buyanovskii I. A.** Structural and functional regularities of the damage accumulation and failure in metals under dynamic loading and wear 74

JUBILEE

- Vladimir Viktorovich Moskvichev (to the 70th birthday) 83

Editorial Board:

Editor-in-chief

MAKHUTOV Nikolay A.,

Corresponding member of RAS, Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences Russian Federation, Moscow, Russia; e-mail: imash-ru@mail.ru

ALYMOV Mikhail I.,

Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

BARINOV Sergey M.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

BERTO Filippo,

Prof., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norge

GRIGOROVICH Konstantin V.,

Academician of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

DEDOV Alexey G.,

Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

ZHUKOVA Valentina A.,

Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

ZOLOTOV Yury A.,

Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

ISAEV Lev K.,

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.ru

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia

MATVIENKO Yury G.,

Prof., Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

MATYUNIN Vyacheslav M.,

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

MOROZOV Evgeny M.,

Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

Academician of RAS, V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences, Moscow, Russia; e-mail: novikov@ipu.ru

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

PLUVINAGE Guy,

prof., University of Lorraine, France

SHPIGUN Oleg A.,

Corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@igic.ras.ru

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **E. G. Vinokurov**; Academician of RAS **K. V. Grigorovich**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**, Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Doctor of Chemical Sciences **T. A. Maryutina**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**; Doctor of Chemical Sciences **S. N. Yashkin**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Professor, Doctor of Technical Sciences Yu. G. MATVIENKO

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. G. Kostishin** (Chairman of the subsection); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Doctor of Technical Sciences **I. E. Kalashnikov**; Assistant Professor, Candidate of Technical Sciences **A. Yu. Marchenkov**, Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Corresponding Member of RAS **O. A. Plekhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Academician of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. A. Abdushukurov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Professor, Doctor of Economic Sciences, Candidate of Technical Sciences **E. V. Lutsenko**; Professor, Doctor of Technical Sciences, Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **A. N. Tyrsin**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-5-11>ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ВСКРЫТИЯ УПОРНОГО СПЛАВА
НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ

© Анастасия Владимировна Егошина*, Галина Борисовна Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30;

*e-mail: antaresave@mail.ru

*Статья поступила 6 июня 2023 г. Поступила после доработки 9 августа 2023 г.
Принята к публикации 24 августа 2023 г.*

Сплавы на основе металлов платиновой группы обладают высокой химической стойкостью, что вызывает ряд трудностей при их растворении. На сегодняшний день среди гидрометаллургических методов растворение в царской водке является одним из наиболее эффективных способов вскрытия коррозионно-стойких сплавов. Основным недостатком этого метода — выделение токсичных газообразных веществ, таких как нитрозилхлорид и оксиды азота. Чтобы уменьшить объем выделяющихся газов без снижения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) системы в данной работе предложен способ растворения Pt – Rh сплава в HCl – HNO₃ с дозированным добавлением HNO₃ при заданном значении окислитель-восстановительного потенциала системы. Потенциал системы, выбранный на основании потенциалов систем HNO₃ – HCl – Pt и HNO₃ – HCl – Rh, составил 0,85 и 0,9 В. В работе также исследовано влияние дисперсности и дефектности Pt – Rh сплава на показатели его растворения. В результате показано, что растворение Pt – Rh сплава с содержанием родия 15 % в HCl – HNO₃ при постоянном значении ОВП = 0,9 В по сравнению с классическим использованием смеси HCl и HNO₃ в объемном отношении 1:3 позволяет снизить расход азотной кислоты на 40 %, сократить время процесса, увеличить коэффициент извлечения как для платины, так и для родия, а также уменьшить объем выделяющихся оксидов азота в два раза (теоретический расчет). Установлено, что процесс механоактивации сплава сокращает время растворения и приводит к практически количественному растворению образца.

Ключевые слова: платинородиевый сплав; растворение; царская водка.INTENSIFICATION OF OPENING A THRUST ALLOY
BASED ON PLATINUM AND RHODIUM

© Anastasia V. Egoshina*, Galina B. Slepchenko

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenina prosp., 30; *e-mail: antaresave@mail.ru

Received June 6, 2023. Revised August 9, 2023. Accepted August 24, 2023.

A high chemical resistance inherent in the alloys based on platinum group metals is one of the reasons for a number of difficulties that arise when dissolving such materials. Nowadays, the dissolution in aqua regia is one of the most effective methods for dissolving corrosion-resistant alloys. The main disadvantage of this method is a release of toxic gaseous substances such as nitrosyl chloride and nitrogen oxides. To decrease the volume of gases thus released without reducing the redox potential of the system, we proposed a method of dissolving a Pt – Rh alloy in HCl-HNO₃ with a controlled dosed supply of HNO₃ at a given value of the oxidation-reduction potential (ORP) of the system. The potential of the system has been chosen proceeding from the potential for HNO₃ – HCl – Pt and HNO₃ – HCl-Rh systems and amounted to 0.85 and 0.9 V. The impact of the dispersion and the inherent flaw of PtRh alloys on the dissolution indices of the alloy was also considered. It is shown that the dissolution of a Pt – Rh alloy with a rhodium content of 15 % in HCl – HNO₃ at a constant value of ORP = 0.9 V compared to the use of the classic mixture (HCl:HNO₃ = 1:3 vol.) provides a decrease in nitric acid consumption by 40%, reduction of the process time, increase in the recovery factor for both platinum and rhodium, and a two-fold reduction of the volume of released nitrogen oxides (theoretical calculation). It is also revealed that the process of mechanical

activation of the alloy reduces the dissolution time and leads to almost quantitative dissolution of the sample.

Keywords: platinum rhodium alloy; dissolution; aqua regia.

Введение

Сплавы на основе родия широко применяют в различных сферах: при изготовлении термопар в области высоких температур до 2000 °C [1], детекторов в реакторах для изменения потока нейтронов [2], каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей [3], а также в качестве электроконтактных материалов [4]. Платинородиевые сплавы характеризуются высоким сопротивлением ползучести при температурах выше 1000 °C, что в значительной степени определило их широкое применение в стекольной промышленности [5].

Благодаря добавке родия, который является кинетически заторможенным металлом, увеличивается коррозионная стойкость таких сплавов. Так, сплав с содержанием родия 10 % устойчив в атмосфере хлора, а с содержанием 40 % — в царской водке. Это, в свою очередь, создает ряд проблем, связанных с переработкой подобных материалов.

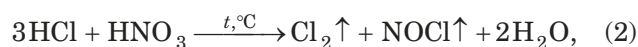
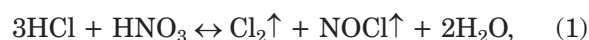
На сегодняшний день известно несколько методов вскрытия подобных сплавов в зависимости от состава материала. В целом эти методы можно разделить на пиро- и гидрометаллургические. К пирометаллургическим методам, применяемым при высоких температурах, относят спекание с пероксидом натрия, пероксидом бария или более активным металлом (олово, цинк, свинец). В большинстве случаев пирометаллургические методы весьма энергоемки и не гарантируют высокой степени извлечения металлов пробы в раствор [6].

Из гидрометаллургических методов можно выделить жидкофазное хлорирование и растворение в царской водке, так как для эффективного вскрытия коррозионно-стойких сплавов необходимы системы с высоким окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП). Многие исследования были направлены на повышение эффективности вскрытия благородных металлов при использовании гидрометаллургических операций. Альтернативой растворению в царской водке выступает солянокислое выщелачивание с применением в качестве окислителей пероксида водорода [7] или газообразного хлора [8].

Согласно литературным данным время выщелачивания может быть значительно уменьшено за счет использования микроволнового нагрева, хотя механизм взаимодействия микроволн с гидрометаллургическими системами малоизучен [9, 10].

В условиях отсутствия газообразного хлора альтернативным методом вскрытия является растворение в царской водке, поэтому вскрытие платинородиевого сплава мы проводили, используя именно этот способ.

Известно, что смесь азотной и соляной кислот, известная как царская водка, является сильным окислителем. Ее сильные окислительные способности обусловлены образующимися атомарным хлором и хлоридом нитрозила [11, 12]:



Итого:



Однако основным недостатком использования этого способа является выделение токсичных газообразных веществ, таких как нитрозилхлорид и оксиды азота. В данной работе предлагается снизить объем выделяющихся газов без уменьшения ОВП системы за счет дозированного добавления HNO_3 .

Вторым аспектом, изученным в представленной работе, является влияние изменения дисперсности и дефектности Pt – Rh сплава на его растворимость, поскольку известно, что скорость растворения зависит от значения площади поверхности твердой фазы. Одним из способов увеличения дисперсности частиц является механоактивация: помимо измельчения, в процессе механоактивации происходит накопление структурных дефектов, что увеличивает химическую активность материала [13].

Так, в работе [14] установлено, что механоактивация оказывает наибольшее влияние на родий по сравнению с другими металлами платиновой группы (МПГ). Авторами также было исследовано влияние механоактивации на сплав меди с добавлением палладия, родия и платины. Показано, что при его растворении в смеси азотной и соляной кислот после механоактивации степень извлечения платины и палладия выросла на 35 %, а родия — увеличилась в два раза по сравнению с выщелачиванием сплава без механоактивации.

Цель работы — интенсификация процесса вскрытия упорного сплава на основе платины и

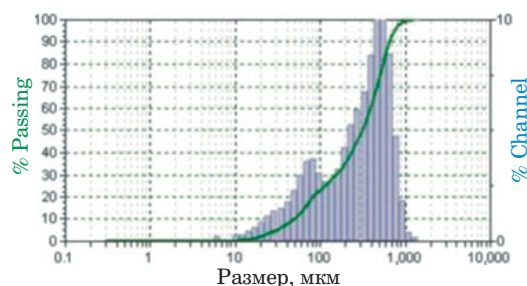


Рис. 1. Дифференциальная гистограмма распределения частиц по размерам образца сплава Pt – Rh15

Fig. 1. Differential histogram of the particle size distribution of a Pt – Rh15 alloy sample

родия и использование комплексного подхода, заключающегося в растворении сплава в смеси HNO_3 – HCl оптимизированным способом после предварительной механоактивации.

Экспериментальная часть

Методы исследования и характеристика Pt – Rh сплава. Гранулометрический анализ сплавов проводили с использованием анализатора размера частиц Microtrac S-3500.

Элементный состав раствора исследовали с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP-6500 (Thermo Scientific Corp., США).

Морфологию частиц сплава исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV (РЭМ).

Механоактивацию проводили с применением лабораторной планетарной мельницы АГО-2С. В специальный стакан загружали порошок сплава и мелющие тела — стальные шары ($m = 200$ г) в объемном соотношении 1:10. Время механоактивации составляло 10 мин. Далее смесь сплава и шаров просеивали через сито для удаления шаров.

Элементный состав порошкообразных образцов исследовали с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Clever C-31 (рентгеновская трубка с Rh-анодом, SSD детектор с электроохлаждением на элементе Пельтье).

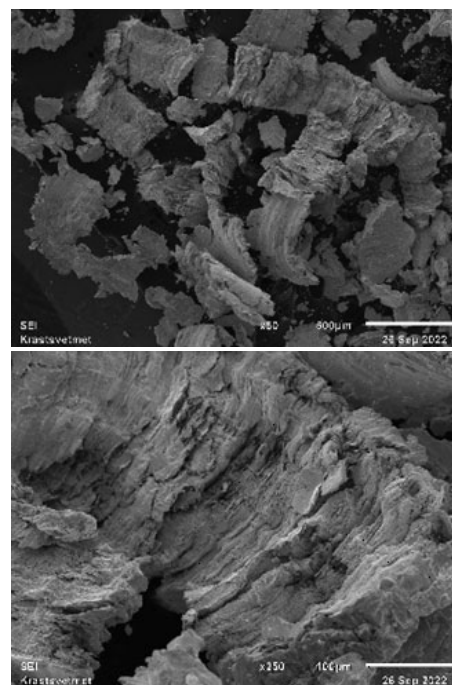


Рис. 2. Изображение частиц сплава (увеличение 50 и 250)

Fig. 2. Image of alloy particles (magnification 50 and 250)

Окислительно-восстановительный потенциал растворов измеряли с помощью одноканального портативного pH-метра/иономера S8 Mettler Toledo Seven2Go с электродом Mettler Toledo серии InLab Redox Ag/AgCl (температурный диапазон — 0 – 100 °C, точность Redox — $\pm 0,1$ мВ).

Для взятия навесок использовали аналитические весы Mettler Toledo XS204.

В работе применяли следующие реактивы: азотная кислота (ГОСТ 4461–77), соляная кислота (ГОСТ 3118–77), дистиллированная вода, сплав на основе платины Pt – Rh x , где $x = 5, 10, 15$ (ГОСТ 30649–99).

Объектом исследования является стружка платинородиевого сплава с содержанием родия 15 %. В табл. 1 представлены результаты гранулометрического анализа сплава, а на рис. 1 — дифференциальная гистограмма распределения частиц по размерам.

Таблица 1. Результаты гранулометрического анализа Pt – Rh сплава

Table 1. Results of granulometric analysis of a Pt – Rh alloy

Средний размер частиц MV, определенный из объемного распределения, мкм	334,3
Минимальный размер частиц, мкм	13,01
Доля частиц с минимальным размером, %	0,2
Доля частиц с максимальным размером, %	0,2
Преимущественный диапазон размеров частиц, мкм	209,3 – 837,2

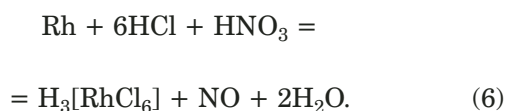
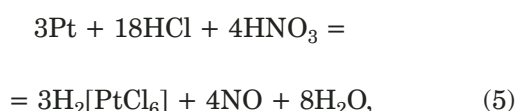
Согласно исследованиям гранулометрического состава средний размер частиц лежит в диапазоне 210 – 840 мкм. Гистограмма имеет бимодальное распределение, так как частицы сплава представляют собой стружку, полученную точкой сплава.

На рис. 2 представлено изображение частиц, полученное методом растровой электронной микроскопии. По результатам РЭМ видно, что сплав имеет деформированную поверхность. Данный факт объясняется тем, что при снятии стружки частицы дополнительно ломаются вследствие высокой твердости сплава.

Методики вскрытия Pt – Rh сплава. Эксперименты по растворению сплава проводили следующим образом.

Метод 1. Классическое растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот. Навеску сплава массой 10 г помещали в колбу, добавляли смесь азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3. Растворение проводили при температуре 80 °С в течение 3 ч. Во время процесса растворения фиксировали значение ОВП каждые 30 мин. По окончании эксперимента раствор фильтровали и анализировали. Нерастворившийся сплав промывали водой, сушили, взвешивали и анализировали.

Метод 2. Растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот с соотношением $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:4,8$. Соотношение азотной и соляной кислот описывается химическими уравнениями (1), (2) и составляет 1:3. Однако при рассмотрении уравнений, описывающих взаимодействие металлов с кислотами, соотношение меняется и составляет $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:4,8$ об.



Аналогично первому эксперименту растворяли как исходный, так и подвергшийся механоактивации сплав.

Метод 3. Растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот с дозированием азотной кислоты осуществляли следующим образом. Навеску сплава массой 10 г помещали в колбу, добавляли 47 мл соляной кислоты и нагревали до температуры 80 °С, далее фиксировали значение ОВП и прикапывали азотную кислоту (конц.) по 0,1 мл до объема, при котором достигается необходимое значение ОВП. Время эксперимента составляло 3 ч.

Обсуждение результатов

Растворение как платины, так и родия в царской водке объясняется образованием устойчивых комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, что ведет к уменьшению потенциала восстановительной системы.

Из-за преобладающей доли платина вносит больший вклад в потенциал системы при растворении сплава. При этом стандартные значения ОВП для платины, следующие: $E_{\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}} = 0,73 \text{ В}$ и $E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}} = 0,68 \text{ В}$ [15]. Значение стандартного электродного потенциала в системе азотная кислота — соляная кислота составляет 0,96 В [15].

Классическое растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот. В качестве реперной точки для дальнейших исследований использовали известный способ перевода драгоценных металлов в раствор — смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 об. По результатам растворения за 3 ч в раствор перешло 71,4 % платины и 81,2 % родия. При этом значение ОВП в начале эксперимента составило 0,90 В, а спустя три часа снизилось до 0,85 мВ.

Падение ОВП системы свидетельствует о том, что со временем ее окислительная способность уменьшается ввиду снижения концентрации высокоактивных продуктов, в том числе, ассоциатов, диоксида азота, хлора и нитрозилхлорида. Предполагается также, что реакцию разложения нитрозилхлорида ускоряет наличие самого сплава в системе. Известно, что платиновые металлы, в том числе платина и родий, обладают высокой каталитической активностью [16].

Растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот с соотношением $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:4,8$. По результатам растворения сплава при данном соотношении кислот за 3 ч степень извлечения платины и родия в раствор составила 73,7 и 63,5 % соответственно. Изменение объема соляной кислоты в процессе растворения сплава не приводит к ощутимому результату — незначительное увеличение перехода платины в раствор и, как следствие, убыль массы сплава. Однако стоит заметить, что в случае родия ситуация неоднозначная. В результате опыта доля родия, перешедшая в раствор, составила 63,5 %, тогда как при классическом вскрытии она составляла 81,2 %.

Для исследования кинетики растворения сплава во времени сплав растворяли в течение 9 ч. На рис. 3 представлена зависимость перехода платины и родия в раствор от времени. За 9 ч эксперимента в раствор перешло 86 % платины и 81 % родия. При этом стоит отметить, что со временем скорость растворения сплава меняется. После трех часов эксперимента скорость

растворения металлов уменьшилась больше чем в 4 раза. После 7 ч растворения зависимость перехода металла в раствор от времени выходит на плато, как в случае платины, так и родия.

По результатам опыта можно сказать, что растворение сплава в смеси кислот эффективно в течение первых трех часов, затем скорость растворения заметно уменьшается. Это подтверждает график зависимости значения ОВП от времени, на котором можно увидеть три явных участка убывающей функции.

Помимо изменения соотношения кислот в процессе растворения, в работе также было исследовано влияние механоактивации на процесс растворения платинородиевого сплава. В табл. 2 представлены основные характеристики гранулометрического состава сплава до и после механоактивации. По данным анализа видно, что после механоактивации размер частиц существенно уменьшился.

В результате экспериментов установлено, что после 10 мин механоактивации сплава полный перевод платины и родия в раствор достигается за 1 час. При этом растворение сплава было проведено как при классическом соотношении кислот, так и с большим объемом соляной кислоты. Данный факт объясняется уменьшением размера частиц, а также, как предполагают авторы, накоплением структурных дефектов.

Растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот с дозированием азотной кислоты. Описанные выше эксперименты приводят к выводу, что для поддержания высокого значения

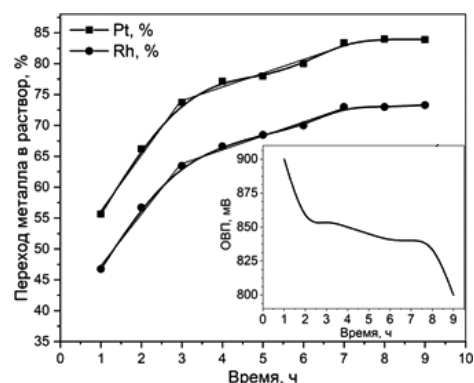


Рис. 3. Зависимость степени перехода платины и родия в раствор от времени

Fig. 3. Time dependence of platinum and rhodium transition into solution

ОВП системы необходимо азотную кислоту вводить дозированно.

В качестве постоянного значения ОВП системы в течение всего времени растворения выбрали два значения — 0,85 В и 0,90 В относительно Ag/AgCl. При выборе значения авторы руководствовались тем, что максимально возможное значение ОВП системы HCl – HNO₃ – PtRh составляло 0,90 В относительно Ag/AgCl. В табл. 3 представлены результаты всех экспериментов по растворению платинородиевого сплава.

Растворение механоактивированного сплава происходит за меньшее время по сравнению с растворением исходных сплавов. При растворе-

Таблица 2. Основные характеристики гранулометрического состава Pt – Rh сплава

Table 2. The main characteristics of the granulometric composition of a Pt – Rh alloy

Сплав	Исходный	Механоактивированный
Средний размер частиц MV, определенный из объемного распределения, мкм	334,3	157,4
Минимальный размер частиц, мкм	13,1	6,5
Максимальный размер частиц, мкм	1408,0	352,0
Преимущественный диапазон размеров частиц, мкм	209,3 – 837,2	148,0 – 296,0

Таблица 3. Результаты экспериментов по вскрытию Pt – Rh сплава ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. Results of experiments in opening Pt – Rh alloy ($n = 3$; $P = 0,95$)

Способ вскрытия		Время, ч	Степень извлечения Pt в раствор, %	Степень извлечения Rh в раствор, %	Соотношение HNO ₃ :HCl, об.
1	Классическое растворение сплава	9	71,4 ± 1,4	81,2 ± 2,4	1,0:3,0
2	Растворение сплава при соотношении HNO ₃ :HCl = 1:4,8 об.	Исходный сплав	9	73,7 ± 1,5	63,5 ± 1,9
		После механоактивации	1	98,3 ± 1,7	98,6 ± 1,4
3	Растворение сплава методом дозирования HNO ₃	При ОВП 0,85 В	3	60,9 ± 1,2	60,9 ± 1,2
		При ОВП 0,90 В	3	84,2 ± 1,7	87,1 ± 2,6

нии исходного сплава по результатам экспериментов видно, что наиболее эффективным способом вскрытия является метод с дозированным введением азотной кислоты. Важным условием в таком растворении является постоянное поддержание значения ОВП равным или выше 0,9 В. При этом расход азотной кислоты, затраченной в опыте с ее дозированием в два раза меньше, чем в опыте с классическим соотношением кислот.

По приблизительным расчетам при таком способе вскрытия происходит уменьшение объема выделяющихся оксидов азота в два раза, что также является немаловажным преимуществом.

Однако за выбранный промежуток времени не удалось полностью перевести металлы в раствор. Авторами было установлено, что для полного вскрытия образца сплава необходимо увеличить время в 1,5 раза.

Таким образом, на основе полученных результатов рекомендуется проводить растворение сплавов с содержанием родия 15 % с дозированным введением азотной кислоты при постоянном поддержании ОВП равным 0,9 В. Для ускорения процесса растворения предварительно можно провести механоактивацию сплава.

Заключение

Изучено растворение сплава на основе платины с долей родия 15 % в смеси азотной и соляной кислот. Установлено, что наиболее эффективно процесс растворения Pt – Rh сплава протекает в смеси соляной и азотной кислот при постоянном значении ОВП 0,9 В. Поддержание необходимого значения ОВП достигается путем дозированного введения азотной кислоты. Разработанная методика позволяет сократить объем необходимой для процесса азотной кислоты на 40 %, объем выделяющихся в процессе растворения газообразных веществ — в два раза, а также уменьшить время растворения сплава (в три раза). Помимо этого, были получены данные о положительном влиянии механоактивации на процесс растворения сплава (увеличение скорости растворения в 9 раз).

ЛИТЕРАТУРА

1. Герашенко О. А., Гордое А. Н., Еремина А. К. и др. Температурные измерения: справ. — Киев: Наукова думка, 1989. — 704 с.
2. Пиксайкин В. М., Пшакин Г. М., Роценко В. А. Обзор методов и приборов для определения незаъявленных ядерных материалов и деятельности / Наука и всеобщая безопасность. 2006. Т. 14. № 1. С. 49 – 72.
3. Алексеева Т. Ю., Карпов Ю. А., Дальнова О. А. и др. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов (обзор). Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 5 – 14. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-5-14

4. Аринова А. Б., Дмитриенко В. П. Основные особенности и перспективы развития технологии восстановления родия / Успехи современной науки. 2019. № 1. С. 13 – 18.
5. Муфтахова О. С. Обзор ситуации на мировом рынке цветных металлов за 2014 год / Евразийское Научное Объединение. 2015. Т. 2. № 6. С. 83 – 87.
6. Suoranta T., Zugazua O., Niemelä M., Perämäki P. Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction / Hydrometallurgy. 2015. Vol. 154. P. 56 – 62. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.03.014
7. Kizilaslan E., Aktas S., Sesen M. K. Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters / Turkish J. Eng. Environ. Sci. 2009. Vol. 33. N 2. P. 83 – 90. DOI: 10.3906/muh-0901-10
8. Al-Harashsheh M., Kingman S., Bradshaw S. The reality of non-thermal effects in microwave assisted leaching systems? / Hydrometallurgy. 2006. Vol. 84. N 1 – 2. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.03.056
9. Jafarifar D., Daryanavard M. R., Sheibani S. Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst / Hydrometallurgy. 2005. Vol. 78. N 3 – 4. P. 166 – 171. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.02.006
10. Upadhyay A. D., Lee J., Kim, E., et al. Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalysts using electro-generated chlorine in HCl solution / J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. Vol. 88. P. 1991 – 1999. DOI: 10.1002/jctb.4057
11. Буслаева Т. М. Химия и технология платиновых металлов (лекционный курс). <https://doc4web.ru/uploads/files/195/85fe236baa6d7ec75f4f13bafabed9d5.docx?ysclid=1mp79jobr134259798> (дата обращения 5 июня 2023).
12. Njelic B., Raff J. D., Finlayson-Pitts B., et al. Catalytic role for water in the atmospheric production of ClNO / J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114. N 13. P. 4609 – 4618. DOI: 10.1021/jp912155a
13. Литвинцев В. С., Мельникова Т. Н., Ятлукова Н. Г., Литвинова Н. М. Механоактивация в процессах рудоподготовки / ГИАБ. 2005. № S3. С. 306 – 311.
14. Павлов Е. А., Мальцев Э. В., Гушинский А. А. Интенсификация процесса вскрытия упорных промпродуктов аффинажного производства. Часть 1. Влияние механоактивации на структуру и реакционную способность металлов спутников платины и материалов, их содержащих / Изв. Самарского науч. центра РАН. 2013. Т. 15. № 6 – 2. С. 432 – 437.
15. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. — Pori: Outokumpu research OY, 2002.
16. Хомутова Е. Г. Каталитические методы определения платиновых металлов (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 2. С. 5 – 14.

REFERENCES

1. Gerashchenko O. A., Gordoye A. N., Eremina A. K., et al. Temperature measurements: Reference book. — Kiev: Naukova Dumka, 1989. — 704 p. [in Russian].
2. Piksaikin V. M., Pshakin G. M., Roschenko V. A. Review of methods and instruments for determining undeclared nuclear materials and activities / Nauka Vseob. Bezopasn. 2006. Vol. 14. N 1. P. 49 – 72 [in Russian].
3. Alekseeva T. Yu., Karpov Yu. A., Dalnova O. A., et al. Current state and problems of analytical control of waste automotive catalysts (review) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 11. P. 5 – 14 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-5-14
4. Arinova A. B., Dmitrienko V. P. Main features and prospects for the development of rhodium recovery technology / Usp. Sovr. Nauki. 2019. N 1. P. 13 – 18 [in Russian].
5. Muftakhova O. S. Overview of the situation on the world market for non-ferrous metals in 2014 / Eurasian Scientific Association. 2015. Vol. 2. N 6. P. 83 – 87 [in Russian].

6. **Suoranta T., Zugazua O., Niemelä M., Perämäki P.** Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction / *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 154. P. 56 – 62. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.03.014
7. **Kizilaslan E., Aktas S., Sesen M. K.** Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters / *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 2009. Vol. 33. N 2. P. 83 – 90. DOI: 10.3906/muh-0901-10
8. **Al-Harashseh M., Kingman S., Bradshaw S.** The reality of non-thermal effects in microwave assisted leaching systems? / *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 84. N 1 – 2. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.03.056
9. **Jafarifar D., Daryanavard M. R., Sheibani S.** Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst / *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 78. N 3 – 4. P. 166 – 171. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.02.006
10. **Upadhyay A. D., Lee J., Kim, E., et al.** Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalysts using electro-generated chlorine in HCl solution / *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. Vol. 88. P. 1991 – 1999. DOI: 10.1002/jctb.4057
11. **Buslaeva T. M.** Chemistry and technology of platinum metals (lecture course). <https://doc4web.ru/uploads/files/195/85fe236baa6d7ec75f4f13bafabed9d5.docx?ysclid=1mp79jobr134259798> (accessed June 5, 2023).
12. **Njegic B., Raff J. D., Finlayson-Pitts B., et al.** Catalytic role for water in the atmospheric production of ClNO / *J. Phys. Chem. A*. 2010. Vol. 114. N 13. P. 4609 – 4618. DOI: 10.1021/jp912155a
13. **Litvintsev V. S., Melnikova T. N., Yatlukova N. G., Litvinova N. M.** Mechanical activation in ore preparation processes / *GIAB*. 2005. N S3. P. 306 – 311 [in Russian].
14. **Pavlov E. A., Maltsev E. V., Gushchinsky A. A.** Influence of mechanoactivation on the structure and reactivity of metals of platinum satellites and materials containing them / *Izd. Samar. Nauch. Ts. RAN*. 2013. Vol. 15. N 6 – 2. P. 432 – 437 [in Russian].
15. **Roine A.** Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. — Pori: Outokumpu research OY, 2002.
16. **Khomutova E. G.** Catalytic methods for the determination of platinum metals (review) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2013. Vol. 79. N 2. P. 5 – 14 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-12-18>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ВЫСОКОЧИСТЫХ РАСТВОРАХ МЕДИ И НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ЭТААС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСТОЧНИКОМ СПЛОШНОГО СПЕКТРА

© Михаил Юрьевич Бuryлин, Елена Сергеевна Копейко*,
Елена Сергеевна Костюченко

Кубанский государственный университет, Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149;

*e-mail: kopeikoelena@yandex.ru

*Статья поступила 30 июня 2023 г. Поступила после доработки 25 июля 2023 г.
Принята к публикации 24 августа 2023 г.*

Определение серебра в меди, никеле и сплавах на их основе регламентировано нормативными документами на ряд продукции цветной металлургии. Разработаны условия определения Ag в меди и никеле методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра на уровне 10^{-6} – 10^{-5} %. По результатам атомно-абсорбционного определения серебра в растворах Cu и Ni с концентрацией 10 г/л каждого найдены оптимальные температурные режимы программы атомизатора и количество вводимой никелевой основы в стандартные растворы серебра. Для построения градуировочных зависимостей использованы водные стандартные растворы аналита (определение в меди) и водные стандартные растворы аналита с добавкой 10 мг/л нитрата никеля (определение в никеле). Выбранная температура атомизации составила 1600 °C, объем дозирования растворов в графитовую печь — всегда 20 мкл. При определении серебра в высокочистой меди использовали различные температуры стадии пиролиза для измерений с дозированием стандартных растворов аналита — 600 °C, с дозированием анализируемого раствора меди — 800 °C. При определении серебра в растворах никеля температура стадии пиролиза составляла 800 °C. Разработанные условия определения серебра апробированы при анализе высокочистых образцов меди и никеля (стандартные растворы Inorganic Ventures (США) с концентрацией 10 г/л) методом «введено – найдено». Максимальное значение относительной погрешности определений не превышает 13 %. Пределы обнаружения серебра составили: $1,8 \cdot 10^{-6}$ % в меди и $3,2 \cdot 10^{-6}$ % в никеле.

Ключевые слова: серебро; медь; никель; высокочистые материалы; электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия высокого разрешения; источник сплошного спектра.

DETERMINATION OF Ag IN HIGH-PURITY SOLUTIONS OF COPPER AND NICKEL BY HIGH-RESOLUTION CONTINUUM-SOURCE ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (HR-CS-ETAAS)

© Mikhail Yu. Burylin, Elena S. Kopeiko*, Elena S. Kostyuchenko

Kuban State University, 149, Stavropol'skaya ul., Krasnodar, 350040, Russia; *e-mail: kopeikoelena@yandex.ru

Received June 30, 2023. Revised July 25, 2023. Accepted August 24, 2023.

A need to control the silver content in high-purity copper and nickel samples is attributed to the deterioration of the technical characteristics of materials when the presence of such impurities exceeds the permissible levels. In this study, modes for the determination of Ag in copper and nickel by high-resolution electrothermal atomic absorption spectrometry with a continuum source at a content of 10^{-6} – 10^{-5} % have been developed. The optimal temperature regimes of the atomizer program and the amount of chemical modifier introduced were developed proceeding from the results of studying the regularities of atomic absorption measurements of silver in matrix solutions of Cu and Ni (with a concentration of 10 g/liter each). To construct calibration dependences, aqueous standard solutions of the analyte (determination in copper) and aqueous standard solutions of the analyte with the addition of nickel nitrate 10 mg/liter (determination in nickel) were used. The atomization temperature was chosen to be 1600°C. The dosing volume of the solutions in the graphite furnace was always 20 µl. When determining Ag in high-purity copper, different temperatures of the pyrolysis stage were used for measurements with dosing of standard analyte solutions (600°C) and for measurements with dosing of the analyzed copper solution (800°C). In the determination of silver in nickel solutions, the temperature of the pyrolysis stage was 800°C. The developed conditions for the determination of silver were tested in the analysis of high-purity samples of copper and nickel (standard solutions of Inorganic Ventures, USA with a concentration of 10 g/liter) using spiked tests. The

maximum value of the relative error of determinations does not exceed 13%. The detection limits for silver were: $1.8 \times 10^{-6} \%$ in copper and $3.2 \times 10^{-6} \%$ in nickel.

Keywords: silver; copper; nickel; high-purity materials; high-resolution electrothermal atomic absorption spectrometry; continuous source.

Введение

Необходимость контроля серебра в меди, никеле и сплавах на их основе регламентирована рядом документов^{1,2}. Превышение норм содержания серебра ухудшает технические характеристики получаемых материалов, такие как электропроводность, коррозионная стойкость и прочность [1, 2]. Широко применяемыми на сегодняшний день методами контроля примесей в металлах и сплавах являются атомно-эмиссионная (АЭС) и масс-спектрометрия (МС) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), а также электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) с графитовой печью [3]. Для учета влияния матрицы в методиках с использованием АЭС [4] и МС [5] используют стандартные образцы состава сплавов, а для ЭТААС определения³ предусмотрено вводить в градуировочные растворы элементы основы в количествах, соответствующих содержанию в анализируемых пробах или использовать стандартные образцы состава сплавов. Такой подход имеет ряд недостатков: дополнительный расход высокочистых реактивов; высокие требования к их чистоте, уменьшение рабочего ресурса графитовой трубки за счет разрушения графита большими массами металлической матрицы, вносимой при каждом измерении (порядка 100 мкг). Кроме этого, известен прием предварительного отделения легколетучей матрицы от тугоплавких аналитов, как, например, это было сделано при определении в триоксиде молибдена свыше 30 примесных элементов [6]. Другой подход предполагает использование двухстадийной зондовой атомизации, что позволяет отогнать неконденсирующиеся газообразные продукты разложения органических (молочные продукты) [7] и неорганических (горные породы и руды) проб [8]. К сожалению, применить данные способы не представляется возможным, так как рассматриваемый в настоящей работе аналит (Ag) не является легколетучим по

отношению к матричным элементам Cu и Ni. Кроме того, с большой вероятностью следует ожидать конденсацию металлической матрицы на вольфрамовом зонде.

При использовании метода АЭС с дугой постоянного тока диапазон определяемых содержаний серебра в никелевых сплавах составляет от 0,00001 до 0,001 %, при этом допустимая погрешность анализа может составлять порядка 30 %⁴. Для метода ИСП-МС установленный диапазон определяемых содержаний аналита в тех же сплавах — 0,00001 – 0,00035 % с допустимой погрешностью на уровне 20 %⁵.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии широко используют в лабораториях, занимающихся испытаниями продукции цветной и черной металлургии. Он позволяет определять Ag, As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Sn, Te и Tl на уровне содержаний от $1 \cdot 10^{-5} \%$ и выше³, однако также включает в себя необходимость применения градуировочных растворов с добавлением высококонцентрированной матрицы (никель). Известно применение метода ЭТААС для прямого анализа твердых проб (solid-sampling) сульфидной руды, почвы, полимерного и биологического материалов [9]. Вместо термостабилизации серебра палладиевым химическим модификатором предложено понизить температуру атомизации. Это позволило провести атомизацию Ag отдельно от труднолетучей металлической матрицы на основе меди и никеля (сульфидная руда). В качестве химического модификатора использована 1,4 М азотная кислота (10 мкл на дозируемую пробу). Градуировка построена по стандартным растворам аналитов с дозированием на платформу для твердых проб. Минимально определяемое содержание серебра в сульфидной руде составило примерно $10^{-6} \%$.

В целях усовершенствования метода атомно-абсорбционной спектрометрии были разработаны спектрометры высокого разрешения с источником непрерывного спектра, которые оснащены наиболее эффективной системой коррекции неselectивного поглощения. При этом исключена необходимость применения дополнительного источника света, а также возможна одновременная

¹ ГОСТ 859–2014. Медь. Марки: нац. стандарт Рос. Федерации: Дата введения 2015-06-01. — М.: Стандартинформ, 2015. С. 1 – 7.

² ГОСТ 849–2018. Никель первичный. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2018. С. 1 – 11.

³ ГОСТ Р ИСО 7523–2016. Никель. Определение содержания серебра, мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, селена, олова, теллура и таллия. Спектрометрический метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. — М.: Стандартинформ, 2016. — 15 с.

⁴ ГОСТ 6012–98. Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного анализа. — М.: Изд-во стандартов, 1998. — 20 с.

⁵ ASTM E2823–17. Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. USA, 2017. P. 1 – 8.

регистрация аналитического сигнала атомного поглощения и фона. Регистрация сигналов осуществляется твердотельными полупроводниковыми детекторами с разрешением порядка 2 пм, что добавляет третью координату к аналитическому сигналу при электротермической атомизации (длина волны) и позволяет получить более детальную информацию о природе фона. Отмечено также снижение пределов обнаружения за счет улучшения соотношения сигнал/шум [10, 11]. Немаловажной является конструкция используемого электротермического атомизатора [12] — боковое относительно графитовой трубки расположение нагревательных электродов.

Опубликована работа о применении спектрометров высокого разрешения для определения Al в образцах железа [13], в которой влияние матрицы удалось устранить за счет регистрации только центрального пикселя на менее чувствительной линии алюминия. В работе [14] золото в геологических образцах определяли с предварительным концентрированием на углеродных нанотрубках. При определении Cd в угле использовали иридиевый перманентный химический модификатор [15]. Авторы работы [16] применили технику дозирования твердых проб для анализа геологических объектов методом ЭТААС высокого разрешения. Из-за фонового поглощения с ярко выраженной тонкой структурой спектра, обусловленной содержанием молекул серы, градуировочные графики построены с использованием стандартных образцов руд. Предел обнаружения серебра в данной работе составил $2 \cdot 10^{-7} \%$.

Проведенные нами исследования [17] подтвердили подавляющее влияние металлических матриц Cu и Ni при измерении атомной абсорбции As, Bi, Pb, Sb и Sn с электротермической атомизацией. Это особенно заметно при избытке массы матричных элементов по сравнению с массами аналитов, начиная от 10^4 и более. При оптимизированных условиях измерений оказалось возможным определить аналиты в медной и никелевой матрицах на уровне $n \cdot 10^{-5} \%$ методом ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Градуировочные зависимости построены с использованием стандартных растворов определяемых элементов. Для ЭТААС низкого разрешения с линейчатыми источниками излучения этот показатель оказался на порядок хуже.

Цель настоящего исследования — разработать условия определения серебра в растворах высокочистых образцов меди и никеля с концентрацией каждого матричного элемента 10 г/л методом ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра.

Экспериментальная часть

В работе использован атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с источником сплошного спектра ContraAA800 с электротермическим атомизатором поперечного нагрева, автодозатором AS-GF и графитовыми трубками с пиролитическим покрытием. Источником излучения служила ксеноновая лампа высокого давления (все Analytic Jena, Германия). Использована наиболее чувствительная линия Ag 328,068 нм. При этом линии атомного поглощения матричных элементов Cu и Ni не совпадают с аналитическими линиями определяемого элемента: так, линии поглощения меди (нм/отн. чувств., %) — 324,754/100; 327,396/45; 217,894/18; 216,509/13; 222,570/5; 249,215/1; 224,426/0,4; 244,161/0,3; линии поглощения никеля — 232,003/100; 231,096/59; 341,477/21; 352,454/19; 305,082/13; 351,505/8; 346,165/5; 303,793/5; 336,356/4; 323,293/2; 294,361/1,5. Регистрацию аналитических сигналов проводили с помощью набора пикселей $CP \pm 2$ (CP — центральный пиксель). Данный параметр был выбран в соответствии с рекомендациями [10, 18] и по результатам собственных исследований [19] как показавший наилучшую чувствительность определения и наибольшие линейные диапазоны градуировочных графиков при данной комбинации регистрирующих полупроводниковых детекторов. Во всех случаях измеряли интегральную абсорбцию.

Режимы нагрева графитовой печи представлены в табл. 1. Дозируемый объем растворов в графитовую печь составил 20 мкл. В качестве защитного газа использовали аргон повышенной чистоты (объемная доля аргона — не менее 99,99 %).

Рабочий раствор Ag готовили разбавлением стандартных растворов Ag (1 г/л) (Inorganic Ventures, США) бидистиллированной водой в день их использования. Поскольку приготовление растворов из высокочистых металлов требует специальных условий (чистая комната, высокочистые кислоты для растворения и т.д.), в работе использованы готовые «матричные растворы» Cu и Ni — стандартные растворы меди и никеля с концентрациями 10 г/л каждого (Inorganic Ventures, США). Чистота используемых металлов Cu и Ni для приготовления растворов, указанная производителем, составляет не менее 99,9996 %, а содержание Ag в растворах — не более 2 мкг/л.

Методика исследований. Для оптимизации режима нагрева графитовой печи при определении серебра использовали метод построения кривых пиролиза и атомизации с дозированием стандартного раствора серебра с концентрацией 2 мкг/л и матричных растворов Cu и Ni с концентрацией 10 г/л и добавкой серебра 2 мкг/л.

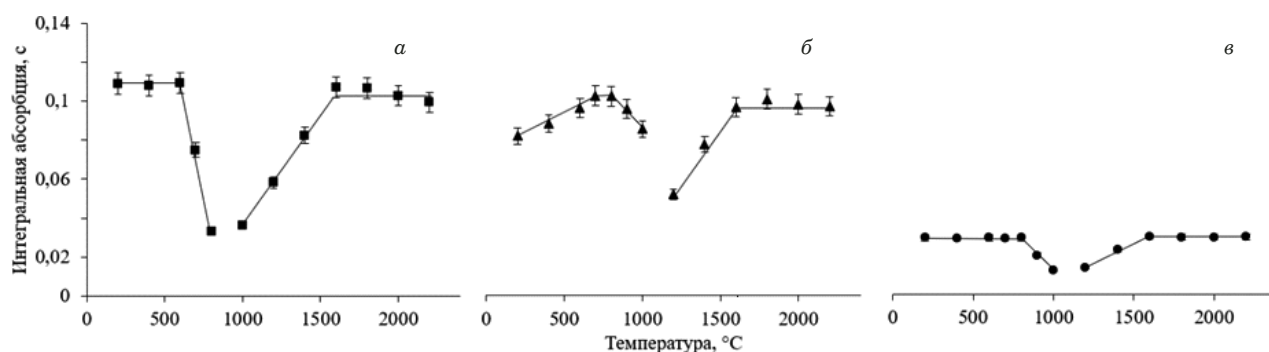


Рис. 1. Зависимость интегральной абсорбции серебра от температур стадий пиролиза и атомизации: *a* — стандартный раствор Ag 2 мкг/л; *b* — матрица Cu 10 г/л с добавкой Ag 2 мкг/л; *c* — матрица Ni 10 г/л с добавкой Ag 2 мкг/л

Fig. 1. Dependence of the atomic absorption of silver on the temperatures of the pyrolysis and atomization stages: *a* — standard solution, *b* — matrix Cu 10 g/liter with addition of Ag 2 µg/liter; *c* — Ni matrix 10 g/liter with addition of Ag 2 µg/liter

Далее по результатам измерений абсорбции при дозировании только матричных растворов Cu и Ni обоснованы температуры пиролиза и атомизации, обеспечивающие минимальное влияние фонового сигнала и регистрацию нулевых значений абсорбции серебра.

Затем проведено измерение абсорбции Ag с дозированием его стандартных растворов (0,25 мкг/л) и матричных растворов Cu и Ni с аналогичными добавками Ag. Применен критерий оптимизации режимов программы атомизатора — совпадение значений абсорбции при дозировании стандартных растворов и растворов на основе металлической матрицы. Для выполнения такого критерия допустили применение разных температурных режимов на стадиях программы атомизатора при измерении абсорбции Ag в градуировочных растворах и в растворах проб металлов, как это было сделано ранее [19].

Для обоснования способа построения градуировочных зависимостей сопоставили значения коэффициентов регрессии, полученные по результатам анализа серий стандартных растворов и по добавкам серебра к матричным растворам Cu и Ni.

Апробация оптимизированных условий ЭТААС-определения Ag проведена с использованием стандартных растворов на основе меди и никеля (10 г/л каждого) методом «введено — найдено». Такая концентрация растворов металли-

ческой основы соответствует составу анализируемого раствора после подготовки пробы по методике³.

Обсуждение результатов

Кривые пиролиза и атомизации (рис. 1, *a*), построенные по результатам измерения абсорбции серебра с дозированием стандартного раствора элемента (2 мкг/л), показали: максимально допустимая температура стадии пиролиза составила 600 °C, а оптимальная температура атомизации — 1600 °C. В присутствии 10 г/л меди максимально допустимая температура стадии пиролиза повысилась до 800 °C, а диапазон оптимальных температур атомизации не изменился (см. рис. 1, *b*). Чувствительность атомно-абсорбционного определения также не изменилась. Значения характеристических масс серебра составили 2,1 и 1,9 пг для стандартного раствора аналита и для матричного раствора меди с добавкой серебра соответственно. Результаты измерения аналитического сигнала серебра с дозированием матричного раствора Cu показали нулевые значения. Наложения посторонних линий и полос поглощения во всем исследуемом диапазоне не наблюдается (рис. 2, *a*). Таким образом, для устранения влияния матрицы меди при определении Ag методом ЭТААС достаточно задавать различные температуры стадий пиролиза при дозировании стандартного раствора (600 °C) и

Таблица 1. Программа электротермического атомизатора

Table 1. Electrothermal atomizer program

Стадия	Время, с	Температура, °C	Скорость нагрева, °C/с	Скорость защитного газа, л/мин
Сушка	30	105	5	max
Пиролиз	22	Оптимизированы	100	max
Атомизация*	5	Оптимизированы	1500	stop
Очистка	4	2700	500	max

* Измерение аналитического сигнала: интегральная абсорбция.

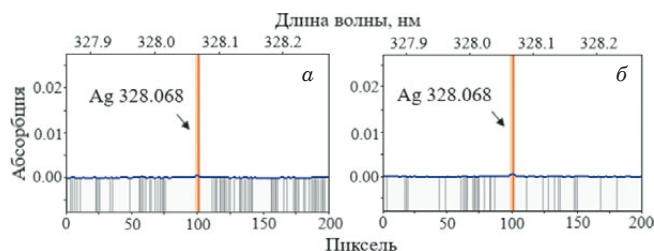


Рис. 2. Аналитические сигналы Ag при дозировании медной (а) и никелевой (б) матриц (10 г/л каждой); $t_{\text{пир}} = 800^\circ\text{C}$; $t_{\text{атм}} = 1600^\circ\text{C}$

Fig. 2. Analytical signals of Ag during dosing of copper (a) and nickel (b) matrices (10 g/liter each); $t_{\text{pyr}} = 800^\circ\text{C}$; $t_{\text{atm}} = 1600^\circ\text{C}$

анализируемого раствора высокочистой меди (800°C), приготовленного по методике⁶, с концентрацией меди 10 г/л.

В присутствии 10 г/л никеля максимально допустимая температура стадии пиролиза серебра также повысилась до 800°C . Диапазон оптимальных температур атомизации не изменился (см. рис. 1, в). А вот чувствительность атомно-абсорбционного определения ухудшилась почти в три раза. Значение характеристической массы серебра при дозировании матричного раствора никеля с добавкой серебра составило 5,7 пг. По-видимому, это связано с влиянием большого количества никеля в графитовой печи на стадии атомизации, который способствует затруднению выхода аналита и, как следствие, падению чувствительности. Такой эффект наблюдается только в присутствии никеля. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что никель более термически устойчив ($t_{\text{плав}} = 1455^\circ\text{C}$) по сравнению с медью ($t_{\text{плав}} = 1083^\circ\text{C}$) [20]. Результаты определения зависимости абсорбции Ag от концентрации никеля в растворе (рис. 3) показали выравнивание параметров пиков абсорбции в присутствии никеля в анализируемом растворе в содержании от 10 до 10^4 мг/л (10 г/л). Результаты измерения аналитического сигнала серебра с дозированием матричного раствора Ni (10 г/л) показали нулевые значения. Посторонних линий и полос поглощения во всем исследуемом диапазоне не наблюдается

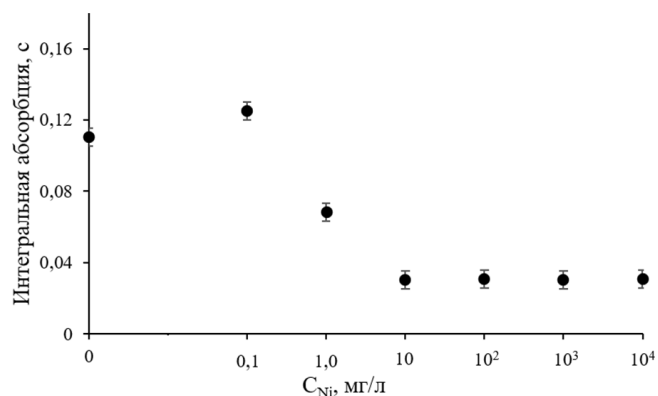


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала серебра (2 мкг/л) от концентрации никеля

Fig. 3. Dependence of the analytical signal of silver (2 µg/liter) on the concentration of nickel

(см. рис. 2, б). Температуры стадии пиролиза для всех анализируемых никельсодержащих растворов следует увеличить до 800°C . Таким образом, достичь равной чувствительности атомно-абсорбционного определения Ag в его стандартных растворах и анализируемых растворах высокочистого никеля (с концентрацией 10 г/л) можно добавкой в стандартные растворы Ag не менее 10 мг/л никелевой основы.

По результатам изучения закономерностей атомно-абсорбционного определения серебра в матричных растворах Cu и Ni (с концентрацией 10 г/л каждого) методом ЭТААС высокого разрешения разработаны оптимальные температурные режимы программы атомизатора и количество вводимой никелевой основы (табл. 2).

Для обоснования способа градуировки построены зависимости абсорбции от концентрации аналита с использованием стандартных растворов Ag и матричных растворов Cu и Ni с добавлением серебра. Используемые режимы указаны в табл. 2.

Сравнение коэффициентов регрессий полученных градуировочных зависимостей (табл. 3) показало их различие не более чем на 15 % отн. Таким образом, можно сделать вывод о возможности использования серии стандартных растворов элементов для градуировки.

Таблица 2. Режимы ЭТААС определения Ag в растворе высокочистых образцов Cu и Ni с концентрацией 10 г/л каждого
Table 2. ETAAS modes for the determination of Ag in a solution of high-purity Cu and Ni samples with a concentration of 10 g/liter each

Параметр	Значение параметра	
	Раствор Cu	Раствор Ni
Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$	600 — для стандартного раствора Ag 800 — для образца раствора металла	800 — для всех растворов
Температура атомизации, $^\circ\text{C}$	1600	
Дозируемый объем, мкл	20	
Никелевая основа	Нет	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $C = 10$ мг/л

Таблица 3. Параметры градуировочных зависимостей при определении Ag**Table 3.** Parameters of calibration dependences in the determination of Ag

Матрица	Коэффициент регрессии градуировочных зависимостей	
	Для построения использовали стандартные растворы Ag	Для построения использовали матричные растворы с добавкой Ag
Cu	0,0191	0,0168
Ni	0,0086	0,0093

Разработанные условия определения Ag апробированы при анализе растворов высокочистых образцов меди и никеля (стандартные растворы Inorganic Ventures, США, с концентрацией 10 г/л каждого) методом «введено – найдено» (табл. 4). Максимальное значение относительной погрешности определения не превышает 13 %.

При определении примеси серебра в растворах высокочистой меди и никеля (в пересчете на пробу металла массой 1 г в 100 мл раствора) пределы обнаружения серебра составили: $1,8 \cdot 10^{-6}$ % в меди и $3,2 \cdot 10^{-6}$ % в никеле. Чувствительность определения серебра в никеле оказалась почти в два раза хуже по сравнению с образцом меди из-за подавляющего действия металлической основы анализируемой пробы. Медная матрица при концентрации 10 г/л металла практически не оказывает влияния на интегральный сигнал серебра. Поэтому линейные диапазоны градуировочных зависимостей также различаются и оставили 0,5 – 4 мкг/л при определении серебра в медных растворах и 1 – 4 мкг/л — в никелевых.

Заключение

Разработаны условия определения серебра в растворах высокочистых металлов Cu и Ni методом ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра. С использованием процедуры пробоподготовки³ концентрация матричных металлов в анализируемых растворах составляет 10 г/л. Это соответствует соотношению масс металлической матрицы и аналита в графитовой печи атомизатора на уровне 10^6 . Использовали различные температурные условия программы атомизатора при измерениях с дозированием стандартных растворов Ag для градуировки и анализируемых проб. Для анализа растворов никеля необходимо введение никелевой основы с концентрацией 10 мг/л в градуировочные растворы серебра. Такие методические приемы позволили уравнивать чувствительность атомно-абсорбционного определения серебра при атомизации его стандартного раствора и растворов анализируемых проб меди и никеля с концентрацией 10 г/л, что позволило достичь пределов обнаружения серебра на уровне $n \cdot 10^{-6}$ %. При этом уда-

Таблица 4. Результаты определения Ag в образцах меди и никеля методом «введено – найдено» ($n = 5$; $P = 0,95$)**Table 4.** Results of Ag determination in copper and nickel samples by the recovery test ($n = 5$; $P = 0.95$)

Матрица	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
Cu	1,0	$1,1 \pm 0,1$
	3,0	$3,2 \pm 0,2$
Ni	1,0	$1,1 \pm 0,2$
	3,0	$3,3 \pm 0,4$

лось исключить использование высокочистых матричных растворов меди и никеля для достижения полного совпадения состава градуировочных растворов и растворов проб, а количество вводимой никелевой основы составило на три порядка величины меньше.

Финансирование

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РНФ (№ 23-23-00019) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Досмухамедов Н. К., Жолдасбай Е. Е., Нурлан Г. Б., Курмансеитов М. Б. Влияние металлов-примесей на физико-химические свойства сверхчистой меди / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. Т. 7. № 1. С. 25 – 30.
2. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. — М.: Инновационное машиностроение, 2016. — 360 с.
3. Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / J. Anal. At. Spectrom. 2022. Vol. 37. P. 2207 – 2281. DOI: 10.1039/d2ja90050e
4. Черникова И. И., Фурсова С. С., Ермолаева Т. Н. Анализ медных сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и искровым пробоем / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 3. С. 11 – 19. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-11-19
5. Алексеев А. В., Якимович П. В., Кваченок И. К. Определение примесей в никеле методом ИСП-МС / Труды ВИАМ. 2020. Т. 86. № 2. С. 101 – 108. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-101-108
6. Цыганкова А. Р., Макашова Г. В., Шелпакова И. Р., Сапрыки А. И. Анализ триоксида молибдена методом ИСП-АЭС / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 182 – 186.
7. Захаров Ю. А., Кокорина О. Б., Хасанова С. И. и др. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в пищевых молочных продуктах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 275 – 280. DOI: 10.15826/analitika.2013.17.3.002
8. Захаров Ю. А., Окунев Р. В., Хасанов С. И. и др. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 414 – 422. DOI: 10.15826/analitika.2013.17.4.006
9. Resano M., Arismendy M., Garcia-Ruiz E., et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels / Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 571. P. 142 – 149. DOI: 10.1016/j.aca.2006.04.037

10. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3 – 4. С. 62 – 92.
11. Филатова Д. Г., Еськина В. В., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Современные возможности электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 387 – 393.
DOI: 10.31857/S0044450220050047
12. De Loos-Vollebregt M. T. C., De Galan L. Furnace design in electrothermal atomization-atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta, Part B. 1988. Vol. 43. N 4 – 5. P. 439 – 449.
DOI: 10.1016/0584-8547(88)80071-5
13. Bohrer D., Heitmann U., Huang M., et al. Determination of aluminum in highly concentrated iron samples: Study of interferences using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta, Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 1012 – 1018. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.014
14. Dobrowolski R., Mróz A., Dąbrowska M., Olszański P. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes / Spectrochim. Acta, Part B. 2017. Vol. 132. P. 13 – 18.
DOI: 10.1016/j.sab.2017.03.011
15. da Silva A. F., Borges D. L. G., Lepri F. G., et al. Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 382. N 8. P. 1835 – 1841. DOI: 10.1007/s00216-005-3327-9
16. Dittert I. M., Borges D. L. G., Welz B., et al. Determination of silver in geological samples using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry and direct solid sampling / Microchim. Acta. 2009. Vol. 167. P. 21 – 26.
DOI: 10.1007/s00604-009-0211-x
17. Бурьлин М. Ю., Копейко Е. С. Определение As, Bi, Pb, Sb, Sn в меди, никеле и сплавах на их основе методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 1. С. 12 – 21. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-12-22
18. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2005. — 295 p.
DOI: 10.1002/3527606513
19. Burylin M. Y., Kopeyko E. S., Bauer V. A. Determination of Cu and Mn in Seawater By High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / Anal. Lett. 2022. Vol. 55. N 10. P. 1663 – 1671.
DOI: 10.1080/00032719.2021.2020806
20. Пупышев А. А., Обогрелова С. А. Термостабилизация селена в графитовой печи на стадии пиролиза в присутствии никелевого химического модификатора / Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 3. С. 275 – 288.
Vol. 86. N 2. P. 101 – 108 [in Russian].
DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-101-108
6. Tsygankova A. R., Makashova G. V., Shelpakova I. R., Saprykin A. I. ICP-OES analysis of molybdenum trioxide / Analit. Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 2. P. 182 – 186 [in Russian].
7. Zakharov Yu. A., Kokorina O. B., Hasanova S. I., et al. Direct atomic absorption determination of lead and cadmium in the liquid milk foods using double-stage probe atomization in the graphite furnace / Analit. Kontrol'. 2013. Vol. 17. N 3. P. 275 – 280 [in Russian].
DOI: 10.15826/analitika.2013.17.3.002
8. Zakharov Yu. A., Okunev R. V., Irssov D. S., et al. Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace / Analit. Kontrol'. 2013. Vol. 17. N 4. P. 414 – 422.
DOI: 10.15826/analitika.2013.17.4.006
9. Resano M., Arismendy M., García-Ruiz E., et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels / Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 571. P. 142 – 149.
DOI: 10.1016/j.aca.2006.04.037
10. Pupyshv A. A. The high-resolution continuum source atomic absorption spectrometers / Analit. Kontrol'. 2008. Vol. 12. N 3 – 4. P. 62 – 92 [in Russian].
11. Filatova D. G., Es'kina V. V., Baranovskaya V. B., Karpov Yu. A. Present-day possibilities of high-resolution continuous-source electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 5. P. 563 – 568.
DOI: 10.1134/S1061934820050044
12. De Loos-Vollebregt M. T. C., De Galan L. Furnace design in electrothermal atomization-atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta, Part B. 1988. Vol. 43. N 4 – 5. P. 439 – 449.
DOI: 10.1016/0584-8547(88)80071-5
13. Bohrer D., Heitmann U., Huang M., et al. Determination of aluminum in highly concentrated iron samples: Study of interferences using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta, Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 1012 – 1018. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.014
14. Dobrowolski R., Mróz A., Dąbrowska M., Olszański P. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes / Spectrochim. Acta, Part B. 2017. Vol. 132. P. 13 – 18.
DOI: 10.1016/j.sab.2017.03.011
15. da Silva A. F., Borges D. L. G., Lepri F. G., et al. Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 382. N 8. P. 1835 – 1841. DOI: 10.1007/s00216-005-3327-9
16. Dittert I. M., Borges D. L. G., Welz B., et al. Determination of silver in geological samples using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry and direct solid sampling / Microchim. Acta. 2009. Vol. 167. P. 21 – 26.
DOI: 10.1007/s00604-009-0211-x
17. Burylin M. Yu., Kopeiko E. S. Determination of As, Bi, Pb, Sb, and Sn in copper, nickel, and alloys on their basis by electrothermal atomic absorption spectrometry / Inorg. Mater. 2022. Vol. 58. N 14. P. 1405 – 1414.
DOI: 10.1134/S0020168522140059
18. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2005. — 295 p.
DOI: 10.1002/3527606513
19. Burylin M. Y., Kopeyko E. S., Bauer V. A. Determination of Cu and Mn in Seawater By High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / Anal. Lett. 2022. Vol. 55. N 10. P. 1663 – 1671.
DOI: 10.1080/00032719.2021.2020806
20. Pupyshv A. A., Obogrelova S. A. Thermal stabilization of selenium in a graphite furnace at the pyrolysis stage in the presence of a nickel chemical modifier / Analit. Kontrol'. 2001. Vol. 5. N 3. P. 275 – 288 [in Russian].

REFERENCES

1. Dosmukhamedov N. K., Zholdasbay E. E., Nurlan G. B., Kurmansaitov M. B. Influence of precision metals on physico-chemical properties of superclean copper / Mezhdunar. Zh. Prikl. Fund. Issl. 2018. Vol. 7. N 1. P. 25 – 30 [in Russian].
2. Osintsev O. E., Fedorov V. N. Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands: a reference book. — Moscow: Innovatsionnoe mashinostroenie, 2016. — 360 p. [in Russian].
3. Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / J. Anal. At. Spectrom. 2022. Vol. 37. P. 2207 – 2281. DOI: 10.1039/d2ja90050e
4. Chernikova I. I., Fursova S. S., Ermolaeva T. N. Analysis of copper alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with spark sampling / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 3. P. 11 – 19 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-11-19
5. Alekseev A. V., Yakimovich P. V., Kvachonok I. K. Determination of impurities in nickel by ICP-MS / Tr. VIAM. 2020.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-19-24>

NOVEL STATIONARY PHASES BASED ON EPOXIDIZED POLYSTYRENE-DIVINYLBENZENE FOR THREE MODES OF LIQUID CHROMATOGRAPHY

© Anastasiia V. Gorbovskaia, Ilsina I. Talipova,
Arsenii A. Timichev, Anna S. Uzhel*, Oleg A. Shpigun

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 1 bld. 3, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia;

*e-mail: anna_uzhel@mail.ru

Received August 10, 2023. Revised August 10, 2023. Accepted August 24, 2023.

Mixed-mode stationary phases based on epoxidized copolymer of styrene and divinylbenzene have been obtained by amination with methylamine, further alkylation with 1,4-butanediol diglycidyl ether and opening the terminal oxirane rings with dimethylethanolamine. To evaluate the effect of the number of anchor amino and diol groups on the degree of hydrophilization of resins, the quantity of reagents was varied. Polymerization of glycidol in the functional layer at an increased pH of the reaction medium was carried out for additional shielding of the substrate. It was found that increasing the number of anchor amino groups is promising for increasing hydrophilicity in suppressed ion chromatography and hydrophilic interaction liquid chromatography modes, while polymerization of glycidol increases the degree of substrate shielding. The applicability of the most hydrophilic adsorbent in three HPLC modes was demonstrated. Novel mixed-mode stationary phase allows the separation of six nucleosides and nitrogenous bases by hydrophilic interaction liquid chromatography, 7 alkylbenzenes by reversed phase liquid chromatography, and 20 organic and inorganic anions by suppressed ion chromatography.

Keywords: mixed-mode stationary phases; poly(styrene-divinylbenzene); suppressed ion chromatography; hydrophilic interaction liquid chromatography; reversed phase high performance liquid chromatography.

Introduction

The creation of mixed-mode stationary phases is an intensively developing direction in the field of high performance liquid chromatography (HPLC) [1 – 7]. Various functional groups of such phases ensure the retention of analytes via a combination of two or three mechanisms, which allows their use in different chromatography modes, such as ion-exchange, reversed phase (RP), and hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC). Most often mixed-mode resins are based on silica that is stable in a limited pH range; as a result, such adsorbents can't be used in highly sensitive suppressed ion chromatography (IC) mode [8, 9]. The transition from silica to a poly(styrene-divinylbenzene) (PS-DVB) with a high degree of cross-linking that is stable over the entire pH range and is suitable for working with 100% organic solvents can solve this problem. PS-DVB is widely used for synthesis of anion and cation exchangers for suppressed IC, and some of these phases were successfully used in other HPLC modes. Due to the presence of hydrophobic substrate they were applied in RP HPLC [10 – 13], while the attachment of hydrophilic ion-exchange layers made it possible to use them in HILIC mode [10 – 12, 14 – 16].

Fixing the hydrophilic anion-exchange layer on the PS-DVB surface requires preliminary substrate modification for the introduction of anchor groups. In classic approaches to chemical modification of polymer substrates, such as chloromethylation or Friedel – Crafts acylation, anchor groups are formed not only on the substrate surface, but also inside the particle in a hydrophobic environment [8, 17]. As a result, simple functional layers attached to these substrates can't provide proper shielding degree, which leads to low peak symmetry and efficiency of hydrophobic and weakly hydrated anions. Besides, such phases lack of separation ability and provide the separation of almost only standard inorganic anions [8, 18]. For improving the characteristics of chemically modified anion exchangers, multi-stage synthesis and grafting complex functional layers is necessary. However, in HILIC mode even resins with complex grafted layers exhibit abnormally high retention of hydrophobic analytes, namely p-toluenesulfonate and phenylalanine [12, 15].

On the other hand, modification of residual double bonds that are predominantly located on the surface of polymer particles [19, 20] leads to obtaining hydrophilic resins [21 – 24]. Using

m-chloroperbenzoic acid for the double bonds oxidation to epoxide groups is preferable due to reagent availability, short duration and high yield of the reaction [14, 25, 26]. Polymerization of glycidol in the functional layer can be applied for additional shielding of the substrate [27]. Additional hydrophilization of the substrate surface can be achieved by the hydrolysis of remaining after modification epoxy groups [23, 28]. This approach provided significant reduction of nonionic interactions in IC mode and allowed one to decrease the retention of hydrophobic analytes and to increase the retention of hydrophilic ones in HILIC mode. However, grafting bulk polyamine on the substrate surface resulted in low efficiency of the phases due to slow mass transfer. Presumably, the attachment of simpler and thinner layer to epoxidized PS-DVB can help to obtain mixed-mode resins with increased efficiency and separation ability.

Thus, the aim of the work was to create mixed-mode stationary phases via covalent attachment of hydrophilic branched layers on the surface of epoxidized PS-DVB. Polymerization of glycidol in the structure of the resin was applied for additional substrate shielding.

Experimental

Instrumentation. “Memmert” Thermostate (Memmert GmbH & Co. KG, Schwabach, Germany), “Laboport” vacuum pump (KNF Neuberger, Tranton, New Jersey, USA), “Sapphire 6580” ultrasonic bath (Sapphire, Moscow, Russia), “Eurostar” mechanical stirrer (IKA-Werke, Staufen, Germany) were used for the syntheses.

A Dionex ICS 2100 Ion Chromatography system equipped with an isocratic pump and a conductivity detector with a suppressor was used for IC with potassium hydroxide as an eluent. A Dionex UltiMate 3000 Liquid Chromatography system equipped with a gradient pump, an autosampler, and a diode array detector and a Vanquish Flex liquid chromatograph equipped with a gradient pump, an autosampler, a column thermostat, with fluorescence and diode array detectors were used with mixture of water, acetate, or formate and acetonitrile as an eluent. Absorbance of Tanaka test's analytes, nucleosides, nitrogenous bases and alkylbenzenes was measured at 254 nm. Data acquisition and processing were controlled by Chromeleon 7.0 and 7.3 (Dionex part of Thermo Scientific) software. Injection volume for all model mixtures was 20 μ l. The columns were tested at 30°C. The 100 $\times$ 4.0 mm i.d. stainless steel columns were used as housing for the studied stationary phases and slurry packed at 400 bar using a K-1900 pump (Knauer, Berlin, Germany) in accordance with ref. [15].

Reagents. All chemicals had reagent and analytical-reagent grade and were purchased from Sigma-Aldrich (Russia) and TCI Chemicals (Japan). PS-DVB microspherical particles (cross-linking degree 50%, particle size $5.5 \pm 0.5 \mu$ m, average pore diameter 4 nm, average pore volume 0.6 cm³/g, surface area 660 m²/g) were identical to those used in ref. [5, 12, 14 – 16, 25].

Synthesis of the stationary phases. Epoxidized PS-DVB was obtained according to ref. [25] and was used for creation of all obtained resins. For synthesis of resin EB-DMEA x5 amination with methylamine, hydrolysis of residual epoxy groups and further alkylation with 1,4-butanediol diglycidyl ether was conducted in the same conditions as in ref. [25]; final amination with dimethylethanolamine was carried out for 1 h at 60°C. The amount of amine corresponded to the amount of 1,4-butanediol diglycidyl ether. Resin EB-DMEA x1 was synthesized with decreased in 5 times reagents amount at all steps starting from epoxidized PS-DVB. Resins EB-DMEA x1 GI and EB-DMEA x5 GI were obtained via glycidol treatment of EB-DMEA phases. Polymerization of glycidol was conducted according to work [25]. The scheme of PS-DVB modification is shown in Fig. 1.

Results and discussion

In this work two ways of epoxy groups' modification were applied to create stationary phases on the base of hydrophilized PS-DVB. The first one was the amination of these groups with methylamine to obtain anchor amino groups for subsequent attachment of the functional layer (Fig. 1, way 1). For additional increasing the shielding degree and hydrophilicity of the PS-DVB surface, the remaining epoxy groups were hydrolysed forming diol groups (Fig. 1, way 2). It's known that glycidol polymerization can be used for additional substrate shielding [14, 15, 25, 27]. In this study glycidol can polymerize both in the functional layer and on the surface of the substrate with diol groups. Thus, it was interesting to evaluate the influence of anchor amino and diol groups' amount on the hydrophilization degree of the resulting adsorbents. For that purpose phase EB-DMEA x1 with branched functional layer and its analogue EB-DMEA x5 with increased reagents amount were synthesized. Obviously, resin EB-DMEA x1 contained higher number of diol groups. After treatment of both phases with glycidol resins EB-DMEA x1 GI and EB-DMEA x5 GI were obtained.

Predictably, an increase in the reagents amount led to the growth of ion-exchange capacity for both types of phases EB-DMEA and EB-DMEA GI (Table 1). However, this growth was not proportional to the reagents amount increase, which can be explained by the smaller number of available ep-

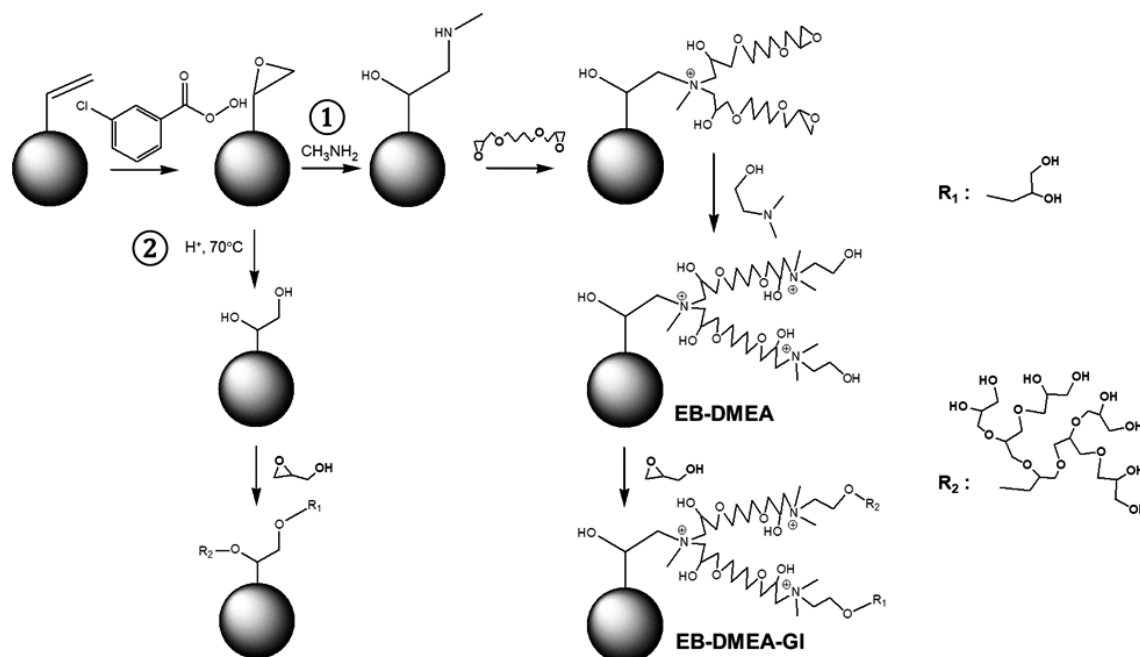


Fig. 1. Scheme of the preparation and expected structures of resins EB-DMEA and EB-DMEA-GI (R_1 , R_2 are possible substituents that can be formed during glycidol polymerization in the functional layer)

oxy groups as compared to methylamine amount. At the same time, glycidol addition and activation of its polymerization led to a decrease in ion-exchange capacity. This effect is caused by the polymerization of glycidol around the ion-exchange sites and, consequently, by steric hindrances.

For evaluating the effect of anchor groups nature, the parameters reflecting the degree of hydrophilization and substrate shielding [15, 21, 27] were estimated for the obtained phases (Table 1). Resin EB-DMEA x5 with higher capacity and a predominant number of anchor amino groups possessed lower values of these parameters as compared to EB-DMEA x1. A significant decrease in $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ and $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ reflects better substrate shielding and indicates the need to increase the number of sites for the attachment of the functional layer. Resin EB-DMEA x5 had higher efficiency up to 41,000 tonf/m among all obtained in this work phases. However, much lower efficiency values for polarizable anions in comparison with

chloride (Table 2) indicate substantial remaining influence of nonionic interactions. Conducting the additional step of glycidol treatment allowed the increase of hydrophilization and shielding degree (see Table 1), still the impact of nonion-exchange interactions was significant.

Generally, obtained resins can be characterized as phases with medium hydrophilicity and shielding degree. They have similar hydrophilicity to phases based on acylated PS-DVB with grafted modified polyethylenimine [15], however simpler functional layer of synthesized resins doesn't provide such effective substrate shielding. Phases based on the same epoxidized substrate with grafted polyethylenimine modified with polyglycidol [14] or with polyelectrolytes [25] are superior not only in shielding, but also in hydrophilization degree. As a result, obtained in this work phases did not allow one use them for the determination of highly polarizable anions in contrast to resins with

Table 1. Capacities and selectivity coefficients reflecting the degree of hydrophilization and substrate shielding in IC mode (eluent: 1 mM KOH for EB-DMEA x1 and EB-DMEA x1 GI, 8 mM KOH for EB-DMEA x5, and 5 mM KOH for EB-DMEA x5 GI)

Phase	EB-DMEA x1	EB-DMEA x1 GI	EB-DMEA x5	EB-DMEA x5 GI
Capacity, $\mu\text{mol/g}$	26	14	61	48
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	4.86	4.06	3.53	3.13
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	1.52	1.38	1.49	1.37
$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	2.41	1.77	1.72	1.52
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	8.17	6.09	5.67	4.61
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$	1.68	1.50	1.60	1.47

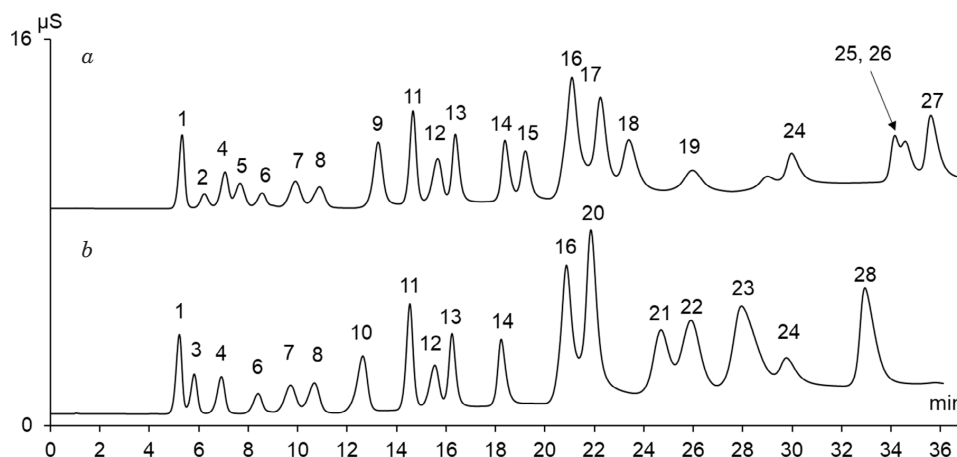


Fig. 2. Chromatogram of anions mixtures on the stationary phase EB-DMEA x5: *a* — eluent 1 mM KOH — 0 – 11 min, 1 – 7 mM KOH — 11 – 18 min, 7 – 20 mM KOH — 26 – 34 min; *b* — 1 mM KOH — 0 – 11 min, 1 – 7 mM KOH — 11 – 18 min, 7 – 12 mM KOH — 26 – 34 min (flow rate: 1 ml/min; 1 — fluoride; 2 — gluconate; 3 — iodate; 4 — glycolate; 5 — galacturonate; 6 — formate; 7 — lactate; 8 — chloride; 9 — methylsulfonate; 10 — chlorite; 11 — nitrite; 12 — propionate; 13 — bromide; 14 — nitrate; 15 — monochloroacetate; 16 — sulfate; 17 — oxalate; 18 — maleate; 19 — adipate; 20 — selenate; 21 — tungstate; 22 — molybdate; 23 — chromate; 24 — phosphate; 25 — citrate; 26 — isocitrate; 27 — trans-aconitate; 28 — arsenate)

grafted polyethyleneimine [14, 15, 29] or polyelectrolytes [22].

Glycidol polymerization expectedly led to a decrease in selectivity, especially for organic acids. Due to the highest capacity, efficiency and selectivity resin EB-DMEA x5 was used for the separation of multicomponent mixtures by suppressed IC. In gradient elution mode it allowed the separation of 7 common anions simultaneously with 13 organic acids in 37 min (Fig. 2, *a*) or with 11 anions including oxyanions, namely selenate, molybdate, chromate, tungstate and arsenate, in 35 min (Fig. 2, *b*). Proposed approach made it possible to obtain adsorbent with higher separation ability and efficiency as a result of less time-consuming synthesis

as compared to phases based on the same epoxidized PS-DVB with grafted modified polyethyleneimine [14, 25].

In HILIC mode Tanaka test for the obtained adsorbents was performed in same way as in works [12, 14, 15, 25] with water as a marker of void volume. All phases had low hydrophilicity $k(U)$ and selectivity toward hydroxyl groups $\alpha(OH)$ (Table 3), which is consistent with their low hydrophilicity in IC mode. Hydrophilicity of synthesized resins was much lower as compared to PS-DVB-based hyperbranched mixed-mode phase ($k(U) = 7.2$) [12], polyethyleneimine-grafted phases ($k(U)$ from 1.1 to 1.57) [15] and a resin based on the same epoxidized PS-DVB with grafted polyethyleneimine and polyelectrolytes ($k(U) = 3.18$) [25]. The parameters $k(U)$ and $\alpha(OH)$ grew with the increase in the number of anchor amino groups for both types of phases EB-DMEA and EB-DMEA Gl. Polymerization of glycidol did not affect the parameters of Tanaka test except for $\alpha(AX)$ and $\alpha(CX)$. Their decrease on phases EB-DMEA x1 Gl and EB-DMEA x5 Gl confirms higher degree of shielding with polyglycidol and corresponds to $\alpha(BrO_3^-/Cl^-)$ decrease in IC mode. Generally, the change in $\alpha(AX)$ correlates with capacity change in IC mode, although hydrophobic interactions still influence *p*-toluenesulfonate retention. For all phases except EB-DMEA x5 Gl $\alpha(CX) > 0$, namely the positively charged trimethylphenylammonium chloride was not repulsed in contrast to previously obtained phases based on the same PS-DVB substrate [15, 25]. Presumably, epoxy groups on the surface of PS-DVB can be partly oxidized to carboxyl groups, which provide the retention of positively charged trimethylphenylammonium chloride. Shielding the substrate surface by polyglycidol

Table 2. Efficiency and asymmetry factors for analytes in different modes of HPLC on a column EB-DMEA x5 (eluent: 8 mM KOH for IC, CH_3CN — 20 mM ammonium formate buffer solution pH 3.0 (90:10, v/v) for HILIC, CH_3CN — water (70:30, v/v) for RP HPLC; flow rate: 1 ml/min)

Analyte	<i>N</i> , tp/m	<i>As</i>
IC		
Cl [−]	41000	1.1
Br [−]	26000	1.5
NO ₃ [−]	19500	1.8
HILIC		
Uracil	23000	0.9
Cytidine	19000	0.9
Guanosine	15000	1.0
RP HPLC		
Benzene	17000	1.2
Propylbenzene	14000	1.1
Hexylbenzene	12000	1.3

(resin EB-DMEA x5 GI) or polyethyleneimine [25] helps to eliminate the influence of negatively charged carboxyl groups.

The most hydrophilic resin according to Tanaka test was chosen to demonstrate the possibility of using obtained stationary phases in HILIC mode. Despite lower $k(U)$ and retention factors of nitrogenous bases and nucleosides the column EB-DMEA x5 had higher efficiency (see Table 2) as compared to phases with grafted modified polyethylenimine [15, 25]. Consequently, resin EB-DMEA x5 provided fast separation of 6 nucleosides and nitrogenous bases in less than 5 min with efficiency up to 23000 tp/m (Fig. 3, *a*).

Phase EB-DMEA x5 demonstrated significantly lower retention of alkylbenzenes in RP HPLC mode as compared to the most hydrophilic resin on the base of acylated PS-DVB with covalently attached hyperbranched layer described in work [12]. It is another evidence of the increased hydrophilization degree of the epoxidized substrate. Even a relatively simple functional layer on the surface of epoxidized PS-DVB can substantially reduce the retention of hydrophobic analytes as compared to adsorbents based on acylated substrate with complex layers. Resin EB-DMEA x5 made it possible to separate a mixture of 7 alkylbenzenes in 13 min using 30:70 v/v water: acetonitrile as a mobile phase with efficiency up to 17000 tp/m (see Fig. 3, *b*, Table 2). Hyperbranched phase provided the separation of the same analytes only in 35 min [12].

Thus, PS-DVB epoxidation and further grafting of branched layers on its surfaces is a promising tool to obtain mixed-mode resins for three HPLC modes. High separation ability and efficiency of phase with increased amount of anchor amino groups allowed its use for separation of multicomponent mixtures in suppressed IC mode. The same stationary phase also provided the separation of nitrogenous bases and nucleosides in HILIC mode and alkylbenzenes in RP HPLC. The obtained phase showed higher separation ability in IC mode and higher efficiency in HILIC mode as compared to previously described resins based on

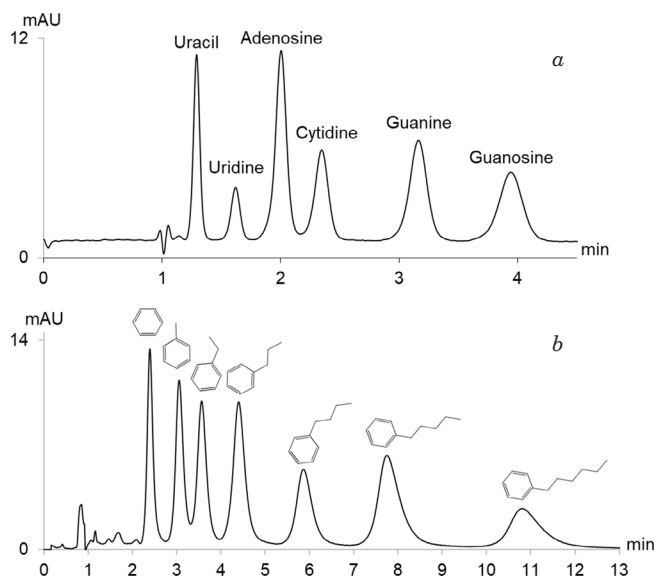


Fig. 3. Chromatogram of nucleosides and nitrogenous bases mixture in HILIC mode (*a*) and alkylbenzenes mixture in RP HPLC mode (*b*) on the stationary phase EB-DMEA x5 (conditions are the same as in Table 2)

acylated or epoxidized PS-DVB with grafted polyethyleneimine modified with glycidol or polyelectrolytes [14, 15, 25]. On the other hand, synthesis procedure of novel resin was simpler and much faster than polyethyleneimine-grafted phases.

Conclusion

The approach to PS-DVB epoxidation and further grafting of branched layers allowed obtaining an efficient and selective mixed-mode stationary phase. The advantage of increasing the number of anchor amino groups for the hydrophilization growth of the resins was demonstrated in HILIC and IC modes. An additional increase in the shielding degree of the phases was achieved by the polymerization of glycidol in branched functional layer. The resin with the highest ion-exchange capacity provided the separation of up to 20 anions in gradient elution mode of IC, 6 nucleosides and nitrogenous bases by HILIC, and 7 alkylbenzenes by RP HPLC. Obtained phase was superior in terms of synthesis duration, separation ability of anions in

Table 3. Tanaka tests parameters (eluent: CH₃CN — 20 mM ammonium acetate buffer solution pH 4.7 (90:10, v/v), flow rate 0.5 ml/min)

Phase	EB-DMEA x1	EB-DMEA x1 GI	EB-DMEA x5	EB-DMEA x5 GI
$k(U)$	0.54	0.52	0.73	0.72
$\alpha(OH)$	1.49	1.48	1.74	1.77
$\alpha(CH_2)$	1.02	1.03	1.09	1.09
$\alpha(V/A)$	1.16	1.17	1.24	1.26
$\alpha(CX)$	1.03	0.36	0.68	0
$\alpha(AX)$	39.0	25.8	119.8	87.6
$\alpha(Tb/TP)$	0.60	0.64	0.34	0.38

suppressed IC mode and efficiency in HILIC mode as compared to previously reported PS-DVB-based mixed-mode stationary phases with grafted modified polyethyleneimine [14, 15, 25].

Acknowledgments

This work was supported by Russian Scientific Foundation through the grant N 20-13-00140 using the equipment of the Central Collective Use Center of Moscow State University “Technologies for Obtaining New Nanostructured Materials and Their Comprehensive Study,” acquired by Moscow State University under the program for updating the instrumentation base within the framework of the national project “Science” and within the framework of the Development Program of Moscow State University.

REFERENCES

1. Lemasson E., Bertin S., Hennig P., et al. Mixed-Mode Chromatography — A Review / LC GC Eur. 2017. Vol. 30. N 6. P. 22 – 33. <https://www.chromatographyonline.com/view/mixed-mode-chromatography-review>
2. Wan Q.-H. Mixed-Mode Chromatography Principles, Methods, and Applications. — 1 ed. — Singapore: Springer, 2021. — 482 p. DOI: 10.1007/978-981-16-5485-5
3. Sun H. F., Cui Y. Y., Zhen C. Q., Yang C. X. Monomer-mediated fabrication of microporous organic network@silica microsphere for reversed-phase/hydrophilic interaction mixed-mode chromatography / Talanta. 2023. Vol. 251. Article 123763. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123763
4. Schmitt M., Egorycheva M., Seubert A. Mixed-acidic cation-exchange material for the separation of underivatized amino acids / J. Chromatogr. A. 2022. Vol. 1664. Article 462790. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462790
5. Chikurova N. Y., Prosuntsova D. S., Stavrianidi A. N., et al. Novel mixed-mode adsorbents for HPLC based on different substrates modified with eremomycin / J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78. N 5. P. 592 – 604. DOI: 10.1134/s1061934823050039
6. Shi J., Zhang L., Huo Z., Chen L. High stability amino-derived reversed-phase/anion-exchange mixed-mode phase based on polysilsesquioxane microspheres for simultaneous separation of compound drugs / J. Pharm. Biomed. Anal. 2021. Vol. 203. Article 114187. DOI: 10.1016/j.jpba.2021.114187
7. Si T., Wang L., Zhang H., et al. A novel approach for the preparation of core-shell MOF/polymer composites as mixed-mode stationary phase / Talanta. 2021. Vol. 232. Article 122459. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122459
8. Zatrakha A. V., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review / Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 904. P. 33 – 50. DOI: 10.1016/j.aca.2015.11.012
9. Weiss J. Handbook of ion chromatography. — 4 ed. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2016. — 1576 p. DOI: 10.1002/9783527651610
10. Schmitt M., Egorycheva M., Frerichs D., et al. Factors affecting mixed-mode retention properties of cation-exchange stationary phases / J. Chromatogr. A. 2023. Vol. 1695. Article 463934. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.463934
11. Chambers T. K., Fritz J. S. Effect of polystyrene-divinylbenzene resin sulfonation on solute retention in high-performance liquid chromatography / J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 797. N 1 – 2. P. 139 – 147. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)01208-9
12. Popov A. S., Spiridonov K. A., Uzhel A. S., et al. Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography / J. Chromatogr. A. 2021. Vol. 1642. Article 462010. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462010
13. Huang Z., Yao P., Zhu Q., et al. The polystyrene-divinylbenzene stationary phase hybridized with oxidized nanodiamonds for liquid chromatography / Talanta. 2018. Vol. 185. P. 221 – 228. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.03.076
14. Gorbovskaia A. V., Popkova E. K., Uzhel A. S., et al. Mixed-mode highly hydrophilic polymer-based stationary phases with grafted polyethylenimine and polyglycidol / J. Anal. Chem. 2024 (in press).
15. Gorbovskaia A. V., Popkova E. K., Uzhel A. S., et al. Resins based on polystyrene-divinylbenzene with attached hydrophilized polyethylenimine for ion and hydrophilic interaction liquid chromatography / J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78. P. 748 – 758. DOI: 10.1134/S1061934823060060
16. Chikurova N. Y., Gorbovskaia A. V., Stavrianidi A. N., et al. Novel adsorbents for the determination of amino acids in soil extracts by hydrophilic interaction liquid chromatography with mass spectrometric detection / J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78. P. 922 – 932. DOI: 10.1134/S1061934823070043
17. Liu X., Wang Y., Cong H., et al. A review of the design of packing materials for ion chromatography / J. Chromatogr. A. 2021. Vol. 1653. Article 462313. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462313
18. Zhang K., Lou C., Zhu Y., et al. Hyperbranched anion exchangers prepared from thiol-ene modified polymeric substrates for suppressed ion chromatography / Talanta. 2018. Vol. 184. P. 491 – 498. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.03.046
19. Davankov V., Pavlova L., Tsyurupa M., et al. Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure / J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl. 2000. Vol. 739. P. 73 – 80. DOI: 10.1016/S0378-4347(99)00554-X
20. Pohl C. Chapter 3 — Stationary phases in ion chromatography / Ion Chromatography: Instrumentation, Techniques and Applications. Ed. by C. Pohl, N. Avdalovic, K. Srinivasan. — San Diego: Academic Press, 2021. P. 43 – 156. DOI: 10.1016/B978-0-12-813075-9.00006-6
21. Zatrakha A., Pohl C. A. Hybrid grafted and hyperbranched anion exchangers for ion chromatography / J. Chromatogr. A. 2023. Vol. 1706. Article 464218. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464218
22. Zhang K., Lou C., Zhu Y., et al. Covalently grafted anion exchangers with linear epoxy-amine functionalities for high-performance ion chromatography / Talanta. 2019. Vol. 194. P. 485 – 492. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.10.062
23. Li Z., Chen X., Zhang F., Yang B. A strong anion exchanger of poly(glycidylmethacrylate-divinylbenzene) substrate functionalized with cationic quaternary ammonium monomer / J. Sep. Sci. 2022. Vol. 45. N 21. P. 3995 – 4000. DOI: 10.1002/jssc.202200166
24. Yang Z., Gao M., Li Z., et al. A poly(glycidylmethacrylate-divinylbenzene)-based anion exchanger for ion chromatography / J. Chromatogr. A. 2019. Vol. 1596. P. 79 – 83. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.02.062
25. Gorbovskaia A. V., Timichev A. A., Uzhel A. S., et al. Novel highly hydrophilic resins with grafted polymer layers for liquid chromatography / Sorption Chromatogr. Processes. 2023 (in press) [in Russian].
26. Hubbard K. L., Finch J. A., Darling G. D. Epoxidation of the pendant vinylbenzene groups of commercial poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene) / React. Funct. Polym. 1999. Vol. 42. N 3. P. 279 – 289. DOI: 10.1016/S1381-5148(98)00087-X
27. Pohl C. A. Novel method for manipulation of anion-exchange selectivity by derivatizing hydroxyl groups in the proximity of quaternary nitrogen ion-exchange sites with glycidol / Talanta. 2018. Vol. 177. P. 18 – 25. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.09.042
28. Shen Y., Geng H., Zhang F., et al. A polyethylenimine-functionalized polymer substrate polar stationary phase / J. Chromatogr. A. 2023. Vol. 1689. Article 463711. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.463711
29. Shchukina O. I., Zatrakha A. V., Uzhel A. S., et al. Novel polymer-based anion-exchangers with covalently-bonded functional layers of quaternized polyethylenimine for ion chromatography / Anal. Chim. Acta. 2017. Vol. 964. P. 187 – 94. DOI: 10.1016/j.aca.2017.01.062

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-25-33>

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОНЬЯКОВ И ВИНОГРАДНЫХ БРЕНДИ ПО СПЕКТРАМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, ОБРАБОТАННЫМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

© Арам Ваганович Саакян¹, Михаил Константинович Аленичев²,
Александр Давидович Левин^{1,2*}

¹ Московский физико-технический институт, Россия, 141701, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.

² Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений (ФГБУ «ВНИИОФИ»), Россия, 119361, Москва, ул. Озерная, д. 46; *e-mail: levin-ad@vniiofi.ru

*Статья поступила 13 февраля 2023 г. Поступила после доработки 30 мая 2023 г.
Принята к публикации 22 июня 2023 г.*

Предложен метод экспрессной характеристики коньяков и виноградных бренди на примере их классификации по географическому происхождению, который основан на использовании информативных фрагментов спектров флуоресценции образцов различного географического происхождения и их обработке с помощью алгоритмов машинного обучения. В качестве информативных были отобраны три вида флуоресцентных спектров: синхронного сканирования при разности длин волн 50 нм, эмиссии при длинах волн возбуждения 250 и 280 нм. Эти спектры были зарегистрированы для 43 образцов коньяков и виноградных бренди, которые по географическому происхождению были разделены на три класса — регионы Российской Федерации, кроме Дагестана, Республика Дагестан и Республика Армения. Из исследованных образцов были сформированы обучающий набор из 33 образцов и тестовый набор из 10 образцов. Для обучения моделей был выбран экстремальный градиентный бустинг — один из современных алгоритмов машинного обучения, пригодный при ограниченном числе образцов в обучающем наборе. Правильность распознавания образцов тестового набора (состоящего из 10 образцов, не использованных при обучении) составила 100 % для моделей на основе спектров эмиссии при длинах волн возбуждения 250 и 280 нм и синхронного сканирования. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность использования информативных фрагментов спектров флуоресценции в сочетании с машинным обучением для характеристики коньяков и виноградных бренди, в том числе, для их классификации по географическому происхождению. Однако применение этого метода в регламентированных процедурах контроля продукции возможно только для коньяков и виноградных бренди с защищенным географическим наименованием (указанием места происхождения). Изложенный подход может быть также использован для классификации других жидких пищевых продуктов (соков, меда и т.п.).

Ключевые слова: флуоресценция; хеометрика; машинное обучение; эмиссионные спектры; коньяк; классификация.

CHARACTERIZATION OF COGNACS AND GRAPE BRANDIES BY FLUORESCENCE SPECTRA PROCESSED USING MACHINE LEARNING METHODS

© Aram V. Sahakyan,¹ Mikhail K. Alenichev,² Alexander D. Levin^{1,2*}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology, 9, Institutsky per., Dolgoprudny, Moscow obl., 141701, Russia.

² All Russian Scientific and Research institute for Optical and Physical Measurements, 46, Ozeraya ul., Moscow, 119361, Russia; *e-mail: levin-ad@vniiofi.ru

Received February 13, 2023. Revised May 30, 2023. Accepted June 22, 2023.

A method for express characterization of cognacs and grape brandies is proposed in the case study of their classification by geographical origin. The method is based on the use of informative fragments of fluorescence spectra of samples of different geographic origin and their subsequent processing using machine learning algorithms. Three types of fluorescence spectra were selected, i.e., spectra of synchronous scanning at a wavelength difference of 50 nm, and emission spectra at an excitation wavelength of 250 and 280 nm. These spectra were measured for 43 samples of cognacs and grape brandies, which were divided into 3 classes according to their geographical origin, the regions of the Russian Federation (except for Dagestan), the Republic of Dagestan (Russian Federation), and the Republic of Armenia. A training set consisting of 33 samples and a test set consisting of 10 samples were formed from the samples under study.

To train the models, an extreme gradient boosting, one of the modern machine learning algorithms, was chosen as suitable for a limited number of samples in the training set. The correctness of the sample recognition of the test set (consisting of 10 samples not used in training) was 100% for models based on emission spectra and spectra of synchronous scanning. The results obtained demonstrate the fundamental possibility of using informative fragments of fluorescence spectra in combination with machine learning to characterize cognacs and grape brandies, including their classification by the geographical origin. However, the use of this method in regulated procedures of the product control is possible only for cognacs and grape brandies with a protected geographical indication (designation of the origin). The above approach can also be used to classify other liquid food products (juices, honey, etc.).

Keywords: fluorescence; chemometrics; machine learning; emission spectra; brandy, classification.

Введение

Коньяки и бренди являются одним из наиболее дорогих видов алкогольной продукции, стоимость которых определяется качеством, сроком и условиями выдержки коньячных дистиллятов, входящих в их состав, и их географическим происхождением¹ (ГП). Поэтому недобросовестные производители и продавцы часто прибегают к преднамеренной фальсификации и искажению сведений о характеристиках коньяков и бренди, а также других дорогостоящих алкогольных напитков. В связи с этим большое внимание уделяется разработке надежных способов контроля подлинности характеристик, указанных производителями таких напитков [1].

В настоящее время признанными методами определения химического состава алкогольной продукции являются хроматография (газовая и жидкостная), различные виды элементного, в том числе изотопного анализа с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и масс-спектрометрии изотопного отношения [2 – 4]. Несомненными достоинствами данных методов являются возможность анализа сложной и многокомпонентной по составу продукции, в том числе бренди и коньяков, селективность, а также воспроизводимость и достоверность получаемых результатов. Однако широкое применение этих методов для контроля подлинности напитков ограничено сложностью требуемой пробоподготовки, высокой стоимостью аппаратуры, а также необходимостью привлечения высококвалифицированного персонала. Указанные методы позволяют проводить количественный анализ с высокими точностью и чувствительностью, включая определение веществ-маркеров, концентрация которых в той или иной степени зависит от ГП, сроков и условий выдержки и других особенностей контролируемого напитка. Наряду с применением рассмотренных

методов анализа в последнее время все большее внимание уделяется развитию экспрессных подходов, сочетающих в себе использование недорогой аппаратуры и современные алгоритмы обработки получаемых данных. Зачастую такие методы позволяют значительно снизить трудоемкость пробоподготовки, а в некоторых случаях обойтись без нее, а также дают возможность проводить анализ непосредственно на месте взятия пробы. Большими возможностями в этом плане обладают методы оптической спектроскопии, применение которых для контроля различных видов пищевой продукции в последнее время расширяется. В этом случае постановка задачи предполагает установление воспроизводимых различий между спектрами образцов методами анализа многомерных данных (на основе хеометрики и машинного обучения). При этом не требуется выявление конкретных веществ-маркеров, концентрации которых ответственны за различия в спектрах. Правильно подобранные фрагменты оптических спектров напитка содержат информацию о химическом и дисперсном составе образца, которая формируется под воздействием многих факторов, таких как сорт винограда, условия его выращивания, материал бочки, в которой выдерживают коньячный дистиллят, условия и длительность выдержки, технология изготовления коньяка или бренди. При этом возможны случаи, когда ГП винограда и материала бочки не полностью совпадают. Например, при производстве испанского бренди Torres 10 Double Barrel на одной из стадий дистиллят выдерживают в бочках из американского дуба [5].

Совокупность информативных фрагментов оптических спектров, однозначно характеризующих объект в составе достаточно широкой выборки, может рассматриваться как *спектральный портрет* этого объекта. Такая концепция спектрального портрета была предложена при участии одного из авторов данной статьи и успешно использована для контроля подлинности и идентификации сухих и полусладких белых вин и виноматериалов отечественного и зарубежного производства [6].

Весьма информативными для контроля подлинности и характеристик алкогольной продук-

¹ В Федеральном законе № 468 ФЗ «О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации» (ст. 29) используются термины «географическое указание» и «наименование места происхождения». В научной литературе по методам идентификации вин и коньяков используется термин *geographical origin* (географическое происхождение).

ции являются методы флуоресцентной спектроскопии: например, в работе [7] эти методы использовали для классификации австралийских вин по конкретным регионам происхождения, а авторы работы [8] сравнивали эффективность использования различных видов спектров флуоресценции для классификации бренди по ГП.

При этом используют различные виды спектров флуоресценции — возбуждения и/или эмиссии, спектры синхронного сканирования и трехмерные (3D) спектры флуоресценции. Существует две схемы регистрации спектров флуоресценции — прямоугольная, когда излучение флуоресценции собирают под прямым углом к возбуждающему излучению (*right angle fluorescence*), и фронтальная, когда излучение собирают с передней поверхности образца (*front face fluorescence*). При анализе алкогольной продукции применяют обе схемы: например, в работе [9] в схеме фронтальной флуоресценции были измерены спектры возбуждения и эмиссии 120 красных вин; на основании этих спектров проведена классификация вин по типу, ГП и урожаю винограда.

Спектры синхронного сканирования регистрируют при фиксированном значении разности длин волн возбуждения и эмиссии. Они также оказываются информативными при классификации алкогольной продукции, включая бренди и коньячные изделия [10]. Информативность этих спектров во многих случаях сравнима с информативностью трехмерных спектров флуоресценции, но их регистрация значительно проще и требует меньше времени.

Следует отметить, что в многочисленных статьях по классификации алкогольной продукции, в том числе по географическому происхождению, методами оптической спектроскопии, опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных журналах (например, [2 – 4], [7 – 12]), анализируют образцы, приобретенные в торговых сетях. При этом исходят из информации о ГП и других характеристиках образцов, указанной в маркировке (на упаковке или этикетке) напитка. В результате таких исследований устанавливают информативные фрагменты оптических спектров и алгоритмы обработки спектральных данных, необходимые для сертификации данного вида продукции с использованием стандартных образцов.

Для извлечения информации из различных видов спектров флуоресценции весьма эффективными оказываются методы хемометрики, которые применяют для обработки спектров при решении многих прикладных задач [7 – 12]. Использование спектров флуоресценции в сочетании с хемометрической обработкой данных позволяет обойтись без применения трудоемких

методов пробоподготовки и протоколов анализа. В последнее время для обработки оптических спектров наряду с хемометрическими стали применять методы машинного обучения.

Для каждого вида спектров флуоресценции необходим правильный выбор информативных фрагментов, т.е. диапазонов длин волн, которые должны содержать максимум информации об исследуемом образце, но при этом не должны быть слишком широкими, так как это усложняет последующую обработку данных. Кроме того, данные, которые не несут особого физико-химического смысла, фактически выполняют роль помех и могут приводить к искажению получаемой информации.

Классификация образцов коньяков и бренди по одной или нескольким характеристикам с использованием спектров флуоресценции является задачей дискриминантного анализа, поскольку разбиение на классы (группы) задается априори, а не определяется в ходе построения модели. В качестве алгоритма классификации в данной статье был выбран экстремальный градиентный бустинг (ЭГБ), который в последние годы зарекомендовал себя как один из наиболее эффективных алгоритмов классификации при машинном обучении по сравнению с другими (например, линейным дискриминантным анализом). Преимущества ЭГБ проявляются в случаях построения моделей при ограниченном числе образцов обучающего набора [7]. Обучение модели ЭГБ заключается в ее пошаговом совершенствовании: на каждом из шагов предсказанное распределение образцов по классам сопоставляется с исходными данными обучающего набора, и параметры модели корректируются с учетом результатов этого сопоставления. Таким образом, каждая следующая модель учится на ошибках предыдущей. Процесс обучения прекращается после того, как различие между предсказаниями и исходными данными перестают уменьшаться при переходе к следующему шагу или удовлетворяют заданному критерию. Подробное описание алгоритма ЭГБ, включая его математический аппарат, приведено, например, в работах [13, 14].

Цель данной работы — определение набора спектров флуоресценции для построения спектральных портретов и возможной классификации коньяков и виноградных бренди по ГП с использованием алгоритмов МО.

Коньяки и виноградные бренди являются родственными видами алкогольной продукции, содержащими в своем составе в основном одни и те же вещества [15]. В большинстве случаев виноградные бренди изготавливают по «коньячной» технологии, предусматривающей, в частности, выдержку винного дистиллята в контакте с древесиной дуба, и отличающейся от коньяка

только длительностью выдержки (менее трех лет). Во многих работах коньяк рассматривается как частный случай виноградных бренди. Действующим российским стандартом допускается также возможность добавления к дистилляту перед выдержкой винного спирта-ректификата, такие напитки могут более существенно отличаться от коньяков [15], в данной работе их не рассматривали и не использовали.

Исследовали образцы бренди и коньяков, разделенные по географическому происхождению на три класса: регионы Российской Федерации, кроме Дагестана; Дагестан (Российская Федерация); Республика Армения.

При разбиении на классы учитывали, что в регионах Российской Федерации, кроме Дагестана, при производстве коньяков может использоваться зарубежное сырье — коньячные дистилляты и виноград [16], в то время как дагестанские [17, 18] и армянские [19] производители коньяков используют, как правило, сырье собственного происхождения и производства. Такое разбиение на классы должно обеспечить возможность отличать дагестанские и армянские коньяки от выпущенных другими производителями.

Следует иметь в виду, что химический и дисперсный составы образца определяются не только сырьем, но и особенностями технологии (включая выдержку в дубовых бочках), применяемой на данном предприятии. Поэтому при отнесении данного образца к определенному классу мы сохранили подход, применяемый в упомянутых выше исследованиях по классификации алкогольной продукции — руководствовались данными, указанными в его маркировке (упаковке или этикетке).

Экспериментальная часть

Для регистрации спектров флуоресценции использовали спектрофотометр-флуориметр СФФ-2 «Флуоран», разработанный ФГУП «ВНИИОФИ» с прямоугольной схемой регистрации флуоресценции.

Отбор образцов коньяков и бренди. Для проведения исследований были подготовлены 43 образца виноградных бренди и коньяков с разным сроком выдержки коньячных дистиллятов, различных марок ведущих российских и зарубежных производителей.

Большинство армянских бренди и коньяков было получено в Армении на заводе-изготовителе или куплено в магазинах «duty free», куда напитки поставляет завод-изготовитель напрямую, без посредников, а остальные были приобретены в крупных сетевых магазинах. Большинство дагестанских бренди и коньяков было получено на заводе-изготовителе, а остальные были куплены в крупных сетевых магазинах. В этих условиях мало оснований сомневаться в подлинности использованных образцов. Следует также отметить, что согласно законодательству Республики Армения [19] в армянских коньяках допускается использование только выращенного в Армении винограда, причем определенных сортов, а среди отобранных образцов дагестанского коньяка три образца — «Старая крепость» (четырёхлетний), «коньяк пятилетний Дербент» и «КВ Дербент» (пятилетний) относятся к напиткам с защищенным географическим указанием «Дагестан» [20 – 22].

Информация об образцах различного ГП приведена в табл. 1.

Были выбраны виды спектров флуоресценции и их фрагменты, имеющие характерные особенности, по совокупности которых предполага-

Таблица 1. Информация об образцах бренди и коньячной продукции

Table 1. Data on samples of brandy and cognac products

Страна	Производитель	Возраст (количество образцов)
Российская Федерация (кроме Дагестана)	ООО «ССБ», Коньяк ООО «Винно-коньячный завод «КВС», Ставропольский винно-коньячный завод ЗАО, АО Московский Винно-коньячный завод «КиН», ООО КВКЗ (Коломенский винно-коньячный завод), АО «Татспиртпром», АО «Мосазервинзавод», ООО «ДЗАП «ОСТ-АЛКО», АО вино-коньячный комбинат РУСЬ, ООО «АЛВИСА», ВКЗ «Альянс-1892», ООО «СОРДИС», АО «Бахчисарайский комбинат Стройиндустрия», ООО «Завод Первомайский», ООО Завод марочных вин «Коктебель», ООО «ДЗАП, «ОСТ-АЛКО»	Меньше 3 лет (2), 3 года (8), 4 года (2), 5 лет (9), 7 лет (1)
Российская Федерация (Дагестан)	АО «Дербентский коньячный комбинат», АО «Кизлярский коньячный завод»	Меньше 3 лет (1), 3 года (1), 4 года (2), 5 лет (5)
Республика Армения	ЗАО «Ереванский Коньячный Завод», ООО «Коньячный завод «Агерак», Гетапский винный завод (ИП), Вединский винно-коньячный завод Vedi — Alco (ИП), ООО «Арапатский Винный Завод», ООО Винно-коньячный дом «Шахназарян», ООО «Ijevan Wine-Brandy Factory», «Арапат ЕКВВК», ООО «АР-МЕНИЯ ВАЙН»	3 года (6), 5 лет (5), 15 лет (1), 20 лет (1)

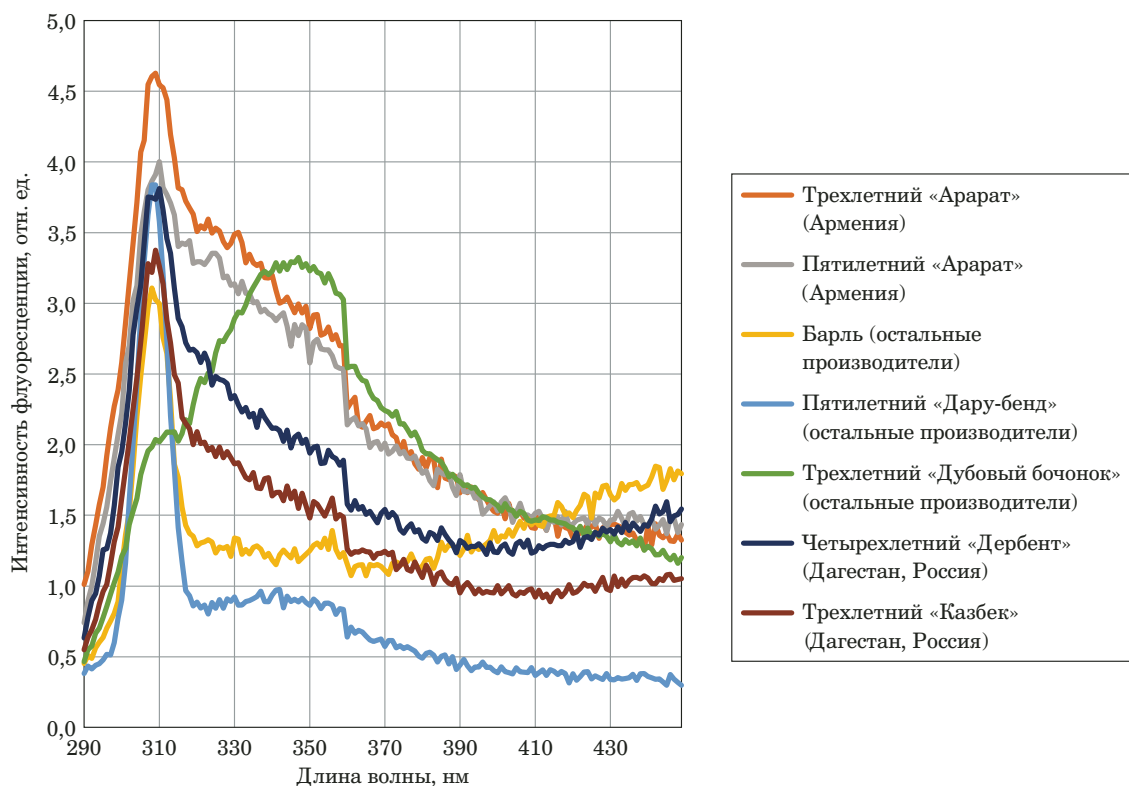


Рис. 1. Спектры эмиссии в диапазоне длин волн 290 – 450 нм при длине волны возбуждения 280 нм (коньячный максимум)

Fig. 1. Emission spectra in the wavelength range from 290 to 450 nm at an excitation wavelength 280 nm (brandy maximum)

лось установление значимых различий между образцами бренди и коньяков различного ГП:

спектры эмиссии в диапазоне длин волн от 290 до 450 нм при длине волны возбуждения 280 нм (коньяки обладают максимумом поглощения при 280 нм, коньячный максимум) и в диапазоне длин волн от 260 до 420 нм при длине волны возбуждения 250 нм (коньяки обладают минимумом поглощения при 250 нм, коньячный минимум)²;

спектры синхронного сканирования в диапазоне длин волн от 235 до 450 нм при разнице длин волн испускания и возбуждения 50 нм.

Перед проведением измерений образцы бренди и коньяков предварительно разбавляли деионизованной водой в соотношении 1:29 для того, чтобы минимизировать эффект внутреннего фильтра, который мог бы привести к искажению получаемых спектров, о чем упоминают авторы работы [7].

На основании полученных данных строили модель машинного обучения с использованием алгоритма ЭГБ. При этом в качестве входных переменных (предикторов) использовали наборы значений интенсивностей флуоресценции в вы-

бранном фрагменте спектра. В качестве выходных (целевых) переменных использовали номера классов, к которым относятся соответствующие образцы.

Алгоритм ЭГБ был реализован с помощью программы, написанной на языке Python 3.7 с использованием пакетов xgboost, pandas и sklearn. Программа была написана в среде программирования Spyder 4.

Обсуждение результатов

Примеры полученных спектров флуоресценции приведены на рис. 1 – 3.

Обучение модели проводили на тренировочном (обучающем) наборе в составе 33 образцов бренди и коньяков различных марок.

Достоверность классификации образцов с помощью обученной модели оценивали в два этапа.

На первом этапе проводили проверку модели для каждого вида спектров методом перекрестной валидации с использованием только образцов, входивших в обучающий набор. Правильность распознавания при проверке обучающего набора, состоящего из 33 образцов бренди и коньяка, составила 100 %.

На втором этапе модели, обученной ранее по 33 образцам бренди и коньяков, предоставляли тестовый набор, состоящий из 10 образцов раз-

² Термины «коньячный максимум» и «коньячный минимум» были предложены в работе [23] применительно к спектрам абсорбции образцов коньячной продукции.

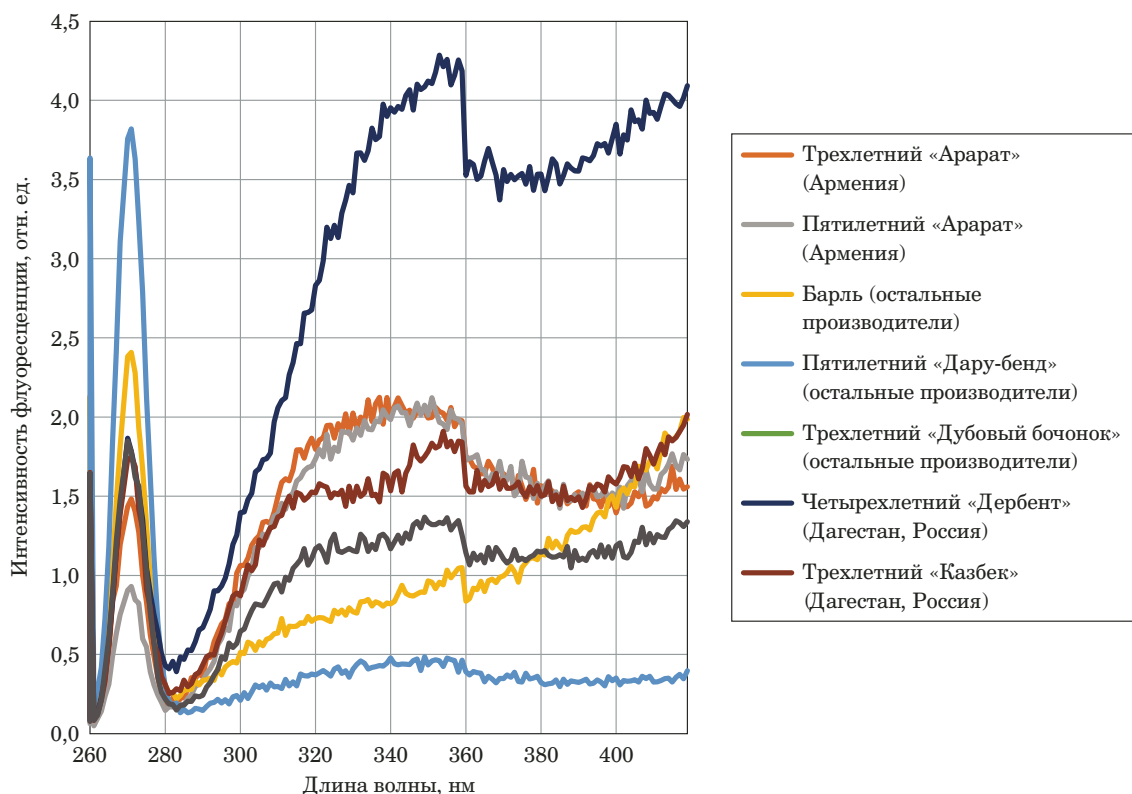


Рис. 2. Спектры эмиссии в диапазоне длин волн 260 – 420 нм при длине волны возбуждения 250 нм (коньячный минимум)

Fig. 2. Emission spectra in the wavelength range from 260 to 420 nm at excitation wavelength of 250 nm (brandy minimum)

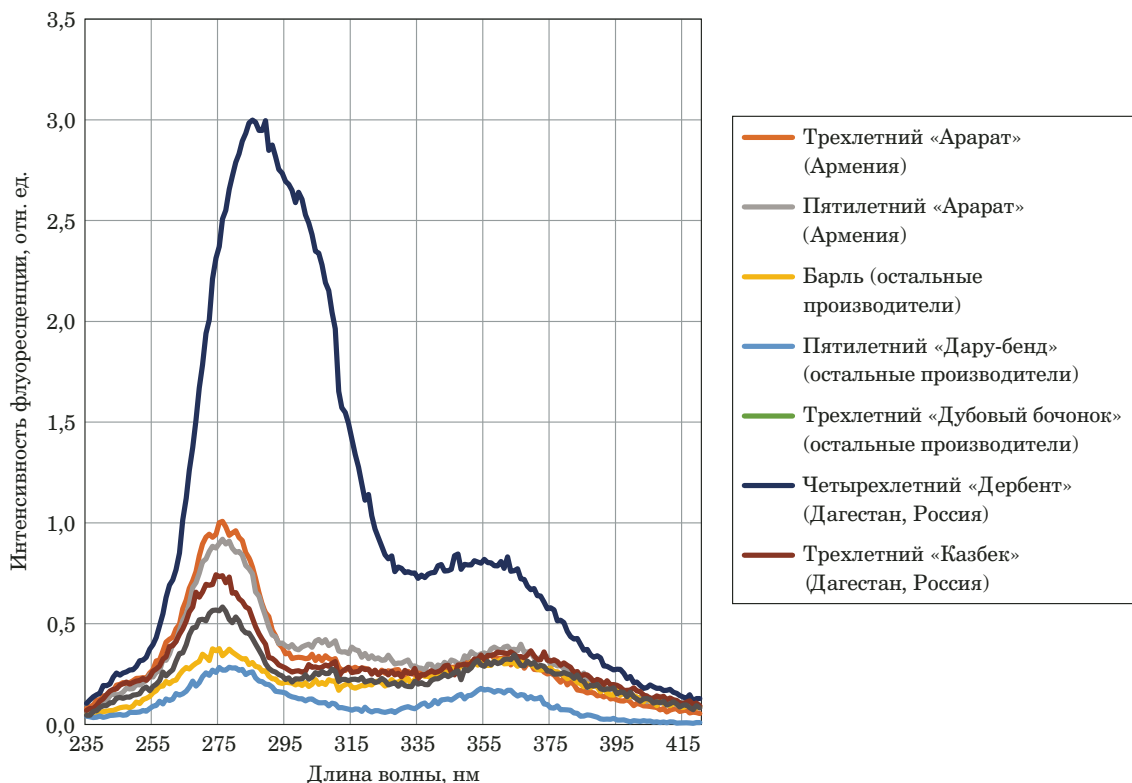


Рис. 3. Спектры синхронного сканирования в диапазоне длин волн 235 – 450 нм при разности длин волн возбуждения и эмиссии $\Delta\lambda = 50$ нм

Fig. 3. Spectra of synchronous scanning in the wavelength range from 235 to 450 nm at the wavelength difference between the excitation and emission $\Delta\lambda = 50$ nm

личных напитков различных марок, которые не участвовали в обучении. Результаты предсказаний ГП, полученные с помощью обученных моделей для образцов тестового набора, представлены в табл. 2 – 4. В каждой из этих таблиц в левом столбце приведены исходные данные об образце, включая его ГП, а в остальных столбцах — предсказания ГП с указанием их доверительных вероятностей P . Ячейки с правильными результатами предсказаний выделены зеленым цветом. Подобные таблицы используются в машинном обучении для сопоставления результатов предсказаний с исходными данными и носят название матриц ошибок или матриц несоответствий (в англоязычной литературе — confusion matrix).

Правильность распознавания образцов тестового набора составила 100 % для моделей, построенных как по спектрам синхронного скани-

рования, так и эмиссии при возбуждении на длинах волн конъюнкционного минимума и максимума.

Средние значения доверительной вероятности для предсказаний классов по спектрам эмиссии на длине волны возбуждения конъюнкционного минимума (250 нм) и максимума (280 нм) составили 0,975 и 0,966 соответственно, а для предсказаний по спектрам синхронного сканирования — 0,971.

Помимо классификации по ГП, реализованный метод представляет интерес для экспрессного анализа (скрининга) образцов алкогольной продукции при проверке и подтверждении их подлинности и соответствия характеристик, заявляемых производителями и продавцами. Это можно проиллюстрировать данными рис. 1, где приведены спектры эмиссии в диапазоне длин волн 290 – 450 нм при длине волны возбуждения 280 нм. Видно, что спектр одного из образцов

Таблица 2. Результаты обработки спектров эмиссии при длине волны возбуждения конъюнкционного минимума (250 нм), тестовый набор

Table 2. Results of processing emission spectra at an excitation wavelength of 250 nm (test set)

Исходные данные об образце	Предсказанное ГП с доверительной вероятностью		
	Армения	Регионы России, кроме Дагестана	Россия (Дагестан)
Армения «Арагат» трехлетний	$P = 0,979$	$P = 0,01$	$P = 0,011$
Армения «Арвест» пятилетний	$P = 0,972$	$P = 0,012$	$P = 0,016$
Армения «Митридат» трехлетний	$P = 0,973$	$P = 0,012$	$P = 0,014$
Армения «Митридат» пятилетний	$P = 0,981$	$P = 0,01$	$P = 0,009$
Россия «Киноровский» трехлетний	$P = 0,017$	$P = 0,971$	$P = 0,012$
Россия «Командирский»	$P = 0,009$	$P = 0,978$	$P = 0,013$
Россия «Олд барель» пятилетний	$P = 0,003$	$P = 0,986$	$P = 0,01$
Россия «Трофейный» четырехлетний	$P = 0,005$	$P = 0,986$	$P = 0,002$
Россия (Дагестан) «Казбег» трехлетний	$P = 0,025$	$P = 0,031$	$P = 0,944$
Россия (Дагестан) «Лезгинка» пятилетний	$P = 0,014$	$P = 0,01$	$P = 0,976$

Таблица 3. Результаты обработки спектров эмиссии на длине волны возбуждения конъюнкционного максимума (280 нм), тестовый набор

Table 3. Results of processing of emission spectra at an excitation wavelength of 280 nm (test set)

Исходные данные об образце	Предсказанное ГП с доверительной вероятностью		
	Армения	Регионы России, кроме Дагестана	Россия (Дагестан)
Армения «Арагат» трехлетний	$P = 0,969$	$P = 0,014$	$P = 0,017$
Армения «Арвест» пятилетний	$P = 0,960$	$P = 0,017$	$P = 0,023$
Армения «Митридат» трехлетний	$P = 0,975$	$P = 0,01$	$P = 0,015$
Армения «Митридат» пятилетний	$P = 0,975$	$P = 0,016$	$P = 0,009$
Россия «Киноровский» трехлетний	$P = 0,011$	$P = 0,978$	$P = 0,012$
Россия «Командирский»	$P = 0,008$	$P = 0,978$	$P = 0,014$
Россия «Олд барель» пятилетний	$P = 0,01$	$P = 0,975$	$P = 0,015$
Россия «Трофейный» четырехлетний	$P = 0,02$	$P = 0,955$	$P = 0,025$
Россия (Дагестан) «Казбег» трехлетний	$P = 0,02$	$P = 0,05$	$P = 0,930$
Россия (Дагестан) «Лезгинка» пятилетний	$P = 0,014$	$P = 0,02$	$P = 0,966$

Таблица 4. Результаты обработки спектров синхронного сканирования со сдвигом длины волны 50 нм
Table 4. Results of processing of synchronous scanning spectra at a wavelength difference of 50 nm (test set)

Исходные данные об образце	Предсказанное ГП с доверительной вероятностью		
	Армения	Регионы России, кроме Дагестана	Россия (Дагестан)
Армения «Арапат» трехлетний	$P = 0,982$	$P = 0,006$	$P = 0,012$
Армения «Арвест» пятилетний	$P = 0,976$	$P = 0,01$	$P = 0,014$
Армения «Митридат» трехлетний	$P = 0,973$	$P = 0,01$	$P = 0,017$
Армения «Митридат» пятилетний	$P = 0,966$	$P = 0,014$	$P = 0,02$
Россия «Киноровский» трехлетний	$P = 0,009$	$P = 0,973$	$P = 0,018$
Россия «Командирский»	$P = 0,01$	$P = 0,966$	$P = 0,024$
Россия «Олд барель» пятилетний	$P = 0,006$	$P = 0,985$	$P = 0,009$
Россия «Трофейный» четырехлетний	$P = 0,006$	$P = 0,982$	$P = 0,012$
Россия (Дагестан) «Казбег» трехлетний	$P = 0,03$	$P = 0,036$	$P = 0,934$
Россия (Дагестан) «Лезгинка» пятилетний	$P = 0,014$	$P = 0,015$	$P = 0,971$

(трехлетний «Дубовый бочонок») заметно отличается от спектров остальных. Такое отличие может быть обусловлено фальсификацией, в случае реального скрининга оно послужило бы основанием для более тщательной проверки данного образца с использованием хроматографических или масс-спектральных методов.

Заключение

Апробирован подход к характеристике коньяков и бренди на примере их классификации по географическому происхождению, основанный на выделении характерных фрагментов спектров флуоресценции и обработке спектральных данных с помощью машинного обучения. Регистрировали спектры эмиссии при возбуждении на длинах волн 250 и 280 нм и спектры синхронного сканирования при разности длин волн возбуждения и эмиссии 50 нм.

Правильность распознавания образцов тестового набора, не использовавшихся для обучения модели, составила 100 % для всех моделей.

Предлагаемый в данной статье метод может быть использован для сертификации и других контрольных процедур только коньяков и виноградных бренди с защищенным географическим наименованием (указанием места происхождения), а также для экспресс-анализа (скрининга) образцов алкогольной продукции при проверке их подлинности, в процедурах контроля технологических процессов при производстве коньяка и других видов алкогольной продукции. Подход, изложенный в настоящей статье, может быть также использован для классификации других жидких пищевых продуктов (соков, меда и т.п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Теневой рынок алкогольной продукции: исследование Центра развития потребительского рынка Московской школы управления Сколково и Центра социального проектирования «Платформа». https://sk.skolkov.ru/storage/file_storage/b28ed58b-cc05-4c31-8e97-48c0dac647e0/SKOLKOVO_CMDC_Shadow_alcohol_market_Full_Report_Rus.pdf (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
2. Coetzee P., van Jaarsveld F., Vanhaecke F. Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting / Food Chem. 2014. Vol. 164. P. 485 – 492. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.05.027
3. Geana I., Iordache A., Ionete R., et al. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis / Food Chem. 2013. Vol. 138. N 2 – 3. P. 1125 – 1134. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.11.104
4. Savchuk S. A., Palacio C., Gil A., et al. Determination of the chemical composition of alcoholic beverages by gas chromatography-mass spectrometry / J. Food Process. Preserv. 2020. Vol. 44. N 9. e14676. DOI: 10.1111/jfpp.14676
5. Бренди двойной выдержки Torres 10 Double Barrel. <https://www.torresbrandy.com/ru/brandies/torres-10-double-barrel> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
6. Левин А. Д., Садагов А. Ю., Нагаев А. И., Карахотин С. Н. Качественный анализ вин на основе совместного использования их оптических спектров различной физической природы / Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 2. С. 147 – 156.
7. Ranaweera R. K. R., Gilmore A. M., Capone D. L., et al. Authentication of the geographical origin of Australian Cabernet Sauvignon wines using spectrofluorometric and multi-element analyses with multivariate statistical modeling / Food Chem. 2021. Vol. 335. 127592. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127592
8. Basalekou M., Kyraliou M., Killithraka S. Authentication of wine and other alcohol-based beverages — Future global scenario / Future Foods. Global. Trends. Opportunities and Sustainability Challenges. Ch. 38. P. 669 – 695. DOI: 10.1016/B978-0-323-91001-9.00028-1
9. Dufour É., Letort A., Laguet A., et al. Investigation of variety, typicality and vintage of French and German wines using front-face fluorescence spectroscopy / Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 563. N 1 – 2. P. 292 – 299. DOI: 10.1016/j.aca.2005.11.005
10. Silveira A., Barbeira P. A fast and low-cost approach for the discrimination of commercial aged cachazas using synchronous fluorescence spectroscopy and multivariate classification / J. Sci. Food Agric. 2022. Vol. 102. N 11. P. 4918 – 4926. DOI: 10.1002/jsfa.11857

11. **Tóthová J., Sádecká J., Májek P.** Total Luminescence Spectroscopy for Differentiating Between Brandies and Wine Distillates / *Czech J. Food Sci.* 2009. Vol. 27. N 6. P. 425 – 432. DOI: 10.17221/125/2008-CJFS
12. **Tóthová J., Sádecká J., Májek P.** Classification of brandies and wine distillates using front face fluorescence spectroscopy / *Food Chem.* 2009. Vol. 117. N 3. P. 491 – 498. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.04.053
13. **Mustapha I. B., Saeed F.** Bioactive Molecule Prediction Using Extreme Gradient Boosting / *Molecules.* 2016. Vol. 21. N 8. 983. DOI: 10.3390/molecules21080983
14. **Natekin A., Knoll A.** Gradient boosting machines, a tutorial / *Front. Neurobotics.* 2013. Vol. 7. DOI: 10.3389/fnbot.2013.00021
15. **Скурихин И. М.** Химия коньяков и бренди. — М.: ДелиПринт, 2005. — 296 с.
16. ЗАО «Ставропольский винно-коньячный завод». <http://www.stavvinprom.com/index.php/predpriyatiya/item/174> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
17. «Дербентский» винно-коньячный комбинат. <https://derkonyak.ru/terroir> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
18. «Кизлярский» коньячный завод. <https://kizlyar-cognac.ru/%d0%bf%d1%80%d0%be%d0%b8%d0%b7%d0%b2%d0%be%d0%b4%d1%81%d1%82%d0%b2%d0%be/?age-verified=81f16562e7> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
19. Закон Республики Армения «Об алкогольных напитках на основе виноградного сырья», глава 5, ст. 24 – 25. <http://www.parliament.am/legislation.php?sel=show&ID=3348&lang=rus#5> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
20. Российский коньяк четырехлетний «Старая крепость» с защищенным географическим указанием. <https://reestrinform.ru/federalnyi-reestr-alkogolnoi-produktcii/233-koniak-s-zashchishchennym-geograficheskim-ukazaniem/-obj200036395.html> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
21. Российский коньяк четырехлетний «Дербент ****» с защищенным географическим указанием. <https://reestrinform.ru/federalnyi-reestr-alkogolnoi-produktcii/233-koniak-s-zashchishchennym-geograficheskim-ukazaniem/-obj200055716.html> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
22. Российский коньяк пятилетний «Дербент *****» с защищенным географическим указанием. <https://reestrinform.ru/federalnyi-reestr-alkogolnoi-produktcii/233-koniak-s-zashchishchennym-geograficheskim-ukazaniem/-obj200036393.html> (дата обращения 13 февраля 2023 г.).
23. **Осеledтseva И. В.** Научное обоснование и развитие методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков: Дисс. ... докт. техн. наук. — Краснодар, 2017. — 437 с.
6. **Levin A. D., Sadagov A. Yu., Nagaev A. I., Karakhotin S. N.** Qualitative analysis of wines based on the joint use of their optical spectra of different physical nature / *Analit. Kontrol'.* 2018. Vol. 22. N 2. P. 147 – 156 [in Russian].
7. **Ranaweera R. K. R., Gilmore A. M., Capone D. L., et al.** Authentication of the geographical origin of Australian Cabernet Sauvignon wines using spectrofluorometric and multi-element analyses with multivariate statistical modeling / *Food Chem.* 2021. Vol. 335. 127592. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127592
8. **Basalekou M., Kyraliou M., Killithraka S.** Authentication of wine and other alcohol-based beverages — Future global scenario / *Future Foods. Global. Trends, Opportunities and Sustainability Challenges.* Ch. 38. P. 669 – 695. DOI: 10.1016/B978-0-323-91001-9.00028-1
9. **Dufour É., Letort A., Laguet A., et al.** Investigation of variety, typicality and vintage of French and German wines using front-face fluorescence spectroscopy / *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 563. N 1 – 2. P. 292 – 299. DOI: 10.1016/j.aca.2005.11.005
10. **Silveira A., Barbeira P.** A fast and low-cost approach for the discrimination of commercial aged cachaças using synchronous fluorescence spectroscopy and multivariate classification / *J. Sci. Food Agric.* 2022. Vol. 102. N 11. P. 4918 – 4926. DOI: 10.1002/jsfa.11857
11. **Tóthová J., Sádecká J., Májek P.** Total Luminescence Spectroscopy for Differentiating Between Brandies and Wine Distillates / *Czech J. Food Sci.* 2009. Vol. 27. N 6. P. 425 – 432. DOI: 10.17221/125/2008-CJFS
12. **Tóthová J., Sádecká J., Májek P.** Classification of brandies and wine distillates using front face fluorescence spectroscopy / *Food Chem.* 2009. Vol. 117. N 3. P. 491 – 498. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.04.053
13. **Mustapha I. B., Saeed F.** Bioactive Molecule Prediction Using Extreme Gradient Boosting / *Molecules.* 2016. Vol. 21. N 8. 983. DOI: 10.3390/molecules21080983
14. **Natekin A., Knoll A.** Gradient boosting machines, a tutorial / *Front. Neurobotics.* 2013. Vol. 7. DOI: 10.3389/fnbot.2013.00021
15. **Skourikhin I. M.** Chemistry of cognac and brandy. — Moscow, DeliPrint, 2005. — 296 p. [in Russian].
16. CJSC “Stavropol Wine and Cognac Factory”. <http://www.stavvinprom.com/index.php/predpriyatiya/item/174> (accessed February 13, 2023) [in Russian].
17. Derbent wine and cognac plant. <https://derkonyak.ru/terroir> (accessed February 13, 2023) [in Russian].
18. Kizlyar brandy plant. <https://kizlyar-cognac.ru/%d0%bf%d1%80%d0%be%d0%b8%d0%b7%d0%b2%d0%be%d0%b4%d1%81%d1%82%d0%b2%d0%be/?age-verified=81f16562e7> (accessed February 13, 2023) [in Russian].
19. Law of the Republic of Armenia “On Alcoholic Beverages Based on Grape Raw Materials”. Ch. 5. P. 24 – 25. <http://www.parliament.am/legislation.php?sel=show&ID=3348&lang=rus#5> (accessed February 13, 2023) [in Russian].
20. Four-year old Russian cognac “Staraya Krepost” with protected geographical indication. <https://reestrinform.ru/federalnyi-reestr-alkogolnoi-produktcii/233-koniak-s-zashchishchennym-geograficheskim-ukazaniem/-obj200036395.html> (accessed February 13, 2023) [in Russian].
21. Four-year old Russian cognac “Derbent ****” with protected geographical indication. <https://reestrinform.ru/federalnyi-reestr-alkogolnoi-produktcii/233-koniak-s-zashchishchennym-geograficheskim-ukazaniem/-obj200036393.html> (accessed February 13, 2023) [in Russian].
22. Five-year old Russian cognac “Derbent *****” with protected geographical indication. <https://reestrinform.ru/federalnyi-reestr-alkogolnoi-produktcii/233-koniak-s-zashchishchennym-geograficheskim-ukazaniem/-obj200036417.html> (accessed February 13, 2023) [in Russian].
23. **Oseledtseva I. V.** Scientific rationale and development of quality control methodology of cognac distillates and cognacs. Doctoral thesis. — Krasnodar, 2017. — 437 p. [in Russian].

REFERENCES

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-34-39>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ФОРМЫ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ ЗАДАННОГО ОБЪЕМА, ПРИ КОТОРОЙ СИЛА ИХ МАГНИТНОГО СЦЕПЛЕНИЯ МАКСИМАЛЬНА

© Олег Петрович Поляков^{1,2*}, Петр Александрович Поляков¹

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2;

*e-mail: o_polyakov@physics.msu.ru

² Институт проблем управления имени В. А. Трапезникова РАН, Россия, 117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 65.

*Статья поступила 22 января 2023 г. Поступила после доработки 4 мая 2023 г.
Принята к публикации 20 июня 2023 г.*

Пондеромоторная сила сцепления двух постоянных магнитов зависит от их формы. В работе представлены результаты определения оптимальной формы эллипсоидальных магнитов, при которой сила их магнитного сцепления максимальна. Анализировалось взаимодействие двух половинок магнита, представляющего собой эллипсоид вращения, и магнит в виде длинного стержня с эллиптическим поперечным сечением. Получены аналитические формулы для сил сцепления в этих случаях. Для фиксированной массы или объема магнитов решена задача оптимизации силы сцепления и найдена геометрическая форма, при которой сила сцепления будет максимальной. Показано, что в случае магнита в виде эллипсоида вращения максимальная сила сцепления его половинок (в пренебрежении магнитным натяжением на боковые поверхности) достигается при эксцентриситете 0,625958. Величина максимальной силы сцепления превышает силу сцепления половинок однородно намагниченного шарового магнита такого же объема на 1,7 %. При этом площадь сцепления эллипсоидального магнита будет меньше площади сцепления шарового магнита на 28 %. Найдена оптимальная форма стержневого магнита эллиптического сечения с максимальной силой сцепления его половинок при фиксированном объеме магнита. Получена формула для пондеромоторной магнитостатической силы взаимодействия половинок стержневого магнита с эллиптическим сечением и максимальной силой взаимодействия. Численные оценки для спеченного стержневого магнита NdFeB показали, что пондеромоторная сила взаимодействия при радиусе поперечного сечения 5 см может достигать 2 т на 1 м длины. Полученные результаты могут быть использованы при повышении эффективности устройств на постоянных магнитах.

Ключевые слова: постоянные магниты; магнитостатика; пондеромоторные магнитные силы; магнитная левитация.

DETERMINATION OF THE OPTIMAL SHAPE OF PERMANENT MAGNETS OF A GIVEN VOLUME PROVIDING MAXIMUM STRENGTH OF THEIR MAGNETIC COUPLING

© Oleg P. Polyakov^{1,2*} Petr A. Polyakov¹

¹ M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 1, str. 2, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia;

*e-mail: o_polyakov@physics.msu.ru

² V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences, Russian Academy of Sciences, 65, Profsoyuznaya ul., Moscow, 117997, Russia.

Received January 22, 2023. Revised May 4, 2023. Accepted June 20, 2023.

The ponderomotive force of the adhesion of two permanent magnets depends on their shape. We present the results of determining the optimal shape of ellipsoidal magnets providing maximum magnetic adhe-

sion between them. The interaction of two halves of a magnet, which is an ellipsoid of revolution, and a magnet in the form of a long rod with an elliptical cross section, is analyzed. Analytical formulas for the cohesion forces in these cases are obtained. For a fixed mass or volume of magnets, the problem of optimizing the adhesion force is solved and a geometric shape which provide the maximum adhesion force is determined. It is shown that in the case of a magnet in the form of an ellipsoid of revolution, the maximum adhesion force of its halves (ignoring the magnetic tension on the side surfaces) is achieved at an eccentricity of 0.625958. The magnitude of the maximum adhesion force exceeds the adhesion force of the halves of a uniformly magnetized spherical magnet of the same volume by 1.7%. In this case, the adhesion area of the ellipsoidal magnet will be less than the adhesion area of the spherical magnet by 28%. The optimal form of a bar magnet with an elliptical section with the maximum force of adhesion of its halves at a fixed volume of the magnet is determined. A formula is derived for the ponderomotive magnetostatic force of the interaction between the halves of a bar magnet with an elliptical section and the maximum force of interaction. Numerical estimates for a sintered NdFeB bar magnet showed that the ponderomotive force of interaction with a cross-sectional radius of 5 cm can reach 2 tons per 1 m of length. The results obtained can be used to improve the efficiency of devices based on permanent magnets.

Keywords: permanent magnets; magnetostatics; ponderomotive magnetic forces; magnetic levitation.

Введение

Постоянные магниты широко применяют в различных технических устройствах: в магнитных муфтах, в которых происходит сцепление вращающихся валов посредством ponderomotive магнитных сил без непосредственного контакта поверхностей материала [1, 2], в магнитных подвесах, держателях и защелках [3–6], в качестве бестоковых статоров или роторов в экономичных и миниатюрных электродвигателях и генераторах [7–9], в магнитной левитационной системе в поездах на магнитной подушке (maglev) [10–14] и др.

Современные постоянные магниты на основе NdFeB и SmCo имеют высокие значения намагниченности насыщения, остаточной индукции, коэрцитивной силы [15, 16]. Так, соединения Nd₂Fe₁₄B характеризуются рекордными значениями энергетического произведения $(BH)_{\max} = 474 \text{ кДж/м}^3$ [15].

Помимо разработки новых магнитотвердых мультикомпонентных материалов с высокими значениями магнитных параметров [16–19], не менее важна задача нахождения оптимальной конфигурации постоянных магнитов для получения максимальной силы магнитного сцепления. Примером реализации такой задачи может служить так называемая сборка Халбаха [20, 21] и магнитное взаимодействие решеток постоянных магнитов [22, 23].

Цель работы — определение формы эллипсоидальных магнитов заданного объема, при которой сила их сцепления будет максимальной.

Постановка задачи

На рис. 1 представлена конфигурация взаимодействующих половинок постоянного эллипсоидального магнита. Две его одинаковые половинки однородно намагничены вдоль оси Z . Вектор намагниченности — $\mathbf{M}$. Полуоси эллипсоида вдоль главных осей координат X , Y , Z равны со-

ответственно a , b , c (ось X не обозначена). Верхний магнит изображен сплошной линией, нижний — пунктирной.

Для вычисления силы сцепления половинок раздвинем их на малую величину $2h$ вдоль оси Z . Тогда изменение энергии магнитостатического поля магнитов W (в пренебрежении магнитным натяжением на боковые поверхности) будет определяться величиной напряженности магнитного поля H в зазоре между магнитами толщиной $2h$:

$$W = \frac{H^2}{8\pi} S 2h, \quad (1)$$

где S — площадь соприкосновения половинок магнита.

Напряженность магнитного поля H в соответствии с конфигурацией магнитов определяется выражением

$$H = 4\pi M(1 - n^{(z)}), \quad (2)$$

где M — модуль вектора намагниченности; $n^{(z)}$ — размагничивающий коэффициент вдоль оси Z , определяемый выражением [24]

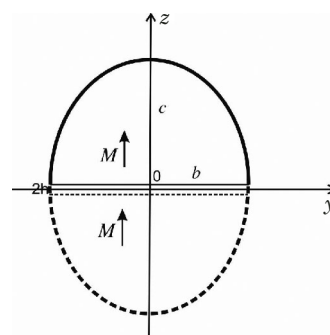


Рис. 1. Конфигурация взаимодействующих половинок эллипсоидального магнита

Fig. 1. Configuration of the interacting halves of an ellipsoidal magnet

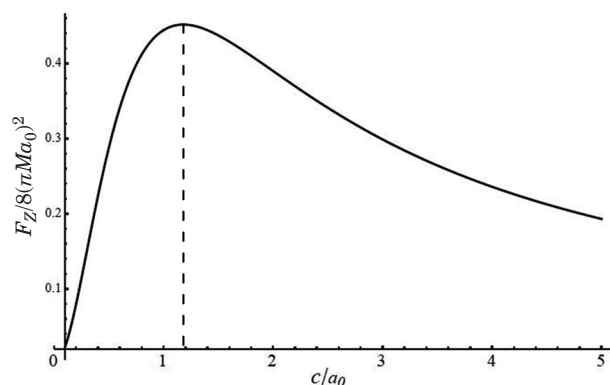


Рис. 2. Зависимость силы сцепления F_Z половинок эллипсоидального магнита от величины полуоси эллипсоида c/a_0 при его фиксированном объеме

Fig. 2. Dependence of the coupling force F_Z of the halves of an ellipsoidal magnet on the magnitude of the semi-axis of the ellipsoid c/a_0 at a fixed ellipsoid volume

$$n^{(z)} = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)\sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}}. \quad (3)$$

Из (1) для пондеромоторной силы сцепления половинок магнитов вдоль оси Z получим

$$F_Z = \frac{W}{2h} = \frac{H^2}{8\pi} S. \quad (4)$$

Отметим, что в частном случае эллипсоида вращения, когда полуоси $a = b$, размагничивающий коэффициент выражается через элементарные функции.

В случае вытянутого эллипсоида вдоль оси Z имеем [24]

$$n^{(z)} = \frac{1-e^2}{e^3} (\operatorname{ar} \operatorname{th} e - e), \quad (5)$$

где

$$e = \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}} \quad (6)$$

эксцентриситет эллипсоида.

Тогда для силы сцепления половинок магнита получим

$$F_Z = \frac{W}{2h} = (4\pi M)^2 \frac{(1-n^{(z)})^2 a^2}{2}. \quad (7)$$

Обсуждение результатов

Определим форму эллипсоида, при которой сила сцепления половинок эллипсоидального

магнита будет максимальной при заданном объеме эллипсоида, т.е.

$$V = \frac{4}{3} \pi a^2 c = \text{const}. \quad (8)$$

Используя условие (8) для эксцентриситета эллипсоида, получим

$$e = \sqrt{1 - \frac{3V}{4\pi c^3}}. \quad (9)$$

С помощью выражений (8) и (9) можно выразить полуось a в (7) через эксцентриситет e и постоянный объем V . Далее, дифференцируя (7) по переменной e , найдем трансцендентное уравнение для эксцентриситета эллипсоида, при котором сила сцепления (7) будет максимальной при заданном объеме:

$$3 \frac{1-e^2}{e} \frac{dn^{(z)}}{de} + 1 - n^{(z)} = 0. \quad (10)$$

Численное решение уравнения (10) дает следующее значение эксцентриситета, при котором сила F_Z будет максимальной: $e = 0,626958$. В этом случае отношение полуосей эллипсоида $a/c = 0,78$, а форма эллипсоида будет приблизительно иметь вид, представленный на рис. 1. При любых других значениях отношений полуосей a/c сила сцепления будет меньше при заданном объеме.

Пусть a_0 радиус шара, объем которого совпадает с объемом эллипсоида V . Тогда эксцентриситет

$$e = \sqrt{1 - \frac{a_0^3}{c^3}}. \quad (11)$$

Учитывая соотношения (5), (6) и (11), получим зависимость силы F_Z от полуоси c и параметра a_0 :

$$F_Z = \frac{W}{2h} = 8(\pi M a_0)^2 (1-n^{(z)})^2 (1-e^2) \frac{c^2}{a_0^2}. \quad (12)$$

На рис. 2 представлен график этой зависимости в относительных величинах. Видно, что сила имеет максимум при $c/a_0 = 1/(1-e^2)^{1/3} = 1,18029$. Относительное значение максимальной силы сцепления составляет

$$\frac{F_Z}{8(\pi M a_0)^2} = (1-n^{(z)})^2 (1-e^2) \frac{c^2}{a_0^2} = 0,451808.$$

Сравним полученное значение максимальной силы сцепления с силой сцепления шарового

магнита того же объема. Согласно (7) относительная сила сцепления шарового магнита

$$\frac{F_{Z\text{шара}}}{8(\pi M a_0)^2} = (1 - n^{(z)})^2 = \left(\frac{2}{3}\right)^2 = 0,444444,$$

так как для шара размагничивающий коэффициент $n^{(z)} = 1/3$. Соответственно, отношение сил

$$F_Z/F_{Z\text{шара}} = 1,016569.$$

Таким образом, максимальная сила сцепления эллипсоидального магнита оптимальной формы только на 1,7 % превышает силу сцепления шарового магнита того же объема. Однако площадь соприкосновения эллипсоидального магнита с ферромагнетиком будет существенно меньше площади сферического магнита:

$$\frac{\pi a^2}{\pi a_0^2} = 0,71785.$$

Заметим, что результаты получены в пренебрежении магнитной силы натяжения на боковую поверхность эллипсоида. Учет этой силы дает поправку к полученным данным около 10 %. В частности, значение эксцентриситета эллипсоида, при котором магнитное сцепление будет максимальным, составит $e = 0,771264$.

Исследуем силу сцепления F_Z в случае сильно вытянутого вдоль оси X эллипсоида (полуось a много больше полуосей b и c). Обозначим длину эллипсоида вдоль большей стороны $L = 2a$. В рассматриваемом приближении магнит — стержень длиной L с эллипсоидальным сечением (см. рис. 1).

В пределе $a \rightarrow \infty$ выражение для размагничивающего коэффициента $n^{(z)}$ упрощается:

$$n^{(z)} = \frac{b}{c + b}. \quad (13)$$

Тогда выражение для магнитной силы сцепления половинок стержневого магнита эллиптического сечения в пренебрежении магнитным натяжением на боковые поверхности примет вид

$$F_Z = \frac{(4\pi M)^2}{8\pi} \left(1 - \frac{b}{c + b}\right)^2 2bL. \quad (14)$$

Пусть объем (масса) стержневого магнита

$$V = \pi b c L = \pi a_0^2 L = \text{const}. \quad (15)$$

Из (14) несложно определить, что сила сцепления для стержневого магнита эллиптической формы будет максимальной при

$$c = 3b = \sqrt{3}a_0 = \sqrt{3}\sqrt{\frac{V}{\pi L}}. \quad (16)$$

В результате максимальная сила сцепления половинок стержневого магнита

$$F_{Z\text{max}} = \frac{(4\pi M)^2}{16\pi} \frac{3\sqrt{3}}{4} a_0 L. \quad (17)$$

Таким образом, сила сцепления в случае магнита в виде эллипсоида вращения заданного объема в основном определяется натяжением магнитного поля Максвелла [25] в области соприкосновения его половинок. Найдено соотношение полуосей эллипсоида, при которых взаимодействие будет максимальным при заданном объеме. Так, для магнита NdFeB с $4\pi M = 1,3 \cdot 10^4$ Э и $a_0 = 5$ см получаем следующую численную оценку для магнитной пондеромоторной силы, приходящейся на единицу длины стержня:

$$F_{Z\text{max}} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ Н/м}.$$

Иными словами, сила сцепления половинок стержневого магнита из NdFeB оптимальной формы с радиусом 5 см и длиной 1 м составляет около 2 т.

Заключение

Оптимальную форму постоянных магнитов с фиксированным объемом, при которой их магнитная сила сцепления максимальна, находили для двух типов эллипсоидальных магнитов. Теоретически рассчитаны геометрические размеры магнитов для случая эллипсоида вращения и стержневого магнита с эллиптическим сечением. Отметим, что полученные результаты для максимальных сил притяжения рассмотренных магнитов, когда обе половинки намагничены в одном направлении, будут справедливы и для сил отталкивания в случае намагничивания половинок магнитов в противоположных направлениях. Это обстоятельство необходимо учитывать при решении задач магнитной левитации. В частности, в случае устройств на магнитной подушке использование магнитных рельсов с оптимальным эллипсоидальным профилем приводит к увеличению магнитной силы в 1,3 раза по сравнению с круговым профилем той же площади сечения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biao Xiang, Zhikai Liu, Hongzhang Feng, Tong Wen. Force analysis and measurement of permanent magnet biased AMB and PMB in hybrid magnetically suspended flywheel / Measurement. 2023. Vol. 206. N 112336. P 1 – 13. DOI: 10.1016/j.measurement.2022.112336
2. Suvorov V. A., Mohammad R. B., Sorokin P. A., et al. Mathematical model and experimental study of a magnet coupling with a stop / SN Applied Sciences. 2022. Vol. 4. Art. 286. DOI: 10.1007/s42452-022-05175-w

3. **Berezney J. P., Valentine M. T.** A compact rotary magnetic tweezers device for dynamic material analysis / *Rev. Sci. Instrum.* 2022. Vol. 93. N 093701. DOI: 10.1063/5.0090199
4. **Yanxing Cheng, Jun Zheng, Huan Huang, Zigang Deng.** A reconstructed three-dimensional HTS bulk electromagnetic model considering Jc spatial inhomogeneity and its implementation in a bulks' combination system / *Supercond. Sci. Technol.* 2021. Vol. 34. N 125017. P 1 – 15. DOI: 10.1088/1361-6668/ac336b
5. **Макаричев Ю. А., Иванников Ю. Н., Ратцев Я. А., Полянский Е. А.** Комбинированный магнитный подвес / *Вестник СГТУ*. 2020. Т. 28. № 4. С. 142 – 154.
6. **Воронков В. С., Малкин С. А.** Экономичный простейший магнитный подвес / *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 135 – 139. DOI: 10.1134/S1063784211110284
7. **Park Y.-S.** Comparative Performance Evaluation of Wound Rotor Synchronous Motor and Interior Permanent Magnet Synchronous Motor with Experimental Verification / *Adv. Electr. Computer Eng.* 2022. Vol. 22. N 2. P. 37 – 44. DOI: 10.4316/AECE.2022.02005
8. **Gandzha S. A., Sogrin A. I., Kiessh I. E.** The Comparative Analysis of Permanent Magnet Electric Machines with Integer and Fractional Number of Slots per Pole and Phase / *Procedia Eng.* 2015. Vol. 129. P. 408 – 414. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.12.137
9. **Naoya Soda, Naoki Hayashi, Masato Enokizono.** Analytical Study on Core Loss Reduction of Segmented Stator Core Motor in Consideration of Rolling Direction of Nonoriented Electrical Steel Sheet / *IEEE Trans. Industry Appl.* 2021. Vol. 57. N 5. P. 4745 – 4753. DOI: 10.1109/TIA.2021.3091947
10. **Feng Y., Zheng J., Deng Z., et al.** Double-layer quasi-Halbach guideway with NdFeB and ferrite materials for HTS Maglev / *J. Alloys Compounds*. 2022. Vol. 929. N 167342. P 1 – 11. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167342
11. **Kumar D., Sisodiya M., Mandal D., Bajpai V.** Maglev micro-EDM: Feasibility and performance on Inconel 625 / *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.* 2023. Vol. 40. P. 155 – 166. DOI: 10.1016/j.cirpj.2022.11.012
12. **Zheng J., Bao Y., Lei W., et al.** Compound effect of adjacent HTS bulks' anisotropy and inhomogeneity on maglev performances in an applied magnetic field / *Mater. Today Comm.* 2023. Vol. 34. N 105122. P 1 – 7. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.105122
13. **Xu Y., Zhao Z., Yin S., et al.** Real-Time Performance Optimization of Electromagnetic Levitation Systems and the Experimental Validation. / *IEEE Trans. Industry Electr.* 2023. Vol. 70. N 3. P. 3035 – 3044. DOI: 10.1109/TIE.2022.3167154
14. **Андреев Е. Н., Арсланова Д. Н., Ахметзянова Е. В. и др.** Комбинированные электромагнитные подвесы с пониженным энергопотреблением для левитационного транспорта / *Журнал технической физики*. 2019. Т. 89. Вып. 7. С. 1123 – 1129. DOI: 10.21883/JTF.2019.07.47811.419-18
15. **Андреева Н. В., Филимонов А. В., Рудской А. И. и др.** Исследование наноструктурированных магнитотвердых материалов системы Nd – Ho – Fe – Co — В методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии / *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. Вып. 9. С. 1798 – 1805. DOI: 10.1134/S1063783416090079
16. **Костишин В. Г., Шакирзянов Р. И., Исаев И. М., Салогуб Д. В.** Исследование радиопоглощающих характеристик полимерных композитов с ферритовыми наполнителями / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 6. С. 31 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-31-45
17. **Костишин В. Г., Вергазов Р. М., Меньшова С. Б. и др.** Влияние легирующих добавок на магнитную и диэлектрическую проницаемости ферритов-шпинелей / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 1. С. 31 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-30-34
18. **Сандомирский С. Г.** Исследование параметров частных петель магнитного гистерезиса сталей. / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. С. 35 – 43. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-35-44
19. **Поляков О. П., Поляков П. А.** Постоянный магнит шаровой формы с неоднородным намагничиванием / *Известия РАН*. 2017. Т. 81. № 8. С. 1101 – 1103. DOI: 10.7868/S0367676517080166
20. **Wu C., Li G., Wang D., Xu J.** An efficient analytical model and experiments of 3D electromagnetic force of permanent magnet electrodynamic suspension system / *J. Appl. Phys.* 2022. Vol. 132. N 175001. P 1 – 10. DOI: 10.1063/5.0123786
21. **Zhou D., Zhu L., Liu J., et al.** Vertical Magnetic Field Distribution Characteristics of Triple-Peak Halbach Array PMG and Its Engineering Application in HTS Maglev Train / *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* 2022. Vol. 32. N 9. P. 3602908. DOI: 10.1109/TASC.2022.3213995
22. **Пятаков М. А., Акимов М. Л., Поляков П. А.** Взаимодействие неоднородного постоянного магнита, состоящего из решетки магнито жестких полосок, с массивной ферромагнитной средой / *Известия РАН. Серия физическая*. 2021. Т. 85. № 11. С. 1568 – 1572. DOI: 10.31857/s0367676521110314
23. **Пятаков М. А., Поляков П. А., Русакова Н. Е.** Изучение взаимодействия ферромагнетиков и расчет меры этого взаимодействия. / *Известия РАН. Серия физическая*. 2020. Т. 84. № 5. С. 719 – 722. DOI: 10.31857/S0367676520050282
24. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука. 1982. — 620 с.
25. **Тамм И. Е.** Основы теории электричества. — М.: Физматлит, 2003. — 616 с.

REFERENCES

1. **Biao Xiang, Zhikai Liu, Hongzhang Feng, Tong Wen.** Force analysis and measurement of permanent magnet biased AMB and PMB in hybrid magnetically suspended flywheel / *Measurement*. 2023. Vol. 206. N 112336. P 1 – 13. DOI: 10.1016/j.measurement.2022.112336
2. **Suvorov V. A., Mohammad R. B., Sorokin P. A., et al.** Mathematical model and experimental study of a magnet coupling with a stop / *SN Applied Sciences*. 2022. Vol. 4. Art. 286. DOI: 10.1007/s42452-022-05175-w
3. **Berezney J. P., Valentine M. T.** A compact rotary magnetic tweezers device for dynamic material analysis / *Rev. Sci. Instrum.* 2022. Vol. 93. N 093701. DOI: 10.1063/5.0090199
4. **Yanxing Cheng, Jun Zheng, Huan Huang, Zigang Deng.** A reconstructed three-dimensional HTS bulk electromagnetic model considering Jc spatial inhomogeneity and its implementation in a bulks' combination system / *Supercond. Sci. Technol.* 2021. Vol. 34. N 125017. P 1 – 15. DOI: 10.1088/1361-6668/ac336b
5. **Makarichev Yu. A., Ivannikov Yu. N., Rattsev Ya. A., Polyansky E. A.** Combined magnetic suspension / *Vestn. SGTU*. 2020. Vol. 28. N 4. P. 142 – 154 [in Russian].
6. **Voronkov V. S., Malkin S. A.** Simple cost-efficient magnetic suspension / *J. Tech. Phys.* 2011. Vol. 56. P. 1675 – 1678. DOI: 10.1134/S1063784211110284
7. **Park Y.-S.** Comparative Performance Evaluation of Wound Rotor Synchronous Motor and Interior Permanent Magnet Synchronous Motor with Experimental Verification / *Adv. Electr. Computer Eng.* 2022. Vol. 22. N 2. P. 37 – 44. DOI: 10.4316/AECE.2022.02005
8. **Gandzha S. A., Sogrin A. I., Kiessh I. E.** The Comparative Analysis of Permanent Magnet Electric Machines with Integer and Fractional Number of Slots per Pole and Phase / *Procedia Eng.* 2015. Vol. 129. P. 408 – 414. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.12.137
9. **Naoya Soda, Naoki Hayashi, Masato Enokizono.** Analytical Study on Core Loss Reduction of Segmented Stator Core Motor in Consideration of Rolling Direction of Nonoriented Electrical Steel Sheet / *IEEE Trans. Industry Appl.* 2021. Vol. 57. N 5. P. 4745 – 4753. DOI: 10.1109/TIA.2021.3091947
10. **Feng Y., Zheng J., Deng Z., et al.** Double-layer quasi-Halbach guideway with NdFeB and ferrite materials for HTS

- Maglev / J. Alloys Compounds. 2022. Vol. 929. N 167342. P 1 – 11. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167342
11. **Kumar D., Sisodiya M., Mandal D., Bajpai V.** Maglev micro-EDM: Feasibility and performance on Inconel 625 / CIRP J. Manufact. Sci. Technol. 2023. Vol. 40. P. 155 – 166. DOI: 10.1016/j.cirpj.2022.11.012
 12. **Zheng J., Bao Y., Lei W., et al.** Compound effect of adjacent HTS bulks' anisotropy and inhomogeneity on maglev performances in an applied magnetic field / Mater. Today Comm. 2023. Vol. 34. N 105122. P 1 – 7. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.105122
 13. **Xu Y., Zhao Z., Yin S., et al.** Real-Time Performance Optimization of Electromagnetic Levitation Systems and the Experimental Validation. / IEEE Trans. Industry Electr. 2023. Vol. 70. N 3. P. 3035 – 3044. DOI: 10.1109/TIE.2022.3167154
 14. **Andreev E. N., Arslanova D. N., Akhmetzyanova E. V., et al.** Combined Electromagnetic Suspensions with Reduced Energy Consumption for Levitation Vehicles / J. Tech. Phys. 2019. Vol. 64. P. 1060 – 1065. DOI: 10.1134/S1063784219070041
 15. **Andreeva N. V., Filimonov A. V., Rudskoy A. I., et al.** A study of nanostructure magnetosolid Nd – Ho – Fe – Co – B materials via atomic force microscopy and magnetic force microscopy / Phys. Solid State. 2016. Vol. 58. P. 1862 – 1869. DOI: 10.1134/S1063783416090079
 16. **Kostishin V. G., Shakirzyanov R. I., Isaev I. M., Salogub D. V.** Study of radar absorbing characteristics of polymer composites with ferrite fillers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 6. P. 31 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-31-45
 17. **Kostishin V. G., Vergazov R. M., Menshova S. B., et al.** The effect of alloying additives on the magnetic permeability and permittivity of ferrite spinel / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 1. P. 30 – 34 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-30-34
 18. **Sandomirsky S. G.** Physical methods of research and monitoring / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1(I). P. 35 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-35-44
 19. **Polyakov O. P., Polyakov P. A.** A permanent spherical magnet with inhomogeneous magnetization / Izv. RAN. 2017. Vol. 81. P. 993 – 995 [in Russian]. DOI: 10.3103/S1062873817080238
 20. **Wu C., Li G., Wang D., Xu J.** An efficient analytical model and experiments of 3D electromagnetic force of permanent magnet electrodynamic suspension system / J. Appl. Phys. 2022. Vol. 132. N 175001. P. 1 – 10. DOI: 10.1063/5.0123786
 21. **Zhou D., Zhu L., Liu J., et al.** Vertical Magnetic Field Distribution Characteristics of Triple-Peak Halbach Array PMG and Its Engineering Application in HTS Maglev Train / IEEE Trans. Appl. Superconduct. 2022. Vol. 32. N 9. P. 3602908. DOI: 10.1109/TASC.2022.3213995
 22. **Pyatakov M. A., Akimov M. L., Polyakov P. A.** Interaction between an Inhomogeneous Permanent Magnet Consisting of a Lattice of Hard Magnetic Strips and a Massive Ferromagnetic Medium / Izv. RAN. 2021. Vol. 85. P. 1230 – 1234 [in Russian]. DOI: 10.3103/S1062873821110319
 23. **Pyatakov M. A., Polyakov P. A., Rusakova N. E.** Study on Interaction between Ferromagnetics and Calculating the Degree of Interaction / Izv. RAN. 2020. Vol. 84. P. 593 – 595 [in Russian]. DOI: 10.3103/S106287382005024X
 24. **Landau L. D., Lifshits E. M.** Theoretical physics. — Moscow: Nauka, 1982. — 620 p. [in Russian].
 25. **Tamm I. E.** Fundamentals of the Theory of Electricity. — Moscow: Mir, 1979. — 684 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-40-46>

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ДВИЖЕНИЯ ПОТОКА СРЕДЫ ПО ГАЗОПРОВОДУ В ПРОЦЕССЕ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

© **Руслан Кизитович Вагапов***, **Константин Анатольевич Ибатуллин**,
Владимир Вадимович Ярковой

Газпром ВНИИГАЗ, Россия, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, п. Развилка, ул. Газовиков, зд. 15, стр. 1;

*e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

*Статья поступила 12 января 2023 г. Поступила после доработки 8 февраля 2023 г.
Принята к публикации 15 мая 2023 г.*

Повышенные концентрации коррозионно-агрессивного диоксида углерода или сероводорода в добываемых и транспортируемых по трубопроводам газе и газовом конденсате приводят к серьезным коррозионным разрушениям на внутренних поверхностях стальных инфраструктурных объектов. В работе представлены результаты исследования коррозионного влияния потока среды по нижней составляющей газопровода, который может носить динамический, прерывистый или статический характер. В процессе испытаний оценивали влияние как динамических условий потока среды на U-образной ячейке, так и статических условий постоянного воздействия водной фазы на стенку трубопровода при пузырьковом тесте (bubble test). Моделирование условий переменного смачивания внутри газопровода показало, что такие условия типичны и имеют место в условиях добычи и транспортировки неподготовленного газа до мест его переработки и очистки. При испытаниях имитировали опасные эксплуатационные факторы, возникающие внутри газопровода: состав водной среды, температуру, содержание коррозионно-агрессивных газов. В ходе определения стойкости сталей к локальным формам коррозии (питтингам, коррозионным язвам) установлено, что скорость развития локальной и общей коррозии стали в агрессивных углекислотных и сероводородных условиях может достигать 2 – 3 мм/год. Кроме того, показано, что применение ингибиторов коррозии для защиты оборудования и трубопроводов газовых объектов может эффективно предотвращать процессы внутренней коррозии. Полученные результаты могут быть использованы при оценке коррозионной агрессивности эксплуатационных сред и подборе для опытно-промышленных испытаний на газовых месторождениях наиболее проверенных ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: условия испытаний; коррозионные локальные дефекты; скорость коррозии; углекислотная коррозия; сероводородная коррозия; ингибитор коррозии.

SIMULATION OF THE MODES OF MEDIUM FLOW MOVEMENT THROUGH A GAS PIPELINE DURING CORROSION TESTS

© **Ruslan K. Vagapov***, **Konstantin A. Ibatullin**, **Vladimir V. Yarkovoy**

LLC Gazprom VNIIGAZ, 15, str. 1, ul. Gazovikov, Razvilka, Leninsky g.o., Moscow obl., 142717, Russia;

*e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Received January 12, 2023. Revised February 8, 2023. Accepted May 15, 2023.

Elevated concentrations of corrosive carbon dioxide or hydrogen sulfide in gas and gas condensate both produced and transported through pipelines lead to serious corrosion damage to the internal surfaces of steel infrastructure facilities. The paper presents the results of studying the corrosive effect of the medium flow along the lower component of the gas pipeline, which can exhibit a dynamic, intermittent or static character. During testing, the effect of both dynamic conditions of the medium flow on the U-shaped cell and static conditions of the permanent impact of the aqueous phase on the pipeline wall during the bubble test was evaluated. Modeling of variable wetting conditions inside the gas pipeline showed that such conditions are typical and occur upon production and transportation of raw gas to the places of gas processing and purification. We have simulated dangerous operational factors that occur inside the gas pipeline: the composition of the aquatic environment, temperature, and the content of corrosive gases. When determining the resistance of steels to local forms of corrosion (pitting, wide and shallow corrosion pits), we revealed that the rate of developing local and general corrosion of steel in aggressive carbon dioxide and hydrogen sulfide conditions can reach 2 – 3 mm/year. In addition, it has been shown that the use of corrosion inhibitors for protecting the equipment and pipelines of gas facilities can effectively prevent the occur-

rence of internal corrosion processes. The results obtained can be used in assessing the corrosion activity of operating media and selecting the most proven corrosion inhibitors for pilot testing at gas fields.

Keywords: test conditions; local corrosion defects; corrosion rate; carbon dioxide corrosion; hydrogen sulfide corrosion; corrosion inhibitor.

Введение

К основным коррозионно-опасным компонентам в добываемом и транспортируемом углеводородном сырье на нефтегазовых объектах относятся сероводород H_2S и диоксид углерода CO_2 , определяющие, соответственно, сероводородную (СВК) и углекислотную (УКК) коррозии.

Трубопроводная система, как наиболее металлоемкий объект, подвержена интенсивному коррозионному воздействию. Отметим, что присутствие водной фазы в транспортируемой среде активизирует электрохимические УКК и СВК [1, 2]. Кроме того, на внутреннюю коррозию оказывают существенное влияние такие параметры эксплуатационной среды, как температура, минерализация, рН-фактор водной фазы, динамический характер движения потока среды в трубопроводе и др. [3 – 9]. В условиях выделения водной составляющей в отдельную фазу могут проявляться общая, питтинговая, ручейковая и другие формы локальной коррозии [2, 10 – 13].

Для определения коррозионной агрессивности эксплуатационных сред нефтегазовых объектов и подбора средств защиты, например, ингибиторов коррозии, проводят имитационные испытания в модельных условиях с максимально возможным учетом основных параметров УКК и СВК. Поскольку в одном эксперименте не представляется возможным имитировать основные коррозионные параметры, формируется и используется целый комплекс методов испытаний [14, 15].

При моделировании важно, чтобы метод исследования коррозионных процессов соответствовал эксплуатационной системе. Методические основы проведения коррозионных испытаний (для условий внутренней коррозии) были, в основном, разработаны для исследования нефтепромысловых объектов [16 – 18]. В связи с эксплуатацией газовых месторождений, осложненных присутствием H_2S (Астраханское, Оренбургское месторождения [19, 20]) или CO_2 (Бованенковское, Уренгойское (ачимовские отложения) и другие месторождения [21, 22]), за последние годы получили развитие методы испытаний, моделирующие среды при добыче и транспортировке коррозионно-опасного газа и газового конденсата [14].

Одно из основных коррозионных проявлений в газопроводе в верхней части трубы при конденсации влаги было ранее смоделировано и достаточно подробно изучено [23]. Вместе с тем влия-

ние потока жидкости по нижней составляющей газопровода в разные периоды времени и на разных участках может носить динамический, прерывистый или статический характер, для имитации которого необходимо использование нескольких методов испытаний.

Цель работы — исследование коррозионного влияния жидкой фазы при транспортировке потока добываемых флюидов по газопроводу.

Материалы, методика, оборудование

В динамических условиях циркуляции жидкой среды с постоянным барботированием коррозионно-агрессивного газа коррозионные испытания проводили в U-образной ячейке (СТО Газпром 9.3-007-2007), в статических условиях — по так называемому «пузырьковому» тесту (bubble test). Для имитации прерывистого движения потока среды, характеризующегося попеременным смачиванием/несмачиванием внутренней поверхности трубы, был разработан испытательный коррозионный стенд (патент РФ № 2772614, 23.05.2022) (рис. 1).

Заметим, что процедура испытаний рассчитана преимущественно для нефтепромысловых условий [24, 25], однако накопленный опыт испытаний при барботаже через водную среду CO_2 или H_2S позволил разработать оригинальную методику, учитывающую эксплуатационные условия трубопровода (СТО ВНИИГАЗ 31323949-062-2022).

В качестве испытательной среды использовали:

в H_2S -условиях — пластовые воды (общая минерализация $M = 100$ (МВ1), 200 г/дм³ (МВ2)), а также 3 % NaCl (водные среды подкислялись добавлением $0,25$ г/дм³ CH_3COOH);

в CO_2 -условиях — модельные конденсационные ($M = 0,14$ (МВ3), $12,55$ г/дм³ (МВ4)) и пластовые ($M = 1,027$ (МВ5), $11,36$ г/дм³ (МВ6)) воды.

Оценку общей (равномерной) скорости коррозии $K_{общ}$ проводили по потере массы образца, скорости питтинговой (локальной, неравномерной) коррозии — по глубине коррозионного поражения или по величине среднего $K_{лок.ср}$ (путем усреднения полученных значений) либо максимального $K_{лок.макс}$ (по наиболее глубокому дефекту) поражения (ГОСТ 9.908–85).

Для определения локальной коррозии использовали микроскопию. После удаления продуктов коррозии расстояния между плоскостью



Рис. 1. Установки для коррозионных испытаний (испытательные коррозионные ячейки): а — U-образная ячейка; б — ячейка для bubble test; в — испытательный коррозионный стенд

Fig. 1. Corrosion testing units (corrosion testing cells): a — U-shaped cell; b — bubble test cell; c — corrosion test bench

устья и дном локального дефекта (питтинга, коррозионной язвы) измеряли методом двойной фокусировки (ГОСТ 9.908–85). Скорость локальной коррозии рассчитывали по глубинному показателю по формуле

$$K_{\text{лок}} = \delta/t,$$

где δ — глубина локального дефекта; t — время проведения коррозионных испытаний.

Обсуждение результатов

Закономерности движения газожидкостного потока имеют важное значение для обеспечения стабильного и безопасного промышленного транспорта по газопроводу добываемых углеводородов [26]. Изучение режимов транспортировки газа по газопроводу включает рассмотрение особенностей фазового состояния и поведения пластовой смеси, влияния рельефа и протяженности трубопровода, содержания воды и углеводородного конденсата [27 – 29].

Продолжительное смачивание (динамические условия). Выделение воды в отдельную фазу и ее соотношение с углеводородным конденсатом в потоке жидкости будут (при растворении в ней коррозионно-агрессивных газов) инициировать процессы СВК или УКК.

Результаты коррозионных испытаний в U-образной ячейке в H₂S-среде представлены в табл. 1. Видно, что СВК в модели воды MB1

протекает интенсивно уже при 20 °С. В модели MB2 СВК несколько выше при 30 (K_{общ} = 0,935 мм/год), чем при 20 °С (K_{общ} = 0,75 мм/год). Увеличение температуры до 80 °С в 6 раз увеличивает K_{общ} (до 4,345 мм/год) в среде MB1.

Сравнительные испытания в однокомпонентном электролите 3 % NaCl показали, что воздействие СВК при 80 °С такое же агрессивное (K_{общ} = 5,21 мм/год), как и в многокомпонентном растворе MB1.

При УКК в растворе 3 % NaCl образуется хорошо сцепленный с металлической поверхностью стехиометрический сидерит, обладающий высокими защитными свойствами [30]. В отличие от NaCl в модельных растворах, содержащих разные соли, формируются плохо окристаллизованные продукты коррозии (нестехиометрический сидерит) с низким противокоррозионным функционалом. Отсутствие отличий в высокой коррозионной агрессивности, по-видимому, объясняется повышенной реакционной способностью H₂S и высокой скоростью сопряженных электрохимических реакций по его взаимодействию со сталью.

В H₂S-условиях, помимо СВК, наиболее опасно также наводороживание, сопровождающееся сероводородным растрескиванием и потерей прочностных свойств стали [31]. Оценка остаточной пластичности стали (по числу гибов проволоочного образца из стали СВ 08А) до разрушения

Таблица 1. Результаты измерения скорости коррозии стали Ст20 (числитель) и количества гибов проволоки СВ 08А (знаменатель) на U-образной ячейке в H₂S-среде

Table 1. Results of measuring the corrosion rate of St20 steel (numerator) and the number of bends of SV 08A wire (denominator) on a U-shaped cell in H₂S-environment

Концентрация ингибитора коррозии, мг/дм ³	Температура, °С			
	20	80	30	80
	Модель воды MB1		Модель воды MB2	3 % NaCl
Отс.	0,725/5	4,345/7	0,935/5	5,21/7
100	0,036/19	0,375/19	0,11/15	0,203/19
200	—	0,285/19	0,089/17	—

показала, что она уменьшилась до пяти гибов (см. табл. 1). По сравнению с исходными параметрами проволоки (19 гибов) после испытаний при СВК пластичность стали снизилась на 59 – 73 %.

Высокая скорость движения потока среды и наличие углеводородной фазы могут негативно сказываться на образовании ингибиторной пленки и сохранении ее пленкообразующих свойств в течение испытаний [32]. В связи с этим проводили исследования эффективности ингибиторов в этих средах.

При невысоких температурах (20 – 30 °C) значение $K_{\text{общ}}$ опускается ниже 0,1 мм/год в средах MB1 и MB2 при добавлении 100 и 200 мг/дм³ ингибитора соответственно (см. табл. 1). При повышении температуры испытательной среды MB1 до 80 °C в присутствии 100 – 200 мг/дм³ ингибитора коррозии хотя и наблюдается более чем десятикратное понижение $K_{\text{общ}}$, но оно не достигает 0,1 мм/год. Аналогичные результаты по эффективности ингибиторной защиты получили и для 3 % NaCl при 80 °C. Отметим, что ингибиторы защищают не только от СВК, но и от сероводородного растрескивания (снижения пластичности стали либо не происходит, либо оно незначительно).

Продолжительное смачивание (статические условия). Изменения рельефа, наличие тупиковых зон, зазоров и другие условия могут приводить к образованию скоплений водной фазы на пониженных участках или в местах подъема газопровода. Невысокие скорости потока жидкости будут способствовать продолжительному контакту и отсутствию турбулентности внутри трубопровода на этих участках.

При испытаниях в ячейке для bubble test в CO₂-среде получили, что в конденсационных водах MB3 и MB5 значения $K_{\text{общ}}$ выше, чем в пластовых MB4 и MB6, особенно при низкой температуре (20 °C) (табл. 2). Вероятно, это можно объяснить недостатком ионов в водной фазе, что не позволяет в низкоминерализованных средах MB3 и MB5 хорошо окристаллизоваться продук-

там коррозии и получить равномерную, плотную пленку [30]. При повышении температуры до 60 °C $K_{\text{общ}}$ возрастает во всех испытанных средах примерно в 1,5 – 2 раза, достигая 1,8 – 2,0 мм/год.

Заметим, что при повышенных температурах разница в значениях $K_{\text{общ}}$ в конденсационных (MB3, MB5) и пластовых (MB4, MB6) водах снижается, и они становятся практически одинаковыми. Вместе с тем применение ингибитора коррозии дает возможность существенно снизить скорость УКК, сохраняя ее ниже 0,1 мм/год в низкоминерализованной и пластовой водах во всем исследованном диапазоне температур.

Переменное смачивание. Невысокий дебит воды (прежде всего когда она конденсационной природы), неравномерный выход пластовых вод и другие гидрогеологические причины могут привести к переменному смачиванию жидкой средой стальной поверхности газопровода. Кроме того, поступление и динамический характер движения воды будут способствовать как подводу коррозионно-активной воды, содержащей провоцирующие локальную коррозию анионы, так и отводу продуктов коррозии, увеличивая гетерогенность поверхности и стимулируя, таким образом, продолжение коррозионного процесса.

На испытательном коррозионном стенде в условиях УКК значения $K_{\text{общ}}$ составили 0,0276 – 0,214 мм/год (табл. 3). Несмотря на то, что это относительно низкие величины, на поверхности стальных образцов фиксировали активное развитие локальных дефектов язвенного и питтингового характера (рис. 2).

Значения $K_{\text{лок}}$ наиболее высоки (0,511 – 1,69 мм/год) при 60 °C (см. табл. 3). В начальный период из-за отсутствия продуктов коррозии на стали УКК развивается наиболее интенсивно [30]. При снижении температуры испытаний до 40 °C происходит некоторое уменьшение и стабилизация $K_{\text{лок}}$ (0,173 – 0,741 мм/год).

Заметим, что изменение парциального давления $P(\text{CO}_2)$ в диапазоне от 1,1 до 3,6 атм не оказывает заметного влияния на локальную УКК.

Таблица 2. Результаты измерения скорости коррозии в ячейке для bubble test в CO₂-среде

Table 2. Results of measuring the corrosion rate in a bubble test cell in CO₂-environment

Модель воды	Концентрация ингибитора, мг/дм ³	Температура, °C		
		20	40	60
MB3	—	1,141	1,793	1,990
	100	0,059	0,064	0,087
MB4	—	0,907	1,664	1,929
	100	0,083	0,059	0,056
MB5	—	1,11	1,51	1,89
MB6	—	0,89	1,42	1,74



Рис. 2. Стальные образцы с коррозионными дефектами
Fig. 2. Steel samples with corrosion defects

Вращение испытательных ячеек вокруг своей оси позволяет имитировать динамический характер движения потока жидкой фазы и переменное смачивание ею стенки газопровода. В этом случае на начальном этапе (в отсутствии слоя продуктов коррозии) будут усиливаться перенос и подвод коррозионно-агрессивной среды к стальной поверхности, что будет увеличивать скорость коррозионных процессов. В дальнейшем (при образовании коррозионных отложений на стали) периодический контакт с жидкой фазой может способствовать отводу продуктов коррозии [30] (особенно если они рыхлые и неплотные), что

также будет сказываться на росте скорости коррозии.

Закключение

Таким образом, имитация основных коррозионных воздействий среды на внутреннюю поверхность газопровода позволила оценить влияние постоянного движения потока среды (динамические условия в U-образной ячейке) и статические условия скопления и продолжительного контакта стенки газопровода с водной средой (ячейка для bubble test) на стойкость сталей к СВК и УКК. Стендовые испытания дали возможность определить стойкость трубных сталей к ло-

Таблица 3. Результаты измерения скорости коррозии на коррозионном стенде в CO₂-среде
Table 3. Results of measuring the corrosion rate on a corrosion test bench in CO₂-environment

Модель воды	P(CO ₂), атм.	T, °C	Скорость коррозии, мм/год		
			K _{общ}	K _{лок.ср}	K _{лок.макс}
Продолжительность испытаний — 119 ч					
MB3	3,6	60	0,0462	1,56	1,69
	1,1	60	0,0440	1,039	1,262
MB5	2,6	60	0,0366	0,584	1,039
	1,1	60	0,0439	0,511	0,767
MB4	3,6	60	0,2067	0,594	0,594
	1,1	60	0,1316	0,854	1,039
MB6	2,6	60	0,0681	0,986	1,533
	1,1	60	0,0276	0,621	0,986
Продолжительность испытаний — 331 ч					
MB3	3,6	40	0,1365	0,384	0,609
	1,1	40	0,042	0,173	0,265
MB5	2,6	40	0,214	0,595	0,741
	1,1	40	0,1088	0,427	0,561
MB4	3,6	40	0,1205	0,41	0,582
	1,1	40	0,1181	0,465	0,717
MB6	2,6	40	0,1401	0,387	0,688
	1,1	40	0,0715	0,227	0,32

кальной коррозии, представленной преимущественно в виде питтингов и коррозионных язв. Испытания, проведенные в условиях имитации основных коррозионных условий отечественных газовых месторождений, показали, что скорость общей и локальной коррозии может достигать нескольких миллиметров в год. Подобранные ингибиторы коррозии позволяют существенно снизить скорость развития СВК и УКК и тем самым защитить стальные объекты инфраструктуры газовых месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nešić S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines: a review / *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. P. 4308 – 4338. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.06.006
2. Pessu F., Hua Y., Barker R., et al. A Study of the Pitting and Uniform Corrosion Characteristics of X65 Carbon Steel in Different H₂S-CO₂-Containing Environments / *Corrosion*. 2018. Vol. 74. P. 886 – 902. DOI: 10.5006/2537
3. Elgaddafi R., Ahmed R., Shah S. Corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brine at elevated temperatures / *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021. Vol. 196. Art. 107638. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107638
4. Zhu S., Zhou G., Miao J., et al. Mechanical properties of CO₂ corrosion scale formed at different temperatures and their relationship to corrosion rate / *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2012. Vol. 47. N 3. P. 453 – 461. DOI: 10.1179/1743278211Y00000000023
5. Вагапов Р. К., Прокопенко А. Ю., Томский И. С. Оценка зависимости скорости коррозии стали на объектах инфраструктуры углеводородных месторождений от минерализации и температуры / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 6. С. 41 – 44. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-41-44
6. Байдин И. И., Коваленко А. В., Гумерова Н. В. и др. Анализ динамики внедрения пластовой воды в газовую залежь в условиях сокращения добычи газа / *Известия вузов. Нефть и газ*. 2018. № 6. С. 41 – 44. DOI: 10.31660/0445-0108-2018-6-41-44
7. Zhang D., Yang L., Tan Z., et al. Corrosion behavior of X65 steel at different depths of pitting defects under local flow conditions / *Experimental Thermal and Fluid*. 2020. Vol. 124. Art. 110333. DOI: 10.1016/j.exptthermfluidsci.2020.110333
8. Вагапов Р. К., Томский И. С. Зависимость скорости коррозионных процессов от скорости потока среды с содержанием диоксида углерода / *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2021. № 6. С. 37 – 40.
9. Li J., Wang D., Xie F. Failure analysis of CO₂ corrosion of natural gas pipeline under flowing conditions / *Engineering Failure Analysis*. 2022. Vol. 137. Art. 106265. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2022.106265
10. Болобов В. И., Попов Г. Г., Кривокрысенко Е. А. и др. Сравнительная стойкость сталей промысловых нефтепроводов к ручейковой коррозии / *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*. 2020. Т. 123. № 1. С. 128 – 139. DOI: 10.17122/ntj-oil-2020-1-128-139
11. Савельев В. В., Иванов А. Н. Канавочная ручейковая коррозия подводных трубопроводов системы поддержания пластового давления на месторождении Белый Тигр / *Нефтяное хозяйство*. 2017. № 9. С. 120 – 123. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-9-120-122
12. Alalm A. H. Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines: An overview / *Engineering Failure Analysis*. 2020. Vol. 116. Art. 104735. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2020.104735
13. Tan Z., Yang L., Zhang D., et al. Development mechanism of internal local corrosion of X80 pipeline steel / *Journal of Materials Science & Technology*. 2020. Vol. 49. P. 186 – 201. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.10.023
14. Вагапов Р. К., Фомина А. С., Ярковой В. В. Развитие методического обеспечения проведения коррозионных испытаний для условий газовых объектов / *Технология металлов*. 2022. № 11. С. 39 – 47. DOI: 10.31044/1684-2499-2021-0-11-39-47
15. Liao K., Qin M., Yang N., et al. Corrosion main control factors and corrosion degree prediction charts in H₂S and CO₂ coexisting associated gas pipelines / *Materials Chemistry and Physics*. 2022. Vol. 292. Art. 126838. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126838
16. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (теория и практика). — М.: Металлургия, 1966. — 347 с.
17. Гладченкова Ю. С. Анализ методов коррозионных испытаний сталей. Методы определения показателей коррозионной стойкости сталей для нефтепромысловых трубопроводов / *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2020. № 3. С. 83 – 93.
18. Андреев Н. Н., Сивоконь И. С. Методология лабораторного тестирования ингибиторов углекислотной коррозии для нефтепромысловых трубопроводов / *Практика противокоррозионной защиты*. 2014. Т. 74. № 4. С. 36 – 43.
19. Филиппов А. Г., Токман А. К., Потапов А. Г. и др. Эксплуатация скважин Астраханского газоконденсатного месторождения. — М.: Газпромэкспо, 2010. — 171 с.
20. Мокшаев А. Н., Сорокин Н. И., Барышев С. Н. Обеспечение надежности и эффективности эксплуатации оборудования опасных производственных объектов Оренбургского НГКМ при сверхпроектном сроке службы / *Газовая промышленность*. 2018. Т. 765. № 3. С. 39 – 41.
21. Слугин П. П. Повышение эффективности эксплуатации объектов добычи газа и газового конденсата на Бованенковском нефтегазоконденсатном месторождении. — Новосибирск: СО РАН, 2017. — 53 с.
22. Корякин А. Ю., Кобычев В. Ф., Колинченко И. В. и др. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи Ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования / *Газовая промышленность*. 2017. Т. 761. № 12. С. 84 – 89.
23. Vagapov R. K., Kantyukov R. R., Zapevalov D. N. Investigation of the corrosiveness of moisture condensation conditions at gas production facilities in the presence of CO₂ / *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2021. Vol. 10. N 3. P. 994 – 1010. DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-3-11
24. Киченко С. Б., Киченко А. Б. Исследование защитного действия ингибиторов коррозии с помощью пузырькового метода / *Практика противокоррозионной защиты*. 2008. Т. 49. № 3. С. 20 – 28.
25. Сивоконь И. С., Ануфриев Н. Г., Андреев Н. Н. Лабораторная оценка эффективности ингибиторов коррозии нефтепромысловых трубопроводов Западно-Сибирского региона. Ч. 3. «Пузырьковый» тест / *Коррозия: материалы, защита*. 2012. № 8. С. 4 – 11.
26. Одишария Г. Э., Точигин А. А. Прикладная гидродинамика газожидкостных смесей. — М.: ВНИИГАЗ, ИГЭУ, 1998. — 400 с.
27. Федулов Д. М., Кубанов А. Н., Прокопов А. В. и др. Особенности фазового поведения поведения пластовой смеси в системе «установка подготовки газа — подводный трубопровод» / *НТС Вести газовой науки*. 2013. Т. 14. № 3. С. 184 – 191.
28. Кононов А. В., Маришкин В. А., Ротов А. А. и др. Моделирование режимов эксплуатации протяженного рельефного трубопровода многофазного флюида на начальной стадии освоения газоконденсатного месторождения / *Газовая промышленность*. 2022. Т. 833. Спец. выпуск № S2. С. 90 – 95.
29. Бузников Н. А., Сулейманов В. А. Влияние водной фазы на режимы транспортировки газа с малым содержанием конденсата по протяженным морским трубопроводам / *НТС Вести газовой науки*. 2019. Т. 39. № 2. С. 91 – 96.
30. Вагапов Р. К., Михалкина О. Г. Исследование продуктов углекислотной коррозии методом рентгеновской дифракции / *Завод. лаб. Диагност. мат.* 2022. Т. 88. № 9. С. 35 – 41. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-35-41

31. Вагапов Р. К. Исследование наводороживания и коррозии стального оборудования и трубопроводов на объектах добычи H_2S -содержащего углеводородного сырья / Вопросы материаловедения. 2021. Т. 106. № 2. С. 170 – 181. DOI: 10.22349/1994-6716-2021-106-2-170-181
32. Askari M., Aliofkhaezrai M., Ghaffari S., et al. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines: A technical review / Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2018. Vol. 58. P. 92 – 114. DOI: 10.1016/j.jngse.2018.07.025

REFERENCES

1. Nešić S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines: a review / Corrosion Science. 2007. Vol. 49. P. 4308 – 4338. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.06.006
2. Pessu F., Hua Y., Barker R., et al. A Study of the Pitting and Uniform Corrosion Characteristics of X65 Carbon Steel in Different H_2S - CO_2 -Containing Environments / Corrosion. 2018. Vol. 74. P. 886 – 902. DOI: 10.5006/2537
3. Elgaddafi R., Ahmed R., Shah S. Corrosion of carbon steel in CO_2 saturated brine at elevated temperatures / Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. Vol. 196. Art. 107638. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107638
4. Zhu S., Zhou G., Miao J., et al. Mechanical properties of CO_2 corrosion scale formed at different temperatures and their relationship to corrosion rate / Corrosion Engineering, Science and Technology. 2012. Vol. 47. N 3. P. 453 – 461. DOI: 10.1179/1743278211Y.00000000023
5. Vagapov R. K., Prokopenko A. Yu., Tomsy I. S. Assessment of the steel corrosion rate at the infrastructure facilities of hydrocarbon deposits as a function of the mineralization and temperature / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 6. P. 41 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-41-44
6. Baydin I. I., Kovalenko A. V., Gumerova N. V., et al. Analysis of the dynamics of reservoir water introduction in the gas reservoir on the decline of gas production / Izv. Vuzov. Neft' Gaz. 2018. N 6. P. 41 – 44 [in Russian]. DOI: 10.31660/0445-0108-2018-6-41-44
7. Zhang D., Yang L., Tan Z., et al. Corrosion behavior of X65 steel at different depths of pitting defects under local flow conditions / Experimental Thermal and Fluid. 2020. Vol. 124. Art. 110333. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2020.110333
8. Vagapov R. K., Tomskiy I. S. Dependence of corrosion process rate on carbon dioxide medium containing flow rate / Chemical and Petroleum Engineering. 2021. Vol. 57. N 5 – 6. P. 507 – 512. DOI: 10.1007/s10556-021-00966-1
9. Li J., Wang D., Xie F. Failure analysis of CO_2 corrosion of natural gas pipeline under flowing conditions / Engineering Failure Analysis. 2022. Vol. 137. Art. 106265. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2022.106265
10. Bolobov V. I., Popov G. G., Krivokrysenko E. A., et al. Comparative resistance of oil interfield pipeline steels to rill corrosion / Probl. Sb. Podg. Transp. Nefti Nefteprod. 2020. Vol. 123. N 1. P. 128 – 139 [in Russian]. DOI: 10.17122/ntj-oil-2020-1-128-139
11. Savelev V. V., Ivanov A. N. The crevice (grooving) corrosion of submarine pipelines for reservoir pressure maintenance system on the White Tiger oilfield / Neft. Khoz. 2017. N 9. P. 120 – 123 [in Russian]. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-9-120-122
12. Alamar A. H. Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines: An overview / Engineering Failure Analysis. 2020. Vol. 116. Art. 104735. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2020.104735
13. Tan Z., Yang L., Zhang D., et al. Development mechanism of internal local corrosion of X80 pipeline steel / Journal of Materials Science & Technology. 2020. Vol. 49. P. 186 – 201. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.10.023
14. Vagapov R. K., Fomina A. S., Yarkovoy V. V. Development of methodological support for conducting of corrosion tests for conditions of gas facilities / Tekhnol. Met. 2022. N 11. P. 39 – 47 [in Russian]. DOI: 10.31044/1684-2499-2021-0-11-39-47
15. Liao K., Qin M., Yang N., et al. Corrosion main control factors and corrosion degree prediction charts in H_2S and CO_2 co-existing associated gas pipelines / Materials Chemistry and Physics. 2022. Vol. 292. Art. 126838. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126838
16. Rosenfeld I. L., Zhigalova K. A. Accelerated Methods of Corrosion Testing of Metals (Theory and Practice). — Moscow: Metallurgiya, 1966. — 347 p. [in Russian].
17. Gladchenkova Yu. S. Analysis of methods for corrosion testing of steels. Methods for determining the corrosion resistance of steels for oilfield pipelines / Probl. Cher. Met. Materialoved. 2020. N 3. P. 83 – 93 [in Russian].
18. Andreev N. N., Sivokon I. S. Methodology of laboratory assessment of efficiency of carbon dioxide corrosion inhibitors in oilfield pipelines / Prakt. Protivokorr. Zashch. 2014. Vol. 74. N 4. P. 36 – 43 [in Russian].
19. Filippov A. G., Tokman A. K., Potapov A. G., et al. Operation of Wells of the Astrakhan Gas Condensate Field. — Moscow: Gazpromékspo, 2010. — 171 p. [in Russian].
20. Mokshaev A. N., Sorokin N. I., Baryshev S. N. Assurance of reliability and operational efficiency of equipment in hazardous production facilities of the Orenburg oil and gas condensate field in excess of design life / Gaz. Prom. 2018. Vol. 765. N 3. P. 39 – 41 [in Russian].
21. Slugin P. P. Enhancement of the efficiency of exploitation of the objects of gas and gas condensate production at the Bovankovskoye oil and gas condensate deposit. — Novosibirsk: SO RAN, 2017. — 53 p. [in Russian].
22. Koryakin A. Yu., Kobychyev V. F., Kolinchenko I. V., et al. Conditions of the carbon dioxide corrosion on the production facilities of Achimovskie deposits, methods of monitoring and forecasting / Gaz. Prom. 2017. Vol. 761. N 12. P. 84 – 89 [in Russian].
23. Vagapov R. K., Kantyukov R. R., Zapevalov D. N. Investigation of the corrosiveness of moisture condensation conditions at gas production facilities in the presence of CO_2 / International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. Vol. 10. N 3. P. 994 – 1010. DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-3-11
24. Kichenko S. B., Kichenko A. B. Research of the protective action of the corrosion inhibitors with the use of the bubble test / Prakt. Protivokorr. Zashch. 2008. Vol. 49. N 3. P. 20 – 28 [in Russian].
25. Sivokon I. S., Anufriev N. G., Andreev N. N. Laboratory assessment of the efficiency of corrosion inhibitors at oilfield pipelines of the West Siberia region. P. III. Bubble test / Korr. Mater. Zashch. 2012. N 8. P. 4 – 11 [in Russian].
26. Odisharia G. E., Tochigin A. A. Applied hydrodynamics of gas-liquid mixtures. — Moscow: VNIIGAZ, IGEU, 1998. — 400 p. [in Russian].
27. Fedulov D. M., Kubanov A. N., Prokopov A. V., et al. Peculiarities of phase behavior of formation fluid in system “gas treatment unit — underground pipeline” / Vesti Gaz. Nauki. 2013. Vol. 14. N 3. P. 184 – 191 [in Russian].
28. Kononov A. V., Marishkin V. A., Rotov A. A., et al. Simulation of the operation modes for the extended hilly terrain multiphase fluid pipeline at the initial stage of the gas condensate field development / Gaz. Prom. 2022. Vol. 833. N S2. P. 90 – 95 [in Russian].
29. Buznikov N. A., Suleymanov V. A. Influence of water phase on modes of the transport of gas with low condensate content in lengthy subsea pipelines / Vesti Gaz. Nauki. 2019. Vol. 39. N 2. P. 91 – 96 [in Russian].
30. Vagapov R. K., Mikhalkina O. G. Study of carbon dioxide corrosion products by the X-ray diffraction method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 9. P. 35 – 41 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-35-41
31. Vagapov R. K. Study of Hydrogenation and Corrosion of Steel Equipment and Pipelines at the Production Facilities of H_2S -Containing Hydrocarbon Raw Materials / Inorg. Mater. Appl. Res. 2022. Vol. 13. N 6. P. 1658 – 1665. DOI: 10.1134/S2075113322060302
32. Askari M., Aliofkhaezrai M., Ghaffari S., et al. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines: A technical review / Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2018. Vol. 58. P. 92 – 114. DOI: 10.1016/j.jngse.2018.07.025

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-47-51>

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕРМОВАКУУМНОЙ ПРОПИТКИ И НАБУХАНИЯ МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© Николай Григорьевич Филиппенко

Иркутский государственный университет путей сообщения «ИрГУПС», Россия, 664075, г. Иркутск, ул. Чернышевского, д. 15; e-mail: ifpi@mail.ru

*Статья поступила 7 декабря 2022 г. Поступила после доработки 6 января 2023 г.
Принята к публикации 19 апреля 2023 г.*

К полимерным материалам, используемым в подвижном составе, в настоящее время предъявляются повышенные требования по стойкости. В работе представлен метод ускоренного проведения и автоматизации экспресс-анализа пропитки полимерных материалов, эксплуатирующихся в различных агрессивных средах, для определения их ресурса работоспособности как уплотнительных изделий. Приведены результаты исследования изменений физико-механических свойств образцов на примере эластомерных материалов, применяемых в качестве разделительных и уплотнительных материалов, выполненных из маслобензостойкой резины МБС-С. В качестве рабочих сред использованы углеводороды на основе минеральных нефтепродуктов с различными коэффициентами вязкости. Установлено, что время пропитки полимера МБС-С, затраченное на испытания по стандартной методике, превышает более чем в 10 раз нормативные сроки проведения ремонтных и регламентных работ. Испытания с использованием разработанной установки экспресс-наполнения показали снижение времени пропитки до приемлемого на производстве уровня. Приведенные математические зависимости процесса наполнения маслобензостойкой резины стандартной рабочей жидкостью и автоматизация контроля наполнения дают возможность прогнозировать изменение стойкости полимерных материалов. Полученные результаты могут быть использованы при наработке базы данных динамики набухания различных материалов, что позволит получать прогнозные ресурсы работы полимеров в агрессивной среде различной этиологии.

Ключевые слова: полимеры; эластомеры; резины; впитывание; набухание; автоматизация; термовакuum.

AUTOMATED CONTROL OF THERMAL VACUUM IMPREGNATION AND SWELLING OF OIL- AND GASOLINE-RESISTANT ELASTOMERS

© Nikolay G. Filippenko

Irkutsk State Transport University (IrGUPS), 15, ul. Chernyshevskogo, Irkutsk, 664075, Russia; e-mail: ifpi@mail.ru

Received December 7, 2022. Revised January 6, 2023. Accepted April 19, 2023.

Polymeric materials used in the rolling stock are currently subject to increased requirements for durability. We present a method for accelerated and automated rapid analysis of the impregnation of polymeric materials used in various aggressive environments to determine their service life as sealing products. The results of studying changes in the physical and mechanical properties of samples are given on the example of elastomeric materials used as separating and sealing materials made of oil- and petrol resistant rubber MBS-S. Hydrocarbons based on mineral oil products with different viscosity coefficients were used as working media. It is shown that the time of impregnation of the MBS-S polymer, spent on testing according to the standard method, exceeds more than 10 times the standard terms rated for repair and maintenance. Tests using the developed express filling unit showed a reduction of the impregnation time to a level acceptable in production. The derived mathematical dependences for the process of filling MBS-S oil and petrol resistant rubber with a standard working fluid and automation of filling control make it possible to predict changes in the resistance of polymeric materials. The results obtained can be used in developing database of the swelling dynamics for various materials and predicting the service life of polymers in an aggressive environment of various etiology.

Keywords: polymer; drain valve; drain device; industrial rubber products; swelling; gasoline; hydraulic fluid; automation; thermal vacuum.

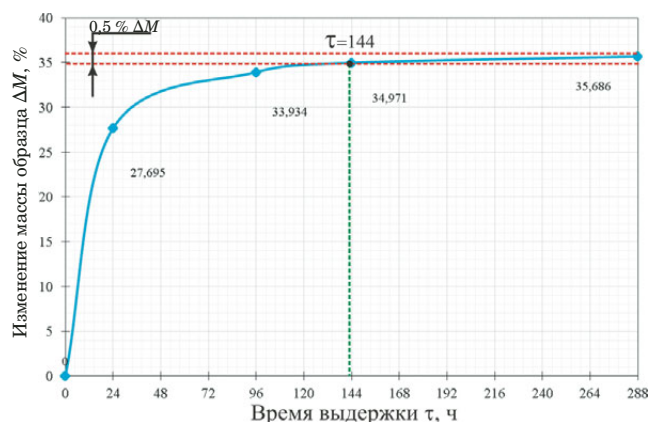


Рис. 1. Зависимость изменения массы полимерного материала от времени выдержки в СРЖ

Fig. 1. Dependence of the change in the mass of a polymer material on the exposure time in SRF

Введение

При традиционном использовании изделий из металлов и сплавов существует значительное количество методов и средств, обеспечивающих их уверенный и оперативный контроль [1 – 3]. Полимерные материалы в качестве конструктивных элементов применяют всего несколько десятилетий [4 – 6]. Методы контроля изделий из них в связи с незначительной активностью материалов к различным агрессивным жидкостям и средам (несомненно, положительная характеристика) предусматривают периодические измерения физико-механических свойств, причем время испытаний зависит от материалов и варьируется в широких пределах. Это зачастую не позволяет качественно организовать контроль целого ряда работ, связанных с регламентными, планово-предупредительными и другими ремонтами подвижного железнодорожного состава.

Цель работы — разработка метода проведения и автоматизации экспресс-анализа пропитки полимерных материалов, эксплуатирующихся в различных агрессивных средах, для определения их ресурса работоспособности как уплотнительных изделий.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали полимерный эластомер марки МБС-С. Заметим, что данный материал используют в уплотнительных кольцах клапана сливного прибора цистерн. Причем потеря стойкости изделий обратно пропорциональна проценту пропитки [4, 5].

В качестве рабочей среды использовали стандартную рабочую жидкость (СРЖ): смесь бензина марки АИ-95 и гидравлической жидкости марки МГ-15-Б в определенном и постоянном соотношении.

Экспериментальные заполнения проводили при температурах 20 – 50 °С, соответствующих наиболее часто встречающимся условиям эксплуатации подвижного состава. Исследования показали, что сколь-нибудь значительного влияния на пропитку полимеров температурные условия (в данном диапазоне) не оказывают. Поэтому в дальнейшем за температуру наполнения принимали нормальную температуру $t = 20$ °С.

Изменение атмосферного давления в реальных условиях транспортировки также практически не влияет на пропитку эластомерных материалов, поскольку перепады давления даже на горно-перевальных участках железных дорог пренебрежимо малы. Поэтому при проведении испытаний использовали значение нормального давления.

Образцы эластомера перед испытаниями акклиматизировались, осматривались на предмет сплошности и наличия наружных повреждений. Взвешивание образцов проводили на аналитических весах с точностью измерения 0,0001 г. Выборку из пяти образцов помещали в емкость с СРЖ [7, 8].

Показателем наполнения служила динамика изменения массы образцов. Среднеарифметическое суммарной массы $\bar{M}$ определяли по формуле

$$\bar{M} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N M_i, \quad (1)$$

где M_i — значение массы (меняется от 1 до N); N — количество образцов.

Показатели динамики изменения массы образцов рассчитывали по формуле

$$\Delta M = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где M_1 , M_2 — массы предварительно взвешенного и взвешенного в определенный момент времени выдержки образца.

Динамика изменения массы полимерного материала при взаимодействии с СРЖ показана на рис. 1.

Видно, что при контакте материала со смесью СРЖ наибольшее поглощение происходит в течение первых 24 ч. При этом масса образца возрастает примерно на 27,7 %. Следующие 24 ч наполнения характеризуются стабильным динамическим снижением скорости заполнения, позволяющим повысить наполняемость до 32 %. Дальнейший период впитывания жидкости отмечается линейной характеристикой наполняемости вплоть до его полного окончания ($\tau = 144$ ч). Прирост массы образца на данный период времени составил 35 % от первоначальной.

Полное заполнение образца СРЖ определяли показателем увеличения динамики наполнения

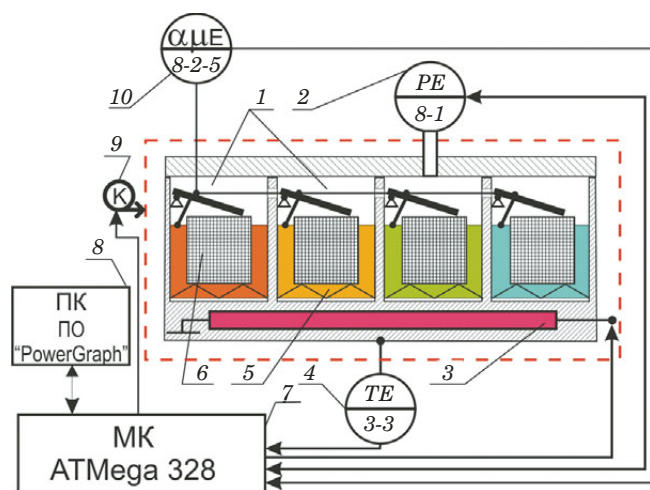


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — вакуумная камера; 2 — манометр; 3 — нагревательный элемент; 4 — датчик температуры; 5 — рабочие жидкости; 6 — образец; 7 — микроконтроллер; 8 — персональный компьютер (ПК); 9 — вакуумный компрессор; 10 — датчики угла наклона (гироскопы)

Fig. 2. Scheme of the experimental setup: 1 — vacuum chamber; 2 — pressure gauge; 3 — heating element; 4 — temperature sensor; 5 — working fluids; 6 — sample; 7 — microcontroller; 8 — personal computer; 9 — vacuum compressor; 10 — tilt angle sensors (gyros)

на 0,5 % массы образца в течение 144 ч эксперимента.

Аппроксимация полученной зависимости

$$y = 3,5838 \ln x + 16,589 \quad (R_1^2 = 0,9969) \quad (3)$$

позволяет спрогнозировать процесс наполнения СРЖ эластомерного материала МБС-С, проводимый в условиях, соответствующих требованиям ГОСТов [7 – 9].

Отметим, что данный метод контроля наполнения агрессивными жидкостями изделий, выполненных из полимерных эластичных материалов, с целью определения их эксплуатационных возможностей малоприменим в условиях промышленных лабораторий [10 – 14].

На рис. 2 представлена схема модернизированной экспериментально-исследовательской установки на базе промышленного оборудования AZ pre-ink N2 для термовакуумного наполнения [4, 8].

Наряду с выбранными ранее параметрами контроля (температура TE , давление PE) использовали дополнительные контролируемые параметры: уровень жидкости α и изменение высоты образца μ в процессе набухания. Заметим, что контроль новых параметров можно осуществлять с помощью электронных датчиков (гироскопов) по углу наклона контактных пластин.

При автоматизированном методе экспресс-наполнения образцы погружаются в ванны термовакуумной камеры 1 (см. рис. 2), заполненные

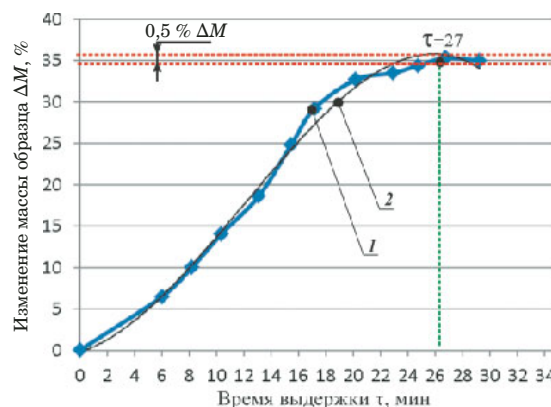


Рис. 3. Зависимость изменения массы полимерного материала от времени выдержки в СРЖ в термовакуумной камере: 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимирующая кривая

Fig. 3. Dependence of the change in the mass of a polymer material ΔM on the exposure time in the SRF in a thermal vacuum chamber: 1 — experimental values; 2 — approximating curve

агрессивными жидкостями 5. Давление в камере установки контролируется с помощью датчика 2, установленного в крышке. Установка температуры и ее контроль осуществляются через микроконтроллер 4 с выводом информации в виде графического интерфейса на экран ПК. Для управления электронными устройствами и передачи данных на ПК использовался микроконтроллер ATmega, в который предварительно была загружена доработанная программа [7, 8, 15, 16].

Обсуждение результатов

Динамика изменения массы полимерного материала при взаимодействии с СРЖ и аппроксимирующая кривая экспериментальных данных при автоматизированном процессе термовакуумного наполнения образцов представлены на рис. 3.

Видно, что при контакте материала в термовакуумной камере со смесью СРЖ наибольшее поглощение наблюдается в течение первых 17 мин взаимодействия. При этом масса образца возрастает примерно на 28 %. Период 17 – 24 мин характеризуется плавным снижением динамики наполнения. Завершение впитывания можно определить временным интервалом в 27 мин работы установки и наполняемостью до 35 %. Дальнейшее изменение массы образца находится в 0,5 %-м интервале ΔM , что было принято ранее как идентификация завершения заполнения.

Предварительно (до проведения эксперимента) подбирали оптимальные значения параметров температуры и давления в вакуумной камере. Критерием оптимизации служило минимальное время полного заполнения $\tau_{\min}$. За темпера-

туру наполнения, как уже указывалось, принимали $t = 20^\circ\text{C}$. Оптимизация выбора давления $P_{\text{опт}}$ основывалась на условиях максимального заполнения СРЖ за τ_{min} . Одно из таких условий — ламинарный поток СРЖ, который можно рассчитать согласно законам Пуазейля. Однако в силу больших допущений и погрешностей, возникающих в расчетах в связи с неоднородностью и вариативностью физико-химического состояния исследуемого материала, значение давления находили экспериментально. Оно было определено в диапазоне низкого вакуума и составляло $P_{\text{опт}} = 10^4$ Па.

Таким образом, период полного окончания впитывания СРЖ в термовакуумной камере экспериментально был определен временем $\tau = 27$ мин. Масса образца за данный период увеличилась на 35 % от первоначальной [9, 11 – 14, 17].

Аппроксимирование полученной зависимости ($f_1(x)$)

$$y = -0,0034x^3 + 0,1214x^2 + 0,5156x - 0,1964$$

$$(R^2 = 0,9943) \quad (4)$$

дает возможность спрогнозировать наполнение СРЖ эластомерного материала марки МБС-С, проводимое в термовакуумной камере.

Сопоставление динамик наполнения в стандартном режиме с данными, полученными методом ускоренного испытания (экспресс-анализа), позволило выявить их функциональную подчиненность.

Используя аналитические зависимости (3), (4) в виде

$$f_1(x) = -0,0034x^3 + 0,1214x^2 + 0,5156x - 0,1964; \quad (5)$$

$$f_2(x) = 3,5838 \ln x + 16,589, \quad (6)$$

несложно определить, что функция перевода значений, полученных экспресс-методом, в значения, соответствующие наполнению в нормальных условиях, будет определяться как

$$f_3(x) = \frac{f_1(x)}{f_2(x)} = \frac{-0,0034x^3 + 0,1214x^2 + 0,5156x - 0,1964}{3,5838 \ln x + 16,589}. \quad (7)$$

После вычислений переводная функция принимает следующий вид:

$$f_3(x) \approx -0,0084x^3 + 0,376x^2 + 0,03x - 0,1964 + \frac{0,305}{3,6x + 16,589}. \quad (8)$$

Среднее значение достоверности аппроксимации зависимостей $f_1(x)$ и $f_2(x)$, свидетельствующее об адекватности предлагаемой методики, составило

$$\frac{R_1^2 + R_2^2}{2} = \frac{0,9969 + 0,9943}{2} = 0,9956.$$

Отметим, что разработанная методика наполнения полимеров в автоматизированной термовакуумной установке имеет дополнительные возможности, заключающиеся в изучении работоспособности полимерных материалов в режиме циклического температурного воздействия (летне-зимний и с переходом через 0°C в осенне-весенний периоды эксплуатации). Подобные температурные режимы формируются в емкостях при перевозке и хранении углеводородов, что актуально для условий Сибири и Дальнего Востока [18 – 20].

Заключение

Проведенные исследования наполнения и набухания маслобензостойкой резины марки МБС-С — наиболее часто применяемого эластомерного материала уплотнений — показали невозможность использования в условиях промышленных лабораторий стандартных методов испытаний. Разработанная методика и автоматизированная установка для ее осуществления позволяют уменьшить время процесса пропитки со 144 ч до 27 мин. Кроме того, с учетом расчетного коэффициента перевода определена взаимосвязь времени ускоренного испытания (экспресс-анализа) и временных интервалов стандартного наполнения маслобензостойких резин марки МБС с удовлетворительной достоверностью ($R^2 = 0,9956$).

Перспективные направления дальнейших исследований могут быть связаны с тем, что при расширении базы данных динамики набухания различных материалов, используя предложенную методику, можно получать прогнозные сроки работы полимеров в агрессивных средах разной этиологии и предопределять периодичность проведения регламентных и ремонтных работ по принципу остаточного ресурса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года / Авиационные материалы и технологии. 2020. № 5. С. 7 – 17.
2. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2020. — 620 с.
3. Мартин Дж. М., Смит У. К. Производство и применение резинотехнических изделий / Пер с англ. — СПб.: Профессия, 2019. — 480 с.

4. **Буторин Д. В., Чуклай И. В.** Технология маслonaполнения полимерных и композитных антифрикционных материалов / VII Международная науч.-практ. конф. «Транспортная инфраструктура Сибирского региона»: сб. мат. Т. 2. — Иркутск: ИрГУПС, 2016. С. 490 – 495. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6
5. **Филиппенко Н. Г., Буторин Д. В., Лившиц А. В.** Определение фазовых и релаксационных переходов в полимерных материалах / Автоматизация. Современные технологии. 2017. Т. 71. № 4. С. 171 – 175.
6. **Лившиц А. В., Ларченко А. Г., Филатова С. Н.** Высоко-частотная электротермическая обработка неметаллического вторичного сырья / Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2014. № 6. С. 55 – 65.
7. **Филиппенко Н. Г., Буторин Д. В., Лившиц А. В. и др.** Автоматизация измерения температуры полимерного материала при высокочастотном электротермическом нагреве / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2017. № 1(53). С. 96 – 103.
8. **Филиппенко Н. Г., Лившиц А. В.** Автоматизированные исследования процесса пропитки эластомеров / Электротехнологии и электрооборудование в АПК. 2022. Т. 69. № 1(46). С. 72 – 78. DOI: 10.22314/2658-4859-2022-69-1-72-78
9. **Морчиладзе И. Г., Никодимов А. П., Соколов М. М., Третьяков А. В.** Железнодорожные цистерны. — М.: ИБС-Холдинг, 2016. — 516 с.
10. **Bakanin D., Bychkovsky V., Butorin D.** Development and automation of the device for determination of thermophysical properties of polymers and composites / Advances in Intelligent Systems and Computing. 2020. Vol. 982. P. 731 – 740. DOI: 10.51955/23121327 2022_2_19
11. **Ковалева Л. А., Ливанова Н. М., Овсянников Н. Я.** Исследование набухания резин из бутадиеннитрильных каучуков в неполярном растворителе n-гептане / XVIII Международная науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии»: сб. тр. — М.: НИЦ НИИШП, 2021. С. 63 – 66.
12. **Маскулюинате О. Е., Морозов Ю. Л.** Влияние способа введения пластификатора на свойства парафинатных каучуков БНКС и стандартные резины на их основе / Каучук и резина. 2016. № 3. С. 14 – 17.
13. **Анисимов Б. Ю., Дыбман А. С., Имянитов Л. С., Поляков С. А.** Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков / Каучук и резина. 2017. № 2. С. 32 – 38.
14. **Чайкун А. М., Елисеев И. С., Наумов М. А., Венедиктова О. А.** Особенности построения рецептур для морозостойких резин / Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3. С. 53 – 55.
15. **Филиппенко Н. Г.** Исследование механических характеристик полиамидных материалов сепараторов буксовых узлов подвижного состава / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. № 12. С. 43 – 47.
16. **Думчев И. С., Ларченко А. Г., Попов С. И. и др.** Восстановление полиамидных сепараторов подшипников буксового узла подвижного состава ОАО РЖД. / Молодой ученый. 2017. № 12. С. 48 – 51. DOI: 10.15826/analitika.2012.19.2.009
17. **Ефимов В. А., Шведкова А. К., Коренькова Т. Г. и др.** Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и природных условиях / Труды ВИАМ. 2021. № 1. Ст. 05. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26
18. **Каблов Е. Н.** Химия в авиационном материаловедении / Российский химический журнал. 2018. № 1. С. 31 – 41.
19. **Coat J.** Polymer heterogeneity in waterborne coatings / Technol. Res. 2010. Vol. 7. N 1. P. 1 – 21. DOI: 10.1007/s11998-009-9201-5
20. **Tomba J., Xiaodong Y., Fugang L.** Polymer blend latex films: Miscibility and holymerdiffusion studied by energy transfer / Polymer. 2008. Vol. 49. N 8. P. 2055 – 2064.

REFERENCES

1. **Kablov E. N.** Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing until 2030 / Aviat. Mater. Tekhnol. 2020. N 5. P. 7 – 17 [in Russian].
2. **Dick J. S.** Rubber Technology: Formulation and Testing. — St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2020. — 620 p. [Russian translation].
3. **Martin J. M., Smith W. K.** Production and application of rubber products. — St. Petersburg: Professiya, 2019. — 480 p. [Russian translation].
4. **Butorin D. V., Chuklay I. V.** Technology of oil filling of polymeric and composite antifriction materials / Proc. of the VII Int. Sci.-Pract. Conf. “Transport infrastructure of the Siberian region.” Vol. 2. — Irkutsk: IrGUPS, 2010. P. 490 – 495 [in Russian]. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6
5. **Filippenko N. G., Butorin D. V., Livshits A. V.** Determination of phase and relaxation transitions in polymeric materials / Avtom. Sovr. Tekhnol. 2017. Vol. 71. N 4. P. 171 – 175 [in Russian].
6. **Livshits A. V., Larchenko A. G., Filatova S. N.** High-frequency electrothermal treatment of non-metallic secondary raw materials / Nauka Obraz. 2014. N 6. P. 55 – 65 [in Russian].
7. **Filippenko N. G., Butorin D. V., Livshits A. V.** Automation of measuring the temperature of polymeric material during high-frequency electrothermal heating / Sovr. Tekhnol. Sist. Anal. Model. 2017. N 1(53). P. 96 – 103 [in Russian].
8. **Filippenko N. G., Livshits A. V.** Automated studies of the process of impregnation of elastomers / Élektrotekhnol. Élektrooborud. APK. 2022. Vol. 69. N 1(46). P. 72 – 78 [in Russian]. DOI: 10.22314/2658-4859-2022-69-1-72-78
9. **Morchiladze I. G., Nikodimov A. P., Sokolov M. M., Tret'yakov A. V.** Railway tanks. — Moscow: IBS-Holding, 2016. — 516 p. [in Russian].
10. **Bakanin D., Bychkovsky V., Butorin D.** Development and automation of the device for determination of thermophysical properties of polymers and composites / Advances in Intelligent Systems and Computing. 2020. Vol. 982. P. 731 – 740. DOI: 10.51955/23121327 2022_2_19
11. **Kovaleva L. A., Livanova N. M., Ovsyannikov N. Ya.** Investigation of the swelling of rubbers from butadiene nitrile rubbers in the non-polar solvent n-heptane / Proc. of the XVIII Int. Sci.-Pract. Conf “Rubber industry. Raw material. Materials. Technologies”. — Moscow: NITs NIIShP, 2021. P. 63 – 66 [in Russian].
12. **Maskulyuinat O. E., Morozov Yu. L.** Influence of the method of introducing a plasticizer on the properties of BNKS paraffin rubbers and standard rubbers based on them / Kauch. Rez. 2016. N 3. P. 14 – 17 [in Russian].
13. **Anisimov B. Yu., Dybman A. S., Imyanitiv L. S., Polyakov S. A.** Hydrogenation of butadiene-nitrile rubbers / Kauch. Rez. 2017. N 2. P. 32 – 38 [in Russian].
14. **Chaikun A. M., Eliseev I. S., Naumov M. A., Venediktova O. A.** Features of building recipes for frost-resistant rubber / Aviat. Mater. Tekhnol. 2015. N 3. P. 53 – 55 [in Russian].
15. **Filippenko N. G.** Investigation of the mechanical characteristics of polyamide materials of separators for axle boxes of rolling stock / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. N 12. P. 43 – 47 [in Russian].
16. **Dumchev I. S., Larchenko A. G., Popov S. I., et al.** Restoration of polyamide separators of bearings of the axle box unit of the rolling stock of Russian Railways / Mol. Uch. 2012. N 12. P. 48 – 51 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2012.19.2.009
17. **Efimov V. A., Shvedkova A. K., Korenkova T. G., et al.** Study of polymeric structural materials under the influence of climatic factors and loads in laboratory and natural conditions / Tr. VIAM. 2021. N 1. Art. 05 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26.
18. **Kablov E. N.** Chemistry in aviation materials science / Ross. Khim. Zh. 2018. N 1. P. 31 – 41 [in Russian].
19. **Coat J.** Polymer heterogeneity in waterborne coatings / Technol. Res. 2010. Vol. 7. N 1. P. 1 – 21. DOI: 10.1007/s11998-009-9201-5
20. **Tomba J., Xiaodong Y., Fugang L.** Polymer blend latex films: Miscibility and holymerdiffusion studied by energy transfer / Polymer. 2008. Vol. 49. N 8. P. 2055 – 2064.

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность**

**Materials mechanics:
strength, durability, safety**

**К 85-летию
Института машиноведения
Российской академии наук**

**To the 85 anniversary
of the Mechanical Engineering
Research Institute of the Russian
Academy of Sciences**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-52-54>

РАЗВИТИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ В АКАДЕМИЧЕСКИХ И ОТРАСЛЕВЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

© **Николай Андреевич Махутов**

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4;
e-mail: kei51@mail.ru

EVOLUTION OF TECHNICAL DIAGNOSTICS IN THE ACADEMIC AND INDUSTRIAL LABORATORIES

© **Nikolay A. Makhutov**

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonyevsky per., Moscow, 101990, Russia; e-mail: kei51@mail.ru

Приближается 300-летие Российской академии наук, созданной 8 февраля 1724 года по Указу Петра I. В этой связи следует отметить, что постепенно научные исследования и практические разработки разместились на таких ключевых базах развития науки и ее информационного обеспечения, как академические институты, отраслевые предприятия, учебные заведения (университеты) и научные издательства (периодика, монографии).

На этом трехвековом пути важными этапами стали рождение журнала «Заводская лаборатория» [1] и образование в 1938 году Института машиноведения в составе Отделения технических наук Академии СССР [2]. Почти девять десятилетий журнал «Заводская лаборатория» и академические лаборатории Института машиноведения тесно взаимодействуют по разработке и освещению комплексных проблем механических испытаний материалов, машин и конструкций. В современных условиях и в перспективе развития машиноведения и машиностроения на новые позиции выходит сочетание академических исследований фундаментальных закономерностей деформирования, повреждения и разрушения конструкционных материалов и машин новых поколений [3] со все возрастающими научно-технологическими запросами машиностроения и материаловедения как технической, материальной и производственной основы развития и безопасности страны [4].

Начиная с 30-х годов XX века результаты длительных научных исследований Института машиноведения, связанные с анализом и обоснованием прочности, ресурса, хладостойкости, термостойкости, износостойкости, живучести, надежности, безопасности и рисков, находили свое освещение на страницах журнала «Заводская лаборатория».

Разработчиками указанных проблем, авторами журнала, членами его редколлегии на протяжении многих лет были ведущие ученые Института — члены академии С. В. Серенсен, Ю. Н. Работнов, В. В. Болотин, И. А. Одинг, Н. Н. Давиденков, А. П. Гусенков, Н. А. Махутов, а также организаторы и члены научных школ — профессора и ведущие научные сотрудники Н. И. Пригоровский, М. М. Хрущов, В. П. Когаев, Р. М. Шендерович, И. А. Разумовский, А. Н. Романов, Ю. Г. Матвиенко, А. Н. Полилов, Ю. Н. Дроздов, Г. В. Москвитин, М. М. Гаденин, А. И. Тананов.

В начале XXI века на повестку дня вышли новые актуальные постановки задач комплексной диагностики материалов и мониторинга состояний машин по двум ключевым направлениям — экспериментальное определение расчетных характеристик физико-механических свойств конструкционных материалов на металлической, композитной, керамической основах на нано-микро-мезо-макроуровнях и расчетно-экспериментальное определение напряженно-деформированных, поврежденных и предельных состоя-

ний несущих элементов машин и конструкций при сложных проектных, запроектных и гипотетических условиях эксплуатационного нагружения [3].

В рамках первого направления основополагающими являются [3] стандартные, унифицированные и специальные испытания в лабораторных условиях соответствующих образцов конструкционных материалов для определения базовых характеристик их сопротивления упругому и упругопластическому деформированию и разрушению в заданных условиях по времени τ и числу циклов N нагружения. Это относится к стандартным характеристикам: модулю упругости E , показателю упрочнения m , пределу текучести σ_T , пределу прочности σ_B , пределу длительной прочности σ_d , пределу выносливости σ_{-1} , предельной пластичности e_K . Они определяются по диаграммам деформирования $\sigma - e$ на гладких образцах без концентрации напряжений ($\alpha_0 = 1$). Эти характеристики зависят от температур t , числа циклов нагружения N , скорости деформирования $\dot{e} = de/d\tau$ и нагружения $\dot{\sigma} = d\sigma/d\tau$:

$$\{\sigma, e\} = F\{\sigma_T, \sigma_B, m, e_K\} = F\{t, N, (\dot{e}, \dot{\sigma})\}. \quad (1)$$

Для решения задач по второму направлению расчетами и экспериментами устанавливаются номинальные $\sigma_H - e_H$ и локальные $\sigma_{maxk} - e_{maxk}$ напряженно-деформированные, поврежденные и предельные состояния вне зон и в зонах концентрации напряжений K_σ и деформаций K_e с учетом предельной пластичности e_K , эффектов абсолютных размеров F опасных сечений, объемности напряженного состояния с главными напряжениями $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$:

$$\{\sigma_{maxk}, e_{maxk}\} = F\{(\sigma_H, e_H), e_K, (\alpha_0, K_e, K_\sigma), F(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)\}. \quad (2)$$

Поскольку сопротивление деформациям и разрушению зависит от режимов нагружения ($\tau, N, t, \dot{e}, \dot{\sigma}$) по выражению (1), то и номинальные и локальные напряженно-деформированные и предельные состояния по (2) связаны с режимами нагружения.

Выражения (1), (2) описывают условия возникновения трещин l . Их статическое ($dl/d\tau$) и циклическое (dl/dN) нагружения в соответствии с уравнениями линейной и нелинейной механики разрушения определяются коэффициентами интенсивности упругих напряжений K_I , а также коэффициентами интенсивности упругопластических напряжений $K_{I\sigma}$ и деформаций K_{Ie} . Эти коэффициенты находятся расчетом и экспериментом для заданных схем и видов нагружения с учетом номинальных напряжений σ_H и деформаций e_H . Предельные состояния в зонах трещин уста-

навливаются по окончательному разрушению по критическим коэффициентам интенсивности K_{Ic} , K_{Iec} , K_{Ioc} :

$$\{K_I, K_{Ie}, K_{I\sigma}\} = F\{l, (\sigma_H, e_H), m\} = F\{e_K, K_{Ic}, K_{Iec}, K_{Ioc}\}. \quad (3)$$

Диаграммы разрушения связывают текущие размеры растущих трещин по (3) с уровнем номинальных напряжений σ_H , показателем сопротивления упругопластическим деформациям m и предельной пластичностью e_K . С учетом (1) и (2) развитие трещин зависит от параметров нагружения $\tau, N, t, \dot{e}, \dot{\sigma}$.

Объединение решений указанных выше двух научных и прикладных задач на основе (1) – (3) позволяет в количественной форме обосновать реальную применимость конструкционных материалов и эффективность безопасного функционирования машин и конструкций гражданского и оборонного назначений. В первую очередь это относится [3 – 5] к объектам атомной энергетики, авиационной и ракетно-космической технике.

Все расчетные параметры выражений (1) – (3) $\sigma_B, \sigma_T, e_K, m, \sigma_H, e_H, \sigma_{maxk}, e_{maxk}, \alpha_0, K_\sigma, K_e, K_I, K_{Ie}, K_{I\sigma}, l, K_{Ic}, K_{Iec}, K_{Ioc}$ подлежат определению расчетами и экспериментальными методами.

Традиционно мы продолжим освещать научно-методические разработки и результаты перспективных научных исследований в данной области в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов».

За период 2020 – 2023 гг. по инициативе редакционной коллегии на страницах журнала были опубликованы результаты новых исследований и научно-методических разработок Института машиноведения, сочетающих линейную и нелинейную механику деформирования и разрушения [5], двухпараметрический анализ трещиностойкости [6], высокотемпературную и двухчастотную повреждаемость [7], цифровую спекл-интерферометрическую [8] и акустико-эмиссионную диагностику [9], спектральную диагностику и мониторинг опасных состояний [10] материалов и несущих элементов машин.

Обобщенные публикации в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» интегрированы в многотомных изданиях [11 – 14], в значительной степени являющихся основой формируемых и развивающихся в нашей стране новых баз знаний и банков данных для решения актуальных и перспективных фундаментальных и прикладных задач комплексного анализа обоснования и повышения прочности и безопасности критически и стратегически важных объектов жизнеобеспечения [15] в условиях основного спектра угроз и вызовов.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 20-19-00769_П.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Махутов Н. А.** Развитие лабораторных исследований и диагностики материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 1-1. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-1-5-13
2. Кто есть кто в современном мире. Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук / Много-томное издание. Выпуск VII. В 2-х томах. Том 2. — М.: Международный объединенный биографический центр, 2009. С. 270 – 387.
3. **Махутов Н. А.** Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
4. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Исследования и разработки проблем национальной безопасности / Научный руководитель чл.-корр. РАН Н. А. Махутов. — М.: МГОФ «Знание», 2022. — 524 с.
5. **Махутов Н. А.** Обобщенные закономерности повреждаемости и сплошности при оценках долговечности в условиях переменности режимов нагружения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 9. С. 61 – 65. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-9-61-65
6. **Матвиенко Ю. Г.** Двухпараметрический упругопластический критерий разрушения и скорректированная вязкость разрушения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 8. С. 59 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-8-59-69
7. **Гаденин М. М.** Исследование повреждаемости и долговечности при одно- и двухчастотных режимах нагружения на основе деформационных и энергетических подходов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 44 – 52.
8. **Усов С. М., Разумовский И. А., Одинцев И. Н.** Исследование полей остаточных напряжений с использованием трещин-индикаторов и метода электронной спекл-интерферометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 9. С. 50 – 58. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-50-58
9. **Матвиенко Ю. Г., Махутов Н. А., Васильев И. Е. и др.** Оценка остаточной прочности композитных изделий на основе структурно-феноменологической концепции повреждений и акустико-эмиссионной диагностики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 1-1. С. 69 – 81. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-1-69-81
10. **Махутов Н. А.** Спектральный акусто-эмиссионный анализ процесса деформирования и повреждения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 10. С. 53 – 58. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-53-58
11. **Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Техническая диагностика остаточного ресурса и безопасности. Учебное пособие (Серия «Диагностика безопасности») / Под общ. ред. В. В. Клюева. — М.: Издательский дом «Спектр», 2011. — 187 с.
12. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Безопасность сложных человеко-машинных систем / Научный руководитель чл.-корр. РАН Н. А. Махутов. — М.: МГОФ «Знание», 2021. — 432 с.
13. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Наука и технологии комплексной безопасности: постановка проблем / Научный руководитель чл.-корр. РАН Н. А. Махутов. — М.: МГОФ «Знание», 2021. — 576 с.
14. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Наука и технологии комплексной безопасности: исследования и разработки / Научный руководитель чл.-корр. РАН Н. А. Махутов. — М.: МГОФ «Знание», 2021. — 876 с.
15. Прикладные задачи конструкционной прочности и механики разрушения технических систем / Отв. ред. В. В. Москвичев.

чев. — Новосибирск: Наука, 2021. — 796 с.
DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1

REFERENCES

1. **Makhutov N. A.** Evolution of laboratory researches and diagnostics of materials / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 1-1. P. 5 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-1-5-13
2. Who is who in the modern world. The A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences / Multivolume edition. Issue VII. In 2 volumes. Volume 2. — Moscow: International joint biographic center, 2009. P. 270 – 387 [in Russian].
3. **Makhutov N. A.** Strength and safety. Fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
4. Safety of Russia. Legal, social and economic and scientific-technical aspects. Studies and developments of problems of national safety / Scientific supervisor — the member correspondent of the Russian Academy of Sciences N. A. Makhutov. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2022. — 524 p. [in Russian].
5. **Makhutov N. A.** The generalized regularities of damageability and integrity in estimations of the endurance in conditions of variability of loading regimes / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 9. P. 61 – 65 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-9-61-65
6. **Matvienko Yu. G.** Two-parameter elastic-plastic fracture criterion and corrected fracture toughness / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 8. P. 59 – 69 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-8-59-69
7. **Gadenin M. M.** Damage and Life-Time Research of the Structures in Conditions of Singleand Two-Frequency Loading Modes Using Strain and Energy Approaches / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 6. P. 44 – 52 [in Russian].
8. **Usov S. M., Razumovsky I. A., Odintsev I. A.** Study of inhomogeneous fields of residual stresses using step-by-step enlarged crack method in combination with electronic speckle pattern interferometry (ESPI) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 9. P. 50 – 58 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-50-58
9. **Matvienko Yu. G., Makhutov N. A., Vasil'ev I. E., et al.** Evaluation of the residual strength of composite products based on the structural-phenomenological concept of damage and acoustic-emission diagnostics / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 1-1. P. 69 – 81 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-1-69-81
10. **Makhutov N. A.** Acoustic-emission analysis of the processes of deformation and damage / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2018. Vol. 84. N 10. P. 53 – 58 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-53-58
11. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Technical diagnostics of a remaining life-time and safety. Tutorial / Under a general edition of V. V. Klyuev. — Moscow: The publishing house “Spektr”, 2011. — 187 p. (The series “Safety diagnostics”) [in Russian].
12. Safety of Russia. Legal, social and economic and scientific-technical aspects. Safety of complex human-machine systems / Scientific supervisor — the member correspondent of the Russian Academy of Sciences N. A. Makhutov. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2021. — 432 p. [in Russian].
13. Safety of Russia. Legal, social and economic and scientific-technical aspects. Science and technologies of complex safety: statement of problems / Scientific supervisor — the member correspondent of the Russian Academy of Sciences N. A. Makhutov. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2021. — 576 p. [in Russian].
14. Safety of Russia. Legal, social and economic and scientific-technical aspects. Science and technologies of complex safety: researches and developments / Scientific supervisor — the member correspondent of the Russian Academy of Sciences N. A. Makhutov. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2021. — 876 p. [in Russian].
15. Applied problems of a structural integrity and fracture mechanics of technical systems / Responsible editor V. V. Moskvichev. — Novosibirsk: Nauka, 2021. — 796 p. [in Russian]. DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-55-62>

АНАЛИЗ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ СЛОЖНЫХ РЕЖИМАХ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО НАГРУЖЕНИЯ

© Николай Андреевич Махутов, Михаил Матвеевич Гаденин*,
Ольга Николаевна Юдина

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4;

*e-mail: imash-ru@mail.ru

*Статья поступила 12 января 2023 г. Поступила после доработки 20 февраля 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

Современные объекты энергетики, космического, воздушного, наземного, водного транспорта во время эксплуатации, как правило, испытывают воздействие изменяющихся во времени как основных циклических термомеханических усилий, так и сопутствующих им вибрационных и аэрогидродинамических нагрузок. При этом суммарное число циклов нагружения с учетом длительности службы оказывается в весьма широких пределах. Показано, что общий спектр изменения во времени воздействующих на такие объекты усилий оказывается весьма сложным по уровням нагрузок, частотам и времени их действия. С учетом большой вариации эксплуатационных воздействий по уровню нагруженности, частоте и общему числу циклов нагружения выполнен обобщенный анализ сопротивления деформированию, повреждению и разрушению высоконагруженных объектов современной техники. На основе полученных результатов отмечено, что при комбинированном механическом, вибрационном и аэрогидроакустическом нагружении предельное состояние по критерию циклической прочности с использованием правила линейного суммирования выраженных в деформационных параметрах повреждений будет достигаться раньше, чем при учете в расчетах только основной термомеханической нагруженности. Для обоснования прочности и ресурса рассматриваемых объектов проводят традиционные стандартные и унифицированные механические изотермические испытания на статическое и циклическое нагружение для определения базовых характеристик механических свойств материала, а также специальные механические программируемые испытания с переменными режимами, имитирующими сложные процессы эксплуатационных термомеханических, вибрационных и аэрогидродинамических воздействий. Результаты таких испытаний учитывают в процессе расчетно-экспериментальных оценок прочности и долговечности для соответствующих спектров эксплуатационного нагружения. Уточненный поверочный расчет циклической прочности и долговечности становится все более актуальным для современных машин и агрегатов, работающих в условиях возрастания скоростей их движения, рабочих давлений с повышенными уровнями пульсаций, а также возникновения сопутствующих механических колебаний, вибраций и аэрогидроакустических воздействий.

Ключевые слова: циклическая прочность; долговечность; режимы нагружения; эксплуатационная нагруженность; диаграмма деформирования; накопление повреждений; кривые усталости; расчеты прочности.

ANALYSIS OF THE CYCLIC STRENGTH OF TECHNICAL SYSTEMS IN CONDITIONS OF COMPLEX OPERATION LOADING

© Nikolay A. Makhutov, Mikhail M. Gadenin*, Olga N. Yudina

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences. 4, Maly Kharitonievsky per., Moscow, 101990, Russia; *e-mail: kei51@mail.ru

Received January 12, 2023. Revised February 20, 2023. Accepted March 30, 2023.

The main cyclic thermomechanical loads, as well as changeable in time vibration and aerohydrodynamic loadings accompanying them affect modern energy facilities, space, air, water and ground transport. At the same time the total number of loading cycles taking into account the duration of service turns out to be within in very wide limits. It is shown that a general spectrum of loads changing in time which affect the aforementioned objects is very complicated in terms of load levels, frequency ratios and time of their action. Taking into account a large variation of service impacts in the loading levels, frequency ratio and total number of loading cycles we performed a generalized analysis of the resistance to deformation, damage and fracture of high-loaded objects of modern technics. The results obtained revealed that in condi-

tions of combined mechanical, vibration and aero-, gidro-, acoustic loadings the limit state (by criteria of cyclic strength using the rule of linear summation of damages expressed in deformation parameters) will be attained earlier, than that obtained only with allowance of the main thermomechanical loading. To substantiate the strength and service life of the objects under consideration, traditional standard and unified mechanical isothermal tests for static and cyclic loading are carried out to determine the basic characteristics of the mechanical properties of the material, as well as special mechanical programmed tests with variable modes that simulate complex processes of operational thermomechanical, vibration and aerohydrodynamic impacts. The results of testing are taken into account in computation and experimental estimations of the strength and the fatigue life for the corresponding spectra of operational loads. A refined verification calculation of the cyclic strength and durability is becoming increasingly relevant for modern machines and units operating under conditions of increasing speeds of movement, operating pressures with increased levels of pulsations, as well as in the occurrence of accompanying mechanical oscillations, vibrations and aerohydroacoustic impacts.

Keywords: cyclic strength; life-time; loading modes; service stress loading; deformation diagram; accumulation of damages; fatigue curves; strength calculations.

Введение

Современные сложные технические системы и объекты (транспортные, энергетические, металлургические, нефтегазохимические) в процессе эксплуатации подвергаются сложным, комбинированным нагрузкам — механическим, сейсмическим, тепловым, электромагнитным, аэрогидродинамическим. Объекты энергетики, космического, воздушного, наземного, водного транспорта испытывают сочетание изменяющихся во времени эксплуатации t (от 10^3 с до 50 – 60 лет) воздействий — циклических механических $Q_m(t)$ (весовых, инерционных, ударных), вибрационных и колебательных $Q_v(t)$ и аэрогидродинамических $Q_a(t)$ (от неустойчивых потоков воздуха и воды) [1 – 7]. При этом суммарное число циклов нагружения с учетом указанной длительности службы находится в достаточно широких пределах — от 10^0 (однократное нагружение) до 10^{12} (сложное нагружение всеми видами нагрузок) [7 – 10].

Для обоснования прочности и ресурса таких объектов проводят:

традиционные (стандартные и унифицированные) механические изотермические испытания на статическое и циклическое нагружение с заданными нагрузками с определением базовых характеристик механических свойств;

специальные механические программные испытания с переменными режимами, имитирующими сложные процессы эксплуатационных механических, вибрационных и аэрогидродинамических воздействий;

расчетно-экспериментальные оценки прочности и долговечности для соответствующих научно-обоснованных спектров эксплуатационного нагружения.

Научные основы указанных исследований и прикладных разработок закладывались во второй половине XX века в работах отечественных ученых — членов академии наук С. В. Серенсена, Г. С. Писаренко, Н. Д. Кузнецова, В. В. Новожи-

лова, А. П. Гусенкова, В. В. Болотина, Ю. Н. Работнова, К. В. Фролова, Р. Ф. Ганиева, профессоров С. В. Пинегина, В. П. Когаева, Р. М. Шнейдеровича, А. Н. Романова, М. Д. Генкина, О. Н. Косарева, Г. В. Москвитина, а также в трудах зарубежных коллег — К. Миллера, Е. Лангера, С. Мэнсона [7 – 13]. В последующие годы, на рубеже XX – XXI веков и в первые два десятилетия текущего столетия, эти исследования и разработки были продолжены и развиты в академических институтах (ИМАШ РАН, ИПМех РАН, ИФТПС СО РАН, ИВМ СО РАН) и ведущих отраслевых научных центрах (ЦКТИ, ВТИ, НИКИЭТ, ИАЭ, ЦАГИ, МАТИ, ЦНИИ им. Крылова, ВНИИЖТ). Их основные результаты освещены в многотомном издании «Безопасность России» [14] и на страницах журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» [15 – 24]. В данной работе приведены обобщенные закономерности влияния на эксплуатационные прочность и долговечность сочетания механической, вибрационной и аэрогидродинамической усталости, основанные на данных механических испытаний образцов из конструкционных сталей в лабораторных условиях, а также представлены критериальные выражения для расчетов долговечности в таких условиях.

Характерные условия эксплуатационного циклического нагружения

Основные механические эксплуатационные воздействия $Q^3(t)$ для энергетических и транспортных систем связаны [1 – 7, 16 – 24] с циклами начала и окончания движения объектов наземного транспорта, взлета и посадки летательных аппаратов воздушного транспорта, отплытия и причаливания судов речного и морского транспорта. Число таких циклов $N^3(t)$ эксплуатационного нагружения составляет 10^4 – 10^5 . В процессе движения анализируемых объектов происходит изменение режимов скоростей, ускорений, торможений с числом циклов $N^p(t)$, превыша-

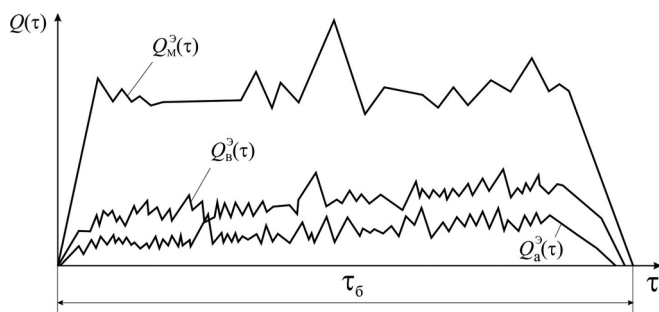


Рис. 1. Схема изменения во времени эксплуатационных механических, вибрационных и акустических воздействий

Fig. 1. Service mechanical, vibration and acoustic impacts changing in time

ющих $N^3(\tau)$ на один-два порядка. Экстремальные опасные режимы эксплуатационного нагружения с меньшим числом циклов — $N_0(\tau) \leq (10^{-1} - 10^{-2})N^3(\tau)$ — возникают при проектных ситуациях. Таким образом, циклические механические эксплуатационные воздействия $Q_m(\tau)$ находятся в диапазоне чисел циклов $N(\tau)$ от 10^2 до 10^7 . При запроектных аварийных и катастрофических ситуациях предельное число циклов может быть как ниже, так и выше — на уровне от 10^0 до 10^2 [25].

Колебательные и вибрационные эксплуатационные воздействия $Q_v(\tau)$ могут возникать вследствие неровностей дорожного покрытия, порывов ветровых, волновых и сейсмических нагрузок на определенных участках движения. При этом характерные частоты таких воздействий будут находиться в пределах от $10^{-1} - 10^0$ до $10^2 - 10^3$ Гц. Общее число циклов $N_v(\tau)$ таких воздействий оказывается в интервале $10^8 - 10^9$ [7, 20, 22].

Аэро-, гидродинамические эксплуатационные воздействия $Q_a(\tau)$ характерны для высоких скоростей движения наземных, воздушных и водных транспортных объектов. Для них характерны частоты $10^3 - 2 \cdot 10^4$ Гц с большей продолжительностью движения. Общее число циклов таких воздействий может достигать $10^{10} - 10^{12}$. Как показывает опыт, акустическая усталость наиболее опасна для воздушного транспорта.

Таким образом, общий спектр изменения во времени τ эксплуатационных воздействий $Q_m(\tau)$, $Q_v(\tau)$ и $Q_a(\tau)$ весьма сложен по уровням нагрузок, частотам и времени действия. Схема такого комбинированного блокового нагружения показана на рис. 1. Такой блок со временем τ_6 может быть построен для характерного периода эксплуатации (пуска — остановка, взлета — посадки, начала — конца маршрута) или заданного интервала времени (час, месяц, год). Для длительно экс-

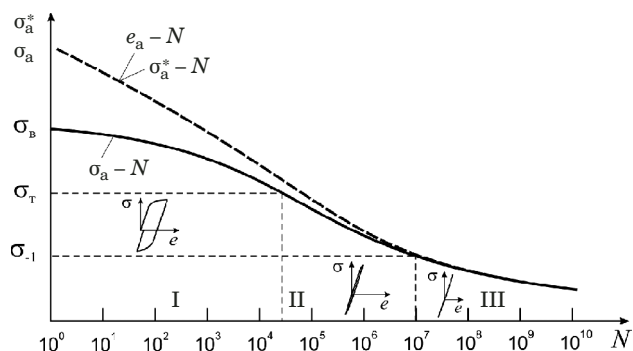


Рис. 2. Принципиальная схема обобщенной кривой усталости

Fig. 2. The schematic diagram of the generalized fatigue curve

плуатируемых объектов наиболее часто используется годовой интервал времени.

Учитывая большую вариацию эксплуатационных воздействий по уровню нагруженности $Q_m(\tau)$, $Q_v(\tau)$ и $Q_a(\tau)$, частоте и общему числу циклов N нагружения от 10^0 до 10^{12} , в последние годы большое внимание уделяют обобщенному анализу сопротивления деформированию, повреждению и разрушению для высокоответственных объектов современной техники [1, 4, 6, 7, 9, 23 – 25].

Механизмы и виды усталости при механическом нагружении

В многочисленных отечественных и зарубежных исследованиях сопротивления конструкционных металлических материалов циклическому нагружению и деформированию выделяют (рис. 2) следующие характерные механизмы и области долговечности [1 – 9, 15 – 25]:

малоцикловая усталость, когда в анализируемом цикле напряжения σ связаны с деформациями ϵ нелинейной зависимостью, а предельное число циклов N оказывается в диапазоне от 10^0 (однократное нагружение) до $10^4 - 10^5$ (область I);

классическая многоцикловая усталость, когда напряжения и деформации считаются упругими, а долговечность возрастает до $10^6 - 10^7$ (область II);

гигацикловая усталость с меньшим уровнем циклических напряжений и деформаций с долговечностью от $10^9 - 10^{10}$ до 10^{12} циклов (область III).

Научной основой анализа механической, вибрационной и аэрогидроакустической усталости является обобщенная кривая усталости при $10^0 \leq N \leq 10^{12}$ (см. рис. 2).

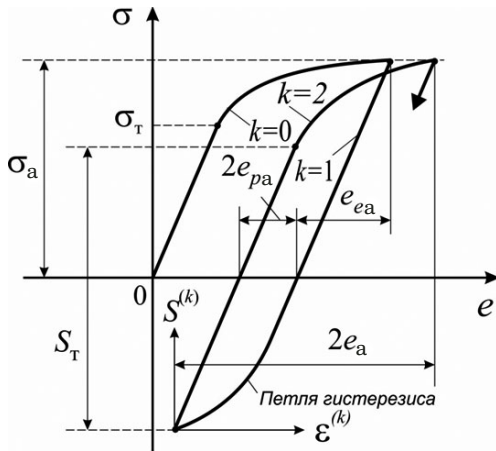


Рис. 3. Схема циклического упругопластического деформирования

Fig. 3. Scheme of a cyclic elastoplastic deformation

Для указанных областей характерными параметрами кривой усталости в номинальных напряжениях σ_a и деформациях e_a являются:

- область I — $\sigma_b \geq \sigma_a \geq \sigma_T$, $e_k \geq e_a \geq e_T = \sigma_T/E$, $10^0 \leq N \leq 10^4 - 10^5$;
- область II — $\sigma_T \geq \sigma_a \geq \sigma_{-1}$, $e_T \geq e_a \geq \sigma_{-1}/E$, $10^4 \leq N \leq 10^7$;
- область III — $\sigma_{-1} \geq \sigma_a \rightarrow 0$, $\sigma_{-1}/E \geq e_a \rightarrow 0$, $10^7 \leq N \rightarrow \infty$.

Здесь σ_a , e_a — амплитуда циклических напряжений и деформаций; σ_b , σ_T , σ_{-1} — пределы прочности, текучести и выносливости, определяемые при стандартных испытаниях; E — модуль упругости; e_T — деформация предела текучести ($e_T = \sigma_T/E$); e_k — истинная разрушающая деформация.

Сложная по форме обобщенная кривая усталости (см. рис. 2, сплошная линия) для инженерных расчетов на усталость в областях I – III с достаточной точностью аппроксимируется степенными выражениями для каждой из областей

$$\sigma_{ai} N^{m_{\sigma_i}} = C_{i\sigma}, e_{ai} N^{m_{e_i}} = C_{ie}, \quad (2)$$

где i — индекс соответствующей области; m_i , C_i — характеристики материала, зависящие от прочности и пластичности.

Для кривой усталости, используемой в традиционных инженерных расчетах при $N \leq 10^7$, в соответствии с (1) и допущением о статическом разрушении при $N = 1/4$ можно принять:

- область I — $C_i = \sigma_b (1/4)^{m_{\sigma_i}}$, $m_{\sigma_i} = 0,04 - 0,06$;
- область II — $C_i = \sigma_T$, $m_{\sigma_i} = 0,08 - 0,12$;
- область III — $C_i = \sigma_{-1}$, $m_{\sigma_i} = 0$.

В области I согласно рис. 2 в каждом из циклов имеет место нелинейная связь между напряжениями и деформациями (рис. 3).

Для циклически стабилизирующихся сталей при мягком нагружении с заданной амплитудой

напряжений $\sigma_a = \text{const}$ или при жестком нагружении с заданной амплитудой деформации $e_a = \text{const}$ в исходном полуцикле ($k = 0$) в упругой области ($\sigma \leq \sigma_T$)

$$\sigma = eE. \quad (3)$$

Для упругопластической области в нулевом и k -полуциклах

$$\sigma = \sigma_T (e/e_T)^{m(0)}, \quad S(k) = (\epsilon^{(k)}/\epsilon_T)^{m(k)}, \quad (4)$$

где $m(0)$, $m(k)$ — показатели упрочнения.

В поверочных уточненных расчетах циклической прочности при $N \leq 10^{10}$ по деформационным критериям [7, 9, 17, 24 – 26] используются условные упругие напряжения, пропорциональные реальным упругим и упругопластическим деформациям (см. рис. 2):

$$\sigma^* = eE, \sigma_a^* = e_a E. \quad (5)$$

Принимая, как и ранее, что однократное статическое разрушение происходит при реализации 1/4 цикла (в нулевом полуцикле $k = 0$), получим истинную деформацию

$$e_k = \ln \frac{1}{1 - \psi_k}, \quad (6)$$

где ψ_k — относительное сужение при статическом разрыве.

Тогда исходя из (2), можно записать

$$C_{ei} = e_k (1/4)^{m_{e_i}}. \quad (7)$$

Показатель степени m_{e_i} в (2), (7) больше m_{σ_i} и с увеличением статической прочности возрастает ($0,5 \leq m_{e_i} \leq 0,6$).

Для областей I – III в соответствии с рис. 3 амплитуда деформаций e_a складывается из пластических e_{pa} и упругих e_{ea} деформаций:

$$e_a = e_{pa} + e_{ea} = e_{pa} + \sigma_a/E. \quad (8)$$

Используя (2) и (8), получим

$$e_a = \frac{C_e}{N^{m_e}} + \frac{C_\sigma}{EN^{m_\sigma}}. \quad (9)$$

При уточненной оценке долговечности N во всем диапазоне чисел циклов (до 10^{12}) можно принять, как и ранее, разрушающей амплитудой напряжений в первой четверти цикла сопротивление разрыву в шейке S_k , определяемое экспериментально. Тогда на основе (2) находим

$$C_\sigma = S_k (1/4)^{m_\sigma}. \quad (10)$$

Окончательно на основе (2), (7), (9) и (10) уравнение обобщенной кривой усталости в деформациях примет вид

$$e_a = \frac{e_k}{(4N)^{m_e}} + \frac{S_k}{E(4N)^{m_\sigma}}. \quad (11)$$

Для конструкционных сталей можно использовать корреляционную связь между характеристиками прочности и пластичности:

$$S_k = \sigma_B(1 + 1,4\psi_k). \quad (12)$$

В области малоциклового усталости I (см. рис. 2) возникают макропластические деформации ($e_{pa} > e_{ea}$), в области классической многоциклового усталости II — микропластические деформации ($e_{pa} < e_{ea}$), а в области гигацикловой усталости III основными являются упругие деформации ($e_{ea} > e_{pa}$) [7, 9, 19, 24].

На рис. 4 показаны результаты испытаний при жестком и мягком малоцикловом нагружении и расчета для малоуглеродистой стали 22К (рис. 4, а) [7] и высокопрочной стали У10 (рис. 4, б) [9]. Расчет проводили по уравнениям (8), (11) для размахов деформаций $\Delta e_p = 2e_{pa}$, $\Delta e_e = 2e_{ea}$ и $\Delta e = 2e_a$ и долговечности N в диапазоне от 0,25 до $1,4 \cdot 10^9$.

Для числа циклов $N \geq 10^7$ в области гигацикловой усталости III для высокоуглеродистой подшипниковой стали У10 величина $\sigma_a = \sigma_{-1}$ (предел выносливости) и по выражениям (8) и (9) $e_{pa}/e_{ea} < 0,1$. В связи с этим для сталей в области III по рис. 2 пластическими деформациями можно пренебречь.

Прямое экспериментальное определение долговечности $N = 10^{12}$ гипотетически можно получить только на магнитоэлектрических установках с частотой нагружения 20 кГц при времени непрерывного нагружения более 1 года. Пока максимально достигнутые в лабораториях разрушающие числа циклов менее 10^{10} .

Для каждого из i -режимов с числом циклов n_i эксплуатационных механических воздействий $Q_m^3(\tau)$ (см. рис. 1) можно вычислить (аналитически, численно) или определить экспериментально [7, 26] локальные амплитуды деформаций $e_{ai}^3(\tau)$, а также амплитуды фактических $\sigma_{ai}^3(\tau)$ или условных $\sigma_{ai}^{*3}(\tau)$ напряжений:

$$\{e_{ai}, \sigma_{ai}, \sigma_{ai}^*\} = F\{Q_{mi}(\tau)/F, \alpha_\sigma m\}, \quad (12)$$

где F — характеристика опасного сечения; α_σ — теоретический коэффициент концентрации напряжений.

Этим режимам по выражениям (5) и (12) соответствуют свои расчетные циклы до разруше-

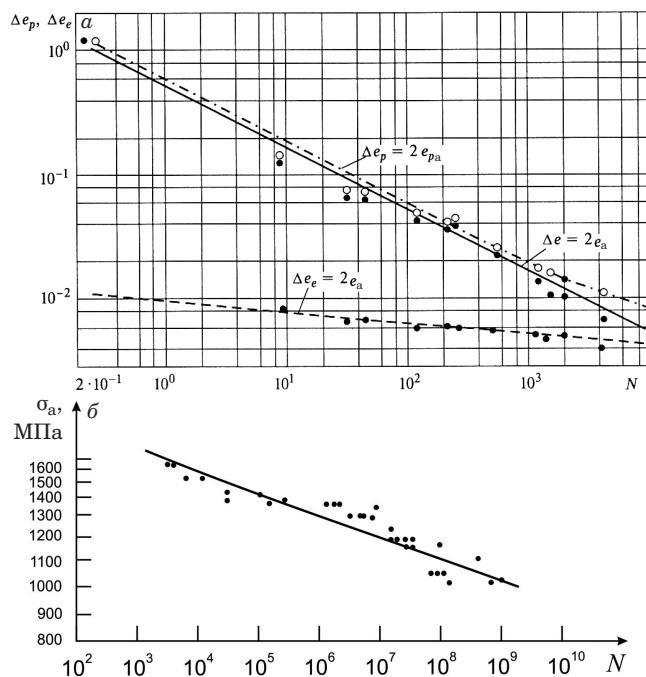


Рис. 4. Связь между размахами деформаций, амплитудами напряжений и числом циклов до разрушения: а — сталь 22К, жесткое нагружение; б — сталь У10, мягкое нагружение

Fig. 4. Dependence between the range of strains and the number of cycles to fracture: а — Steel 22K, hard loading; б — Steel U10, soft loading

ния N_i . По величинам n_i и N_i могут быть вычислены накопленные повреждения d_i для i -режима:

$$d_{mi} = n_i/N_i. \quad (13)$$

По гипотезе линейного суммирования для блока напряжения по рис. 1 общее повреждение

$$d_{m6} = \sum_i (n_i/N_i). \quad (14)$$

Рассчитанные по уравнениям (5), (14) кривые усталости в амплитудах условных напряжений σ_a^* для стали 22К показаны на рис. 5.

Разрушение при перечисленных выше режимах основного механического нагружения $Q_m^3(\tau)$ для всех i -режимов определяется по условию достижения суммарного повреждения критической величины, принимаемой равной 1,0:

$$\sum_i (n_i/N_i) = 1. \quad (15)$$

Учет наложения на основной режим колебательного, вибрационного и аэрогидроакустического нагружений

Как отмечено выше, на каждый из i -режимов основного нагружения $Q_m^3(\tau)$ в процессе эксплуатации могут накладываться колебания и вибрации с нагрузками $Q_B^3(\tau)$ в соответствии с рис. 1.

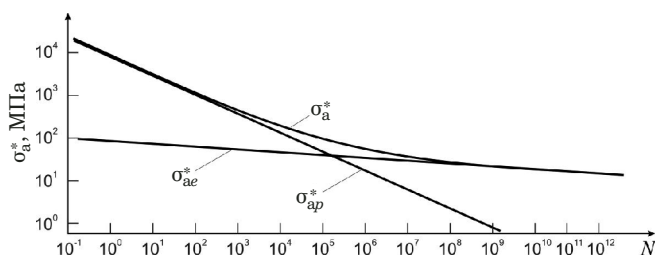


Рис. 5. Расчетные обобщенные кривые усталости для стали 22К

Fig. 5. Theoretical generalized fatigue curves for Steel 22K

В большинстве случаев штатной (нормальной) эксплуатации при надлежащем уровне расчетно-экспериментальных проектных обоснований нагрузки $Q_B(\tau)$ сравнительно невелики — $Q_B(\tau) \ll Q_M(\tau)$, а амплитуды вибронпряжений $\sigma_{ав}$ оказываются ниже амплитуд напряжений σ_a от основного нагружения $Q_M(\tau)$ даже для больших чисел циклов N_B^0 (до $10^9 - 10^{10}$).

Однако указанные выше наложенные воздействия $Q_B^0(\tau)$ на $Q_M(\tau)$ могут существенно изменить эту ситуацию.

Систематические исследования, проведенные в ИМАШ, ЦАГИ, а также ИЭС им. Патона, показали, что снижение сопротивления циклическому нагружению при двухчастотном нагружении и совместном воздействии $Q_M(\tau)$ и $Q_B(\tau)$ определяется отношением $\sigma_{ав}/\sigma_a$ (или $\sigma_{ав}/\sigma_a^*$) и соответствующими им частотами f_B и f (рис. 6) [1 – 7, 16, 19, 21, 22, 24].

В соответствии с полученными экспериментальными данными это снижение может определяться по степенной зависимости

$$N_i/N_{Bi} = (f_B/f)^{\chi(\sigma_{ав}/\sigma_a)}, \quad (16)$$

где χ — коэффициент влияния двухчастотности, определяемый экспериментально. Для исследованных конструкционных сталей влияние χ зависит от механических свойств и его значение находится в пределах от 0,5 до 2,0.

Из выражения (16) следует, что долговечность N_i при действии высокочастотных напряжений на заданном i -режиме снижается ($N_i < N_{Bi}$):

$$N_{Bi} = N_i (f_B/f)^{-\chi(\sigma_{ав}/\sigma_a)}. \quad (17)$$

Тогда дополнительные наложенные повреждения от действия $Q_M(\tau)$, $Q_B(\tau)$ и σ_a , $\sigma_{ав}$ возрастают до величины

$$d_{Bi} = d_i(n_i/N_{Bi}). \quad (18)$$

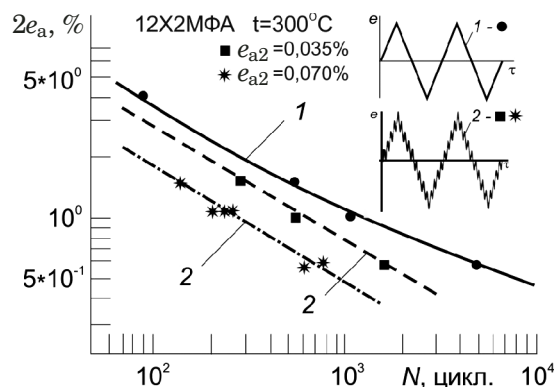


Рис. 6. Изменение долговечности при двухчастотном нагружении стали 12Х2МФА, жесткое нагружение с $f_B/f = 1500$

Fig. 6. Change of the fatigue life under two-frequency loading of steel 12Kh2MFA, a hard loading $f_B/f = 1500$

Аналогично можно учесть влияние аэрогидроакустических воздействий $Q_a(\tau)$, дополнительно снижающих долговечность

$$N_{bai} = N_{Bi} (f_a/f)^{-\chi(\sigma_{ав}/\sigma_a)} \quad (19)$$

и увеличивающих повреждение

$$d_{bai} = d_{Bi} (n_i/N_{bai}). \quad (20)$$

Тогда при комбинированном механическом $Q_M(\tau)$, вибрационном $Q_B(\tau)$ и аэрогидроакустическом $Q_a(\tau)$ нагружении по правилу линейного суммирования повреждений с использованием (15) предельное состояние по критерию циклической прочности будет достигаться раньше, чем при учете только основной механической нагруженности $Q_M(\tau)$:

$$\sum_i (n_i/N_{bai}) = 1. \quad (21)$$

Эти подходы распространяются как на анализ результатов экспериментальных исследований на образцах, так и на расчет реальных элементов при эксплуатации.

Заключение

Уточненный поверочный расчет циклической прочности и долговечности по (21) становится все более актуальным, когда возрастают все рабочие параметры эксплуатируемых высокоответственных машин. Это относится к эксплуатационным режимам с возрастающими скоростями, давлениями с повышенными пульсациями, механическими колебаниями и вибрациями, аэрогидроакустическими нагрузками.

Дальнейшие фундаментальные исследования, планируемые в ИМАШ РАН, в этих направлениях на долгосрочный период до 2030 г. отражены в п. 2.3.2 «Машиностроение» в части мно-

гокритериального связного анализа, обеспечения и повышения прочности, надежности и безопасности машин (п. 2.3.2.2) Программы фундаментальных исследований РАН [27].

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда. Проект 20-19-00769-П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы прочности и безопасности водо-водяных энергетических реакторов. Серия «Исследования напряжений и прочности ядерных реакторов». — М.: Наука, 2008. — 446 с.
2. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Maslov S. V., et al.** Investigation of the Influence of Operational Loading Regimes on the Service Life of Nuclear Power Plants / *Advanced Structured Materials. Multiscale Solid Mechanics. Strength, Durability, and Dynamics. Chapter 24.* — Springer Nature, Switzerland AG, Cham. 2021. Vol. 141. P. 319 – 330. DOI: 10.1007/978-3-030-54928-2_24
3. **Burns D., Johnson S., Okunev V. S., et al.** Nuclear Materials. — London: IntechOpen, 2021. — 138 p. DOI: 10.5772/intechopen.83315
4. Прочность и ресурс ЖРД. Серия «Исследование напряжений и прочности ракетных двигателей». — М.: Наука, 2011. — 525 с.
5. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O., Yudin O. N.** Analytical, experimental, and numerical methods for the analysis of strength and service life of rocket engines / *Procedia Structural Integrity*. 2022. Vol. 40. P. 264 – 274. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.04.036
6. Локальные критерии прочности, ресурса и живучести авиационных конструкций. Исследования прочности, ресурса и безопасности летательных аппаратов. — Новосибирск: Наука, 2017. — 600 с.
7. **Махутов Н. А.** Прочность и безопасность. Фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
8. **Кобаев В. П.** Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 364 с.
9. Прикладные задачи конструкционной прочности и механики разрушения технических систем / Отв. ред. В. В. Москвичев. — Новосибирск: Наука, 2021. — 796 с. DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1
10. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O.** Assessment of Extreme Thermo-Mechanical States of Engineering Systems under Operating Loading Conditions / *Acta Mechanica*. 2021. Vol. 5. N 232. P. 1829 – 1839. DOI: 10.1007/s00707-020-02920-3
11. Институт машиноведения им. А. А. Благодного Российской академии наук / Кто есть кто в современном мире. Национальное достояние. Вып. VII. — М.: Международный объединенный биографический центр, 2009. С. 270 – 387.
12. Достижения и задачи машиноведения. — М.: МГФ «Знание», 2006. — 416 с.
13. **Махутов Н. А., Фортон В. Е.** Машиностроение России: перспективы и риски развития. — М.: Наука, 2017. — 104 с.
14. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно технические аспекты. Тома 1–64. — М.: МГОФ «Знание», 1998 – 2022.
15. **Махутов Н. А., Гаденин М. М., Чернявский О. Ф., Чернявский А. О.** Механические свойства материалов в расчетах малоциклового деформирования конструкций / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 6. С. 52 – 59. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-52-59
16. **Гаденин М. М.** Исследование закономерностей сопротивления деформированию и накопления повреждений при нерегулярном малоциклоном нагружении / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 11. С. 55 – 63. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-55-63

17. **Махутов Н. А., Гаденин М. М., Чернявский О. Ф., Чернявский А. О.** Свойства материалов в расчетах малоциклового деформирования конструкций / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 6. С. 52 – 59. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-52-59
18. **Смирнова Л. Л., Зинин А. В.** Структурные особенности накопления повреждений при комбинированном циклическом нагружении / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 5. С. 46 – 51. DOI: 10.26896/1028-6861-2019 – 85-5-46-51
19. **Гаденин М. М.** Исследование повреждаемости и долговечности при одно- и двухчастотных режимах нагружения на основе деформационных и энергетических подходов / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 6. С. 44 – 52.
20. **Зинин А. В., Бычков Н. Г., Першин А. В. и др.** Термодинамическая прочность жаропрочного сплава и кинетика накопления повреждений при наложении вибрационных нагрузок / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 2. С. 53 – 55.
21. **Гаденин М. М.** Исследование влияния соотношения амплитуд деформаций при двухчастотном циклическом нагружении / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 12. С. 50 – 56. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-50-60
22. **Гаденин М. М.** Расчетно-экспериментальная оценка роли соотношения частот в изменении долговечности при двухчастотных режимах деформирования / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. I. С. 64 – 71. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71
23. **Лепов В. В.** Надежность и ресурс технических систем в экстремальных условиях эксплуатации / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 6. С. 36 – 39. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-6-36-39
24. **Гаденин М. М.** Особенности кинетики диаграмм циклического упругопластического деформирования при наличии в циклах выдержек и наложении на них переменных напряжений / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 12. С. 46 – 53. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-12-46-53
25. **Махутов Н. А.** Безопасность и риски: системные исследования и разработки. — Новосибирск: Наука, 2017. — 724 с.
26. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭ Г-7-002 – 86. Правила и нормы в атомной энергетике). — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 525 с.
27. Программа фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 – 2030 гг.) Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 31.12.2020 г., № 3684-р. (в ред. от 21.04.2022). <http://www.ras.ru/scientificactivity/planrf.aspx?ysclid=la0yuu4t3h62289311> (дата обращения 02.11.2022).

REFERENCES

1. Problems of strength and safety of water-moderated power reactors. The series “Researches of stresses and strength of nuclear reactors”. — Moscow: Nauka, 2008. — 446 p. [in Russian].
2. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Maslov S. V., et al.** Investigation of the Influence of Operational Loading Regimes on the Service Life of Nuclear Power Plants / *Advanced Structured Materials. Multiscale Solid Mechanics. Strength, Durability, and Dynamics. Chapter 24.* — Springer Nature, Switzerland AG, Cham. 2021. Vol. 141. P. 319 – 330. DOI: 10.1007/978-3-030-54928-2_24
3. **Burns D., Johnson S., Okunev V. S., et al.** Nuclear Materials. — London: IntechOpen, 2021. — 138 p. DOI: 10.5772/intechopen.83315
4. Strength and resource of liquid-fuel rocket engines. The series “Researches of rocket engines stresses and strength”. — Moscow: Nauka, 2011. — 525 p. [in Russian].

5. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O., Yudin O. N.** Analytical, experimental, and numerical methods for the analysis of strength and service life of rocket engines / *Procedia Structural Integrity*. 2022. Vol. 40. P. 264 – 274. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.04.036
6. Local criteria of strength, resource and survivability of aviation structures. The series “Researches of strength, resource and safety of aircrafts”. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 600 p. [in Russian].
7. **Makhutov N. A.** Strength and safety. Fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
8. **Kogaev V. P.** Strength calculations at stresses, variable in time. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1993. — 364 p. [in Russian].
9. Applied problems of a structural integrity and fracture mechanics of technical systems / Ed. by V. V. Moskvichev. — Novosibirsk: Nauka, 2021. — 796 p. [in Russian]. DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1
10. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O.** Assessment of Extreme Thermo-Mechanical States of Engineering Systems under Operating Loading Conditions / *Acta Mechanica*. 2021. Vol. 5. N 232. P. 1829 – 1839. DOI: 10.1007/s00707-020-02920-3
11. The A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences / Who is who in the up-to-date world. National property. Issue VII. — Moscow: International joint biographic centre, 2009. P. 270 – 387 [in Russian].
12. Achievements and machine sciences problems. — Moscow: MGF “Znanie”, 2006. — 416 p. [in Russian].
13. **Makhutov N. A., Fortov V. E.** Machinery Manufacture of Russia: Prospects and Risks of Evolution. — Moscow: Nauka, 2017. — 104 p. [in Russian].
14. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Vols. 1 – 64. — Moscow: MGOF “Znanie”, 1998 – 2022 [in Russian].
15. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Cherniavsky O. F., Cherniavsky A. O.** Mechanical properties of materials in calculations of low cycle deformation of structures / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 6. P. 52 – 59 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-52-59
16. **Gadenin M. M.** Study of the regularities of resistance to deformation and damage accumulation under irregular low cycle loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 11. P. 55 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-55-63
17. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Cherniavsky O. F., Cherniavsky A. O.** Mechanical properties of materials in computations of low cycle deformation of structures / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 88. N 6. P. 52 – 59 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-52-59
18. **Smirnova L. L., Zinin A. V.** Structural features of damages accumulation in conditions of combined cyclic loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 5. P. 46 – 51 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-5-46-51
19. **Gadenin M. M.** Damage and life-time research of the structures in conditions of single and two-frequency loading modes using strain and energy approaches / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2017. Vol. 83. N 6. P. 44 – 52 [in Russian].
20. **Zinin A. V., Bychkov N. G., Perchin A. V., et al.** Thermal Cyclic Strength of ZhS6U Superalloy and Kinetics of Damage Accumulation under the Impact of Vibration Loads / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2017. Vol. 83. N 2. P. 53 – 55 [in Russian].
21. **Gadenin M. M.** Study of the effect of strain amplitude ratio at two-frequency cyclic loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 50 – 56 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-50-60
22. **Gadenin M. M.** Calculation-and-experimental estimation of the role of the frequency ratio in changing the endurance at two-frequency deformation modes / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 1. Part I. P. 64 – 71 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71
23. **Lepov V. V.** The Reliability and Lifetime of Engineering Systems in Extreme Operation Conditions / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 6. P. 36 – 39 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-6-36-39
24. **Gadenin M. M.** Specificities of the kinetics of the cyclic elastoplastic deformation diagrams at dwells in cycles and superimposition of variable stresses on them / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 12. P. 46 – 53 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-12-46-53
25. **Makhutov N. A.** Safety and risks: system researches and developments. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 724 p. [in Russian].
26. Norms of computation on strength of the equipment and pipelines of nuclear power installations. PNAE G-7-002 – 86. — Moscow: Énergoatomizdat, 1989. — 525 p. [in Russian].
27. The Program of fundamental scientific researches in the Russian Federation for the long-term period (2021 – 2030). It is approved as the Order of the Government of the Russian Federation of 31.12.2020, N 3684-r. (in an edition of 21.04.2022). <http://www.ras.ru/scientificactivity/planrf.aspx?ysclid=la0yuu4t3h62289311> (date of the address 02.11.2022).

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-63-73>

УТОЧНЕННЫЙ КРИТЕРИЙ РАССЛОЕНИЯ ПРИ ИЗГИБЕ КОМПОЗИТНОЙ БАЛКИ

© Александр Николаевич Полилов, Данила Денисович Власов,
Николай Алексеевич Татусь*

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4;

*e-mail: nikalet@mail.ru

*Статья поступила 11 января 2023 г. Поступила после доработки 17 февраля 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

В полимерных волокнистых композитах межслойная прочность определяется главным образом прочностью матрицы, которая значительно ниже прочности волокон. По этой причине анализ разрушения расслоением чрезвычайно важен для оценки работоспособности композитных элементов конструкций. При проектировании ответственных конструкций необходимо знать значение предела прочности на межслойный сдвиг, поэтому стандартизован метод изгиба короткой балки. В теории изгиба традиционно предполагается независимость касательных напряжений и межслойной сдвиговой прочности от длины и ширины балки. Однако в большинстве экспериментальных работ подтверждается обратное — геометрия образца влияет на значение критических напряжений. Авторами предложен линейный критерий разрушения, позволяющий объяснить и количественно описать зависимость межслойной сдвиговой прочности от геометрии образца. Исследовано влияние неоднородности межслойных касательных напряжений по ширине балки на критические напряжения. На основании строгого решения задачи изгиба показано, что учет уточненного распределения касательных напряжений дает незначительную поправку к определяемому значению межслойной прочности, что позволяет использовать при расчетах простейшее параболическое распределение по высоте. Результаты анализа подтверждаются испытаниями на трехточечный изгиб коротких композитных балок различной ширины. Представлен анализ результатов усталостных испытаний коротких балок из углепластика. С помощью предложенного линейного критерия разрушения установлена связь кривых усталости полимерных волокнистых композитов при растяжении с кривыми усталости, полученными при циклическом трехточечном изгибе коротких балок. Даны оценки масштабного эффекта прочности на основе энергетического критерия расслоения с учетом и без учета уточненного распределения межслойных касательных напряжений.

Ключевые слова: полимерный слоистый композит; стеклопластик; углепластик; изгиб короткой балки; распределение касательных напряжений; межслойная сдвиговая прочность; расслоение; усталость; масштабный эффект прочности.

SPECIFIED CRITERION FOR DELAMINATION UPON BENDING OF A COMPOSITE BEAM

© Alexander N. Polilov, Danila D. Vlasov, Nikolai A. Tatus'*

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Malyy Kharitonyevsky Per., Moscow, 101000, Russia; *e-mail: nikalet@mail.ru

Received January 11, 2023. Revised February 17, 2023. Accepted March 30, 2023.

The interlayer strength in polymer fiber composites is characterized mostly by the strength of the matrix, which is much lower than fiber strength. For this reason, the analysis of fracture occurred through delamination is extremely important for assessing the operability of composite structural elements. When designing critical structures, it is necessary to know the interlayer shear strength, for which the method of bending a short beam has been standardized. The shear stresses and the interlayer shear strength in bending theory are traditionally assumed to be independent of the length and width of the beam. However, a large number of experimental studies prove the opposite fact that the geometry of the specimen affects the value of critical stresses. The linear fracture criterion proposed by the authors allows explanation and quantitative description of the interlayer shear strength dependence on the geometry of the specimen. The influence of the heterogeneity of interlayer shear stresses across the beam on the critical stresses is analyzed. A strict solution of the bending problem showed that taking into account the specified shear stress distribution gives an insignificant correction to the determined value of the interlayer strength, which makes it possible to use a simplest parabolic distribution in height. The results of the

analysis are confirmed in three-point bending tests of short composite beams of different widths. The results of fatigue tests of short beams made of carbon fiber reinforced plastic are analyzed. The relationship between tensile fatigue curves of polymer fiber composites and the fatigue curves obtained in cyclic three-point bending test of short beams has been revealed using the proposed linear fracture criterion. The estimation of the strength scale effect on the basis of the energy criterion of delamination with and without taking into account the refined distribution of interlayer shear stresses is presented.

Keywords: polymer layered composite; carbon fiber reinforced plastic; glass fiber reinforced plastic; short beam bending; shear stress distribution; interlayer shear strength; delamination; fatigue; scale effect of the strength.

Введение

Расслоение — наиболее распространенный тип дефекта и вид разрушения полимерных слоистых композитов типа стекло- и углепластиков [1, 2]. Любое разрушение композитных панелей начинается с расслоения или сопровождается им. Касательные напряжения при изгибе необходимо было учитывать для деревянных балок, для металлов эти напряжения не играют никакой роли. Однако с появлением полимерных волокнистых композитов [3, 4], у которых межслойная сдвиговая прочность [5 – 8] намного ниже прочности вдоль волокон, вновь возник интерес к анализу распределения касательных напряжений [9 – 12]. Стандартизован простейший метод испытания на изгиб короткой балки [13, 14] в целях определения межслойной сдвиговой прочности через максимальное касательное напряжение, рассчитанное по формуле Журавского. Вопреки принятой теории оказалось, что межслойная прочность зависит от длины и ширины образца. Исходя из элементарной теории изгиба, используемой в стандартах, объяснить это не представляется возможным.

Цель данной работы — обоснование применимости критерия прочности, учитывающего влияние не только касательных, но и нормальных напряжений, а также позволяющего количественно описать влияние геометрии образца на критическое напряжение, определяющее межслойную сдвиговую прочность. Критерий развит на случай циклического нагружения, и на основе энергетического критерия количественно оценен масштабный эффект прочности при разрушении расслоением.

Критерий расслоения композитных балок при изгибе

Композитные образцы при изгибе могут разрушаться либо от нормальных, либо от касательных напряжений, что зависит от размеров образца. Для наибольших нормальных и касательных напряжений при трехточечном изгибе известны следующие формулы [15]:

$$\sigma_{\max} = \frac{3}{2} \frac{Pl}{wh^2},$$

$$\tau_{\max} = \frac{3}{4} \frac{P}{wh}, \quad (1)$$

где P — приложенная центральная сила; l — длина пролета; w , h — ширина и толщина образца в виде балки прямоугольного сечения.

Отношение $\tau_{\max}/\sigma_{\max} = h/2l \leftrightarrow \tau^*/\sigma^*$ показывает, что при изгибе коротких образцов касательные напряжения могут раньше достигнуть предела прочности τ^* , чем нормальные напряжения — σ^* , при этом происходит разрушение от межслойного сдвига.

Распределение касательных напряжений по толщине балки обычно предполагается параболическим (рис. 1):

$$\tau_{xz} = \frac{3P}{wh^3} \left(\frac{h^2}{4} - z^2 \right).$$

В этом заключено известное противоречие. «Гипотеза плоских сечений», допускающая только поворот первоначально плоских сечений, приводит к линейной эпюре нормальных напряжений по вертикальной координате (по толщине балки). Тогда распределение касательных напряжений из уравнения равновесия оказывается квадратичным (параболическим). Но само наличие касательных напряжений неизбежно приводит к некоторому искажению сечения, которое перестает быть плоским. Это противоречие обычно обходят допущением малости касательных напряжений — искажение сечения мало, тогда распределение похоже на параболическое.

Испытания на изгиб коротких композитных балок стандартизованы и широко используются для определения межслойной сдвиговой прочности τ^* в предположении независимости касательных напряжений от продольной координаты. В то же время, как видно из рис. 1, критическое касательное напряжение $\tau^* = \tau_{\max}$, рассчитанное по формуле Журавского (1), зависит от отношения пролета l к толщине h балки. Для объяснения этого эффекта в [16] предложен линейный критерий расслоения, согласно которому на межслойное разрушение по плоскости, нормальной оси z (см. рис. 1), влияют не только касательные τ_{xz} , но и нормальные σ_x напряжения. Это можно объяснить неоднородностью слоистого

композита, в котором при растяжении-сжатии вдоль оси x возникают поперечные σ_z напряжения (из-за разности в коэффициентах Пуассона компонентов). Точный учет поперечных напряжений, возникающих, в частности, вблизи нижних опор и верхнего нагружающего цилиндра, в элементарной постановке затруднителен, поэтому для инженерных методических приложений приходится ограничиваться балочным приближением.

Разрушение должно начаться, когда некоторая функция от нормальных σ_x и касательных τ_{xz} напряжений достигает критического значения. Можно предположить, что эта функция — линейная. Если такого предположения достаточно для описания наблюдаемых эффектов, то нет смысла усложнять вид данной функции. Тогда критерий расслоения принимается в виде достижения критического значения линейной комбинацией нормальных и касательных напряжений:

$$\sigma_x + m\tau_{xz} = c, \quad (2)$$

где m, c — экспериментально определяемые параметры материала.

Согласно критерию (2) расслоение должно начаться на расстоянии z_0 от нейтральной оси, где впервые достигает критического значения линейная комбинация касательных τ_{xz} и нормальных σ_x напряжений. Касательные напряжения в элементарной теории не зависят от продольной координаты, а нормальные линейно растут вдоль оси x — от нижней опоры к середине балки. Поэтому наиболее опасным согласно (2) оказывается сечение под центральной нагрузкой, где в балочном приближении распределения напряжений при трехточечном изгибе имеют вид [17]:

$$\sigma_x = \frac{3Plz}{wh^3}, \quad \tau_{xz} = \frac{3P}{wh^3} \left(\frac{h^2}{4} - z^2 \right). \quad (3)$$

Если подставить (3) в критерий (2), критическая нагрузка P^* становится связанной с z квадратичной зависимостью и координата начала расслоения z_0 определяется минимумом критической нагрузки, т.е. находится из условия $\partial P^*/\partial z = 0$:

$$z_0 = \frac{l}{2m}. \quad (4)$$

Подставив отношение (4) в (3) и в (2), можно определить критическую силу P^* , выраженную из формулы (1) через предельное максимальное

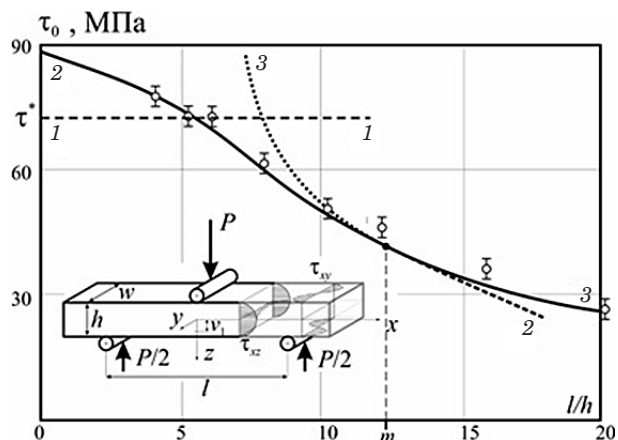


Рис. 1. Схема испытаний на изгиб и экспериментальная зависимость межслойной сдвиговой прочности τ_0 однонаправленного стеклопластика от отношения пролета балки l к ее толщине h : 1 — соответствует (1), 2 — (5), 3 — (7)

Fig. 1. Bending test diagram and experimental dependence of the interlayer shear strength τ_0 of unidirectional GFRP on the ratio of the beam span l to the beam thickness h : line 1 corresponds to (1), 2 — (5), 3 — (7)

касательное напряжение, которое будем называть межслойной сдвиговой прочностью τ_0 :

$$\tau_0 = \frac{mc}{m^2 + l^2/h^2}. \quad (5)$$

Из (5) следует зависимость сдвиговой прочности от отношения длины пролета к толщине балки. За межслойную сдвиговую прочность можно принять предел $\tau^* = c/m$, к которому стремится прочность при уменьшении пролета, когда исчезает влияние нормальных напряжений.

Формула (4) для координаты начала расслоения показывает, что z_0 увеличивается с ростом длины пролета, пока эта координата не выйдет на поверхность балки ($z = h/2$), где касательные напряжения равны нулю и критерий вида (2) при $|z_0| \geq h/2 \rightarrow l/h \geq m$ теряет смысл. Другими словами, критерий разрушения формально сохраняет вид (2) при допущении $\tau_{xz} = 0 \Rightarrow \sigma_x = c$.

Для удобства определения параметров критерия (2) из обработки результатов экспериментов можно вместо (5) использовать обратную зависимость, линейную от $(l/h)^2$:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{m}{c} + \frac{1}{mc} \left(\frac{l}{h} \right)^2. \quad (6)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные данные (см. рис. 1) по изгибу стеклопластиковых образцов в разных координатах. Видно, что в пределах $(l/h)^2 < m^2$ (см. рис. 2, а), в которых справедливы критерий (2) и (5), данные хорошо ложатся на прямую линию 1 согласно (6).

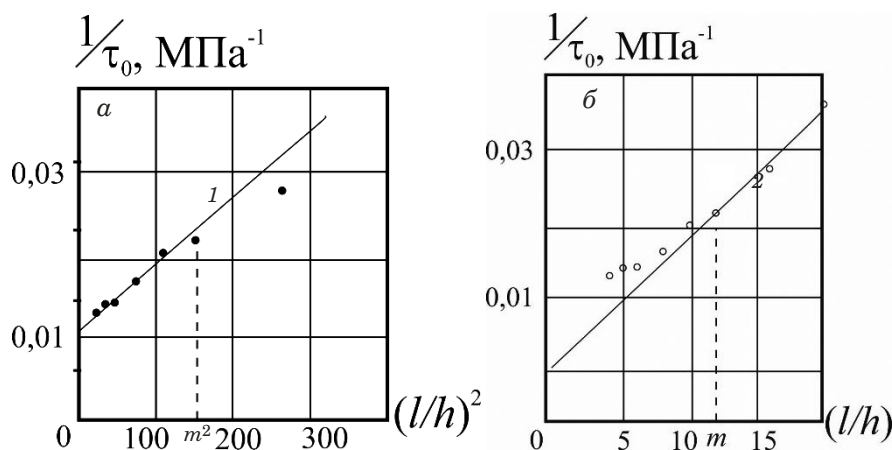


Рис. 2. Экспериментальные данные в координатах $1/\tau_0 - (l/h)^2$ (а) и в координатах $1/\tau_0 - l/h$ (б)

Fig. 2. Experimental data in coordinates $1/\tau_0 - (l/h)^2$ (a) and in coordinates $1/\tau_0 - l/h$ (b)

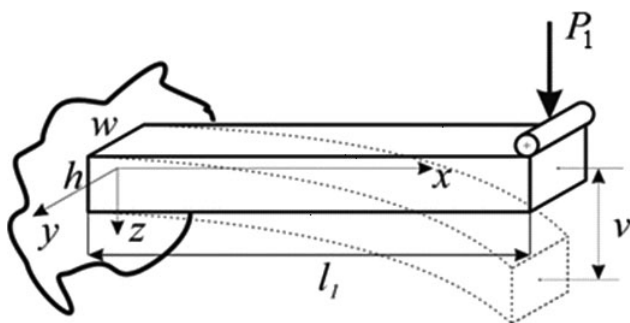


Рис. 3. Расчетная схема консольной балки, нагруженной перерезывающей силой P_1

Fig. 3. Calculation diagram of the cantilever beam loaded by the force P_1

При $(l/h) < m$ из (4) следует $z_0 < h/2$, когда происходит расслоение. При граничном значении длины $l = mh$ координата разрушения выходит на нижнюю поверхность балки. При $(l/h) > m$ условие (4) теряет смысл, так как разрушение должно было бы происходить вне образца. Поэтому при $(l/h) > m$ следует принять $z_0 = h/2$, $\tau_{xz} = 0$ и критическую нагрузку можно определить через критическое напряжение c :

$$P = \frac{2wh^2c}{3l}, \quad \tau_0 = \frac{hc}{2l}. \quad (7)$$

Константу c будем считать пределом прочности при изгибе длинных балок; отношение $l/h = m$ разделяет области разрушения от расслоения и от растяжения. Как видно из рис. 2, б, при $l/h > m$ прямая линия 2 согласно (7), полученная из обычных формул (1), (3), но выраженная через τ_0 , хорошо согласуется с экспериментом.

На рис. 1 кривые 2 (5) и 3 (7) касаются друг друга, так как при $l/h = m$ совпадают не только их значения, но и их производные. Гипербола 3 (7) остается всегда выше, чем полученная по кри-

терию (2) кривая 2 (5). Точка касания определяет значения параметров m и c . Критерий (2), учитывающий совместное влияние нормальных и касательных напряжений, дает более точное описание зависимости межслойной сдвиговой прочности от размеров балки, чем традиционный критерий $\tau_0 = \tau^*$ (штриховая горизонтальная линия 1 на рис. 1), и позволяет получить единую гладкую зависимость критической нагрузки от длины балки для разных видов разрушения.

Решение Сен-Венана – Лехницкого для изотропной и ортотропной балки

Стандартная гипотеза для решения задачи изгиба состоит в том, что возникающие касательные напряжения предполагаются зависящими только от вертикальной координаты z , что отражено в формуле Журавского (3). На самом деле касательные напряжения, возникающие под действием перерезывающей силы, зависят и от поперечной координаты y [18, 19], что было доказано для изотропной балки Сен-Венаном и впоследствии для ортотропной балки С. Г. Лехницким [20].

Изотропная балка. Для упрощения последующих выкладок рассмотрим консольную балку (рис. 3), нагруженную концевой силой $P_1 = P/2$. Будем считать, что все компоненты тензора напряжений равны нулю, кроме: $\sigma_{xx} \equiv \sigma_x$, $\sigma_{xy} \equiv \tau_{xy}$, $\sigma_{xz} \equiv \tau_{xz}$.

С помощью гипотезы «плоских сечений» нормальные напряжения выразим следующим образом:

$$\sigma_x = -P_1(l_1 - x)z/I, \quad I = wh^3/12. \quad (8)$$

С учетом принятых гипотез уравнение равновесия имеет вид

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \frac{P_1 z}{I} = 0. \quad (9)$$

Отсюда, вводя функцию напряжений F , можно получить возникающие в балке касательные напряжения:

$$\tau_{xy} = -\frac{\partial F}{\partial z},$$

$$\tau_{xz} = \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{P_1}{2I} \left(\frac{h^2}{4} - z^2 \right) \Leftrightarrow \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} - \frac{P_1 z}{I}. \quad (10)$$

Для прямоугольного сечения принимаются следующие граничные условия:

$$\text{при } y = \pm \frac{1}{2}w \Rightarrow \tau_{xy} = -\frac{\partial F}{\partial z} = 0,$$

$$\text{при } z = \pm \frac{1}{2}h \Rightarrow \tau_{xz} =$$

$$= \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{P_1}{2I} \left(\frac{h^2}{4} - z^2 \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial y} = 0. \quad (11)$$

На основе выражений (8) – (11) с помощью уравнения Бельтрами – Митчела [21] определяется функция напряжений в рядах, соответствующая граничным условиям:

$$F(y, z) = \frac{v}{1+v} \frac{P_1 w^3}{4I\pi^3} \left[\frac{\pi^3 y}{6w} \left(\frac{4y^2}{w^2} - 1 \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^3} \frac{\text{ch}(2\pi n z/w)}{\text{ch}(\pi n h/w)} \sin \frac{2\pi n y}{w} \right]. \quad (12)$$

Согласно выражению (10) из (12) находятся распределения касательных напряжений, которые изменяются также по ширине балки:

$$\tau_{xy} = \frac{v}{1+v} \frac{6P_1 w}{h^3 \pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{\text{sh}(2\pi n z/w)}{\text{ch}(\pi n h/w)} \sin \frac{2\pi n y}{w} \right],$$

$$\tau_{xz} = \frac{P_1}{2I} \left(\frac{h^2}{4} - z^2 \right) + \frac{v}{1+v} \frac{6P_1}{w h^3} \times$$

$$\times \left[y^2 - \frac{w^2}{12} - \frac{w^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{\text{ch}(2\pi n z/w)}{\text{ch}(\pi n h/w)} \cos \frac{2\pi n y}{w} \right]. \quad (13)$$

Ортотропная балка. Аналогичные преобразования позволяют получить точное решение в рядах гиперболических функций и для анизотропных случаев. Рассмотрим ортотропную консольную балку. С учетом различных модулей сдвига в плоскостях ортотропии уравнение для функции напряжений F приобретает следующий вид:

$$\frac{1}{G_{xz}} \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{1}{G_{xy}} \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} = \frac{2P_1 v_{xy}}{E_{xx} I} y. \quad (14)$$

Далее необходимо найти функцию F из условия, что $F = 0$ при $z = \pm h/2$, $y = \pm w/2$. Для этого разложим правую часть выражения (14) в ряд Фурье. В силу нечетности по y после замены переменной $y = y_1 w/(2\pi)$, $y \in (-w/2, w/2)$, и разложения функции $f(y) = y$ уравнение (14) приобретет вид:

$$\frac{1}{G_{xz}} \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{1}{G_{xy}} \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} =$$

$$= -\frac{2P_1 w v_{xy}}{E_{xx} I \pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{2\pi n y}{w}. \quad (15)$$

Решение уравнения (15) будем искать в виде ряда, решая систему обыкновенных дифференциальных уравнений. Из граничных условий на сторонах $z = \pm h/2$, где функция напряжений F должна обращаться в ноль, окончательно получаем

$$F = \frac{P_1 w^3 G_{xz} v_{xy}}{2E_{xx} I \pi^3} \times$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^3} \left(1 - \frac{\text{ch}(2\pi n z \sqrt{g/w})}{\text{ch}(\pi n h \sqrt{g/w})} \right) \sin \frac{2\pi n y}{w}. \quad (16)$$

С помощью соотношения (10) из (16) несложно выразить распределения касательных напряжений:

$$\tau_{xy} = -P_1 w^2 G_{xz} \frac{v_{xy}}{E_{xx} I \pi^2} \times$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{\text{sh}(2\pi n z \sqrt{g/w})}{\text{ch}(\pi n h \sqrt{g/w})} \sin \frac{2\pi n y}{w},$$

$$\tau_{xz} = \frac{P_1}{2I} \left(z^2 - \frac{h^2}{4} \right) - \frac{P_1 w^2 G_{xz} v_{xy}}{E_{xx} I \pi^2} \times$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left(1 - \frac{\text{ch}(2\pi n z \sqrt{g/w})}{\text{ch}(\pi n h \sqrt{g/w})} \right) \cos \frac{2\pi n y}{w}. \quad (17)$$

Справедливость выражений для касательных напряжений проверяется удовлетворением граничным условиям на сторонах прямоугольного сечения:

$$1) \ z = 0, y = 0 \Rightarrow \sigma_{xy} = 0,$$

$$\tau_{xz}^{\min} = -\frac{3P_1}{2wh} \times$$

$$\times \left(1 - \frac{4G_{xz} v_{xy} w^2}{\pi^2 E_{xx} h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n^2} \frac{1}{\text{ch}(\pi n/k)} - 1 \right] \right);$$

2) $z = 0, y = \pm w/2 \Rightarrow \tau_{xy} = 0$,

$$\tau_{xz}^{\max} = -\frac{3P_1}{2wh} \left(1 + \frac{4G_{xz}v_{xy}w^2}{\pi^2 E_{xx}h^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n^2} \left(1 - \frac{1}{\operatorname{ch}(n\pi/k)} \right) \cos(n\pi) \right] \right), \quad (18)$$

где $k = \frac{w}{h\sqrt{g}}$.

Анализ влияния неоднородности касательных напряжений на межслойную сдвиговую прочность

Полученное на основе решения Сен-Венана – Лехницкого уточненное распределение межслойных касательных напряжений (17) в ортотропной балке показывает, что напряжения неоднородны по ширине. Максимального значения межслойные напряжения достигают на краях балки — $y = \pm w/2$. Неоднородность напряжений (разница между максимальным и минимальным значениями) возрастает при увеличении ширины балки.

Можно предположить, что рост касательных межслойных напряжений на краях балки приведет к снижению межслойной прочности $\tau^* = \tau_{xz}^{\max} = \frac{3P^*}{4wh}$. Увеличение $\tau_{xz}^{\max}$ на 10–30 % должно бы приводить к заметному снижению прочности, но на практике этого не происходит. Ситуация возникает такая же, как во всех градиентных полях, например, в пластинах с отверстиями или трещинами. Коэффициент концентрации напряжений, равный отношению наибольшего напряжения к среднему, всегда выше

(иногда значительно), чем коэффициент снижения прочности. Но в рассмотренной задаче на рост этого эффекта оказывают влияние также нормальные напряжения, которые практически не меняются по ширине балки.

С помощью линейного критерия расслоения (2) и распределения (17) несложно оценить влияние неоднородности межслойных напряжений при росте ширины на сдвиговую прочность. Ввиду громоздкости соотношения (17) для дальнейшего расчета использовали квадратичную аппроксимацию, применимость которой обоснована авторами в [19]:

$$\tau_{xz} = a(1 + by^2)(1 - 4z^2/h^2), \quad (19)$$

$$\text{где } a = \tau_{xz}^{\min}; b = \frac{4}{w^2} \left(\frac{\tau_{xz}^{\max}}{\tau_{xz}^{\min}} - 1 \right).$$

Поскольку цель расчета — определение степени влияния роста напряжений на прочность, будем рассматривать $\tau_{xz}^{\max}$ и положим $y = w/2$.

Тогда выражение (19) можно представить в виде

$$\tau_{xz} = \tau_{xz}^{\max} (1 - 4z^2/h^2). \quad (20)$$

Повторяя описанную ранее последовательность действий для выражений (3) – (5), получим координату расслоения

$$z_0^{\text{точн}} = \frac{l}{4m} \left(1 + \frac{4G_{xz}v_{xy}w^2}{\pi^2 E_{xx}h^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n^2} \left(1 - \frac{1}{\operatorname{ch}(n\pi/k)} \right) \cos(n\pi) \right] \right)^{-1}. \quad (21)$$

Из (21), (19), (2) определяем критическую силу P^* и межслойную сдвиговую прочность $\tau_0^{\text{точн}} = \frac{3P^*}{4wh}$.

Для примера выбрано стандартное для подобных испытаний отношение $l/h = 5$. Принятые для иллюстрации значения механических характеристик, геометрических размеров и параметров m, c представлены в табл. 1.

Результаты сравнения межслойной прочности, рассчитанной по выражениям (3) и (20), представлены в табл. 2. Даже при $w/h = 10$, когда балка по определению приближается к пластине, снижение межслойной прочности пренебрежимо мало.

В действительности аппроксимация (20) несколько отличается от точного решения при $w \gg h$ (17). Предположим, например, что напряжения на краях балки увеличиваются на 10–30 %. Оценить снижение сдвиговой прочности в

Таблица 1. Данные для расчета

Table 1. Data for calculation

$P, \text{ Н}$	m	$c, \text{ МПа}$	$l, \text{ мм}$	$h, \text{ мм}$	$w, \text{ мм}$
100	10	1000	25	5	5–50

Таблица 2. Сравнение межслойной сдвиговой прочности, полученной по уточненному решению и по формуле Журавского ($\tau_0 = 80 \text{ МПа}$)

Table 2. Comparison of the interlayer shear strength obtained using the specified solution and the Zhuravsky equation ($\tau_0 = 80 \text{ МПа}$)

$h \times w, \text{ мм}^2$	$\tau_0^{\text{точн}}, \text{ МПа}$
5×5	$79,92 = 0,999\tau_0$
5×10	$79,72 = 0,996\tau_0$
5×25	$78,88 = 0,986\tau_0$
5×50	$77,44 = 0,968\tau_0$

данном случае можно с помощью выражения (5), изменяя параметр m , т.е. увеличивая роль $\tau_{xz}^{\max}$.

Тогда при $l/h = 5$ и $m = 10$ первоначально получаем

$$\tau_1 = \frac{mc}{m^2 + l^2/h^2} = c \frac{10}{100 + 25} = 0,08c. \quad (22)$$

Если, например, $m = 10 \times 1,1$ и $m = 10 \times 1,3$, то выражение (22) изменяется:

$$\tau_2 = c \frac{11}{121 + 25} = 0,0753c = 0,0942\tau_1 = \tau_1(1 - 5,8 \%);$$

$$\begin{aligned} \tau_3 &= c \frac{13}{169 + 25} = 0,067c = \\ &= 0,838\tau_1 = \tau_1(1 - 16 \%). \end{aligned} \quad (23)$$

Аналогичные вычисления можно провести и для любого другого отношения длины к высоте балки, например $l/h = 7$:

$$\tau_4 = c \frac{10}{100 + 49} = 0,067c;$$

$$\tau_5 = c \frac{11}{121 + 49} = 0,0647c = 0,966\tau_4 = \tau_4(1 - 3,4 \%);$$

$$\begin{aligned} \tau_6 &= c \frac{13}{169 + 49} = 0,0596c = \\ &= 0,89\tau_4 = \tau_4(1 - 11 \%). \end{aligned} \quad (24)$$

Для стандартного отношения $l/h = 5$ рост касательных межслойных напряжений на 10 – 30 % дает вдвое меньшее снижение сдвиговой прочности — на 6 – 16 %. При отношении $l/h = 7$ увеличивается влияние неизменных нормальных напряжений, рост $\tau_{xz}^{\max}$ на 10 – 30 % дает втрое меньшее снижение межслойной прочности τ_0 — на 3,4 – 11 %.

Таким образом, снижение межслойной сдвиговой прочности значительно меньше увеличения максимальных касательных напряжений — $\tau_0/\tau_0^{\text{точн}} \ll \tau_{xz}/\tau_{xz}^{\max}$, что позволяет не учитывать неоднородность касательных напряжений по ширине.

Межслойная сдвиговая прочность при циклическом изгибе

Для описания усталостной межслойной прочности при циклическом изгибе можно заменить параметры m и c критерия (2) на функционалы от истории нагружения, в частности, на простые функции от числа циклов — $m(N)$, $c(N)$. Результаты испытаний на циклический изгиб коротких балок из углепластика [21] представлены на рис. 4. Видно, что предельные прямые для каждого числа циклов практически параллель-

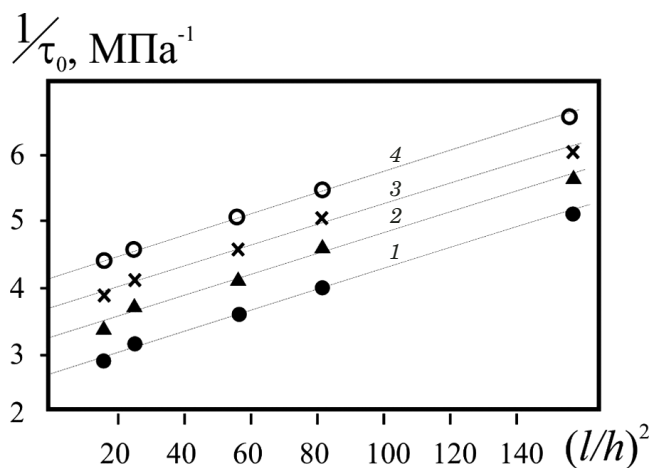


Рис. 4. Зависимости обратной межслойной сдвиговой прочности $1/\tau_0$ от $(l/h)^2$ при различных числах циклов N , равных 10^0 (1), 10^4 (2), 10^5 (3), 10^6 (4)

Fig. 4. Dependences of the inverse interlayer shear strength $1/\tau_0$ on $(l/h)^2$ at different number of cycles N : 10^0 (1), 10^4 (2), 10^5 (3), 10^6 (4)

ны. Это означает независимость произведения $m(N)c(N) = m(1)c(1)$ от числа циклов.

Кривую Велера для изгибной прочности по нормальным напряжениям $c(N)$ можно представить независимо полученным при циклическом растяжении углепластиков уравнением кривой усталости

$$c(N) = c(1)(1 - 0,035 \lg N). \quad (25)$$

Таким образом, зависимости (5) межслойной прочности τ_0 от числа циклов N и от отношения пролета к высоте балки (l/h) описываются на основании результатов лишь статических испытаний и независимых экспериментов на циклическое растяжение в виде (25):

$$\tau_0\left(N, \frac{l}{h}\right) = \frac{c(1)m(1)}{m^2(1)(1 - 0,035 \lg N)^{-2} + (l/h)^2}. \quad (26)$$

Расхождение кривых, полученных по формуле (26), с данными эксперимента не превышало 7 % (рис. 5).

Связь межслойной сдвиговой прочности с прочностью на растяжение согласно критерию (2) делает возможной и обратную процедуру — оценку кривой усталости для растяжения по данным циклических испытаний на изгиб коротких балок. Это обеспечивает экономию материала и снижение необходимой мощности испытательного оборудования, а также упрощает крепление образцов, так как испытания на изгиб менее затратны и проще в реализации, чем испытания на растяжение.

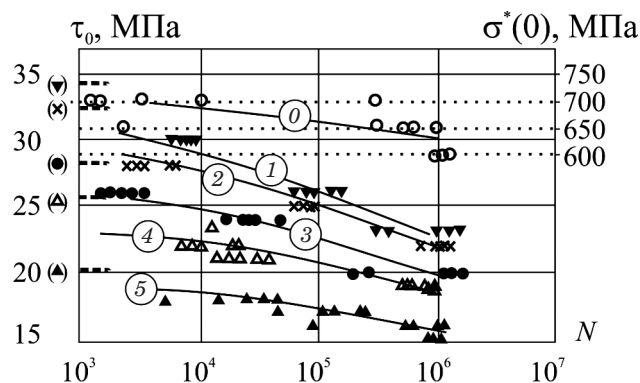


Рис. 5. Кривые усталости для однонаправленного углепластика при трехточечном изгибе: 1 – 5 — $l/h = 4, 5, 7, 9, 12, 5$; 0 — кривая усталости для однонаправленного углепластика при растяжении

Fig. 5. Fatigue curves for unidirectional carbon fiber reinforced plastic under three-point bending: 1 — $l/h = 4$; 2 — 5; 3 — 7.5; 4 — 9.5; 5 — 12.5; 0 — tensile fatigue curve for unidirectional carbon fiber reinforced plastic

Масштабный эффект при разрушении расслоением

Критическое напряжение при изгибе зависит от геометрии образца, что объясняет критерий (2), однако условие прочности, заявленное в напряжениях, не позволяет оценить масштабный эффект — снижение прочности с ростом абсолютных размеров. Между тем для разрушения расслоением этот эффект вполне объясним: упругая энергия накапливается в объеме, пропорциональном кубу характерного размера элемента (образца), а расходуется на образование свободной поверхности, площадь которой пропорциональна квадрату характерного размера.

Общий термодинамический критерий разрушения может быть сформулирован в виде равенства притока энергии dA от механической работы, совершаемой над телом, сумме изменений упругой энергии dU , работы разрушения dR и диссипации dT :

$$dA \geq dU + dR + dT. \quad (27)$$

Дифференцирование проводится по некоторому параметру разрушения, например, по площади трещины S . Обычно считается, что $dR = \gamma dS$ или в конечном виде: работа разрушения $R = \gamma S$, где γ — удельная работа разрушения.

Энергетический критерий расслоения может быть построен в упрощенном виде — не в дифференциальной, а в разностной форме — путем сравнения начального U_0 и конечного U_1 значений упругой энергии, накопленной в образце. При пренебрежении диссипацией T — тепловыми эффектами, энергией волн, кинетической энергией осколков и пр. — критерий (27) сводится к утверждению, что необходимым условием

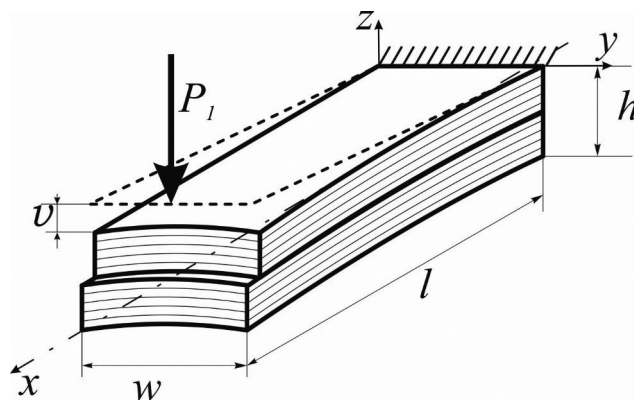


Рис. 6. Схема расщепления консольной балки по нейтральной линии при изгибе

Fig. 6. Delamination of a cantilever beam along the neutral line under bending

разрушения служит превышение начального уровня энергии над конечным на величину работы разрушения R , пропорциональную площади поверхности разрушения S . За время разрушения, принимаемое достаточно малым, захваты жесткой системы нагружения не смещаются, поэтому обычно дополнительная механическая работа A считается равной нулю. В этих предположениях критические напряжения находятся из условия

$$U_0 = U_1 + R. \quad (28)$$

При консольном изгибе балки (рис. 6) силой P_1 возникает прогиб v , при этом накопленная упругая энергия равна работе силы:

$$U_0 = \frac{1}{2} P_1 v = \frac{2 P_1^2 l^3}{E w h^3} = \frac{v^2 E w h^3}{8 l^3}, \quad (29)$$

где E — продольный модуль Юнга; h, w, l — толщина, ширина и длина балки.

При некоторой нагрузке произойдет расслоение и выделенная при неизменном прогибе упругая энергия будет затрачена на работу расслоения. Можно показать, что «энергетически выгодно» расслоение на две части посередине, с образованием одной трещины расслоения площадью $S = lw$. После расслоения при фиксированном прогибе оставшаяся упругая энергия по (29) составит

$$U_1 = \frac{v^2 E w}{8 l^3} 2 \left(\frac{h}{2} \right)^3 = \frac{1}{4} U_0. \quad (30)$$

При этом энергетический критерий (28) принимает вид

$$\frac{3}{4} U_0 = \gamma l w, \quad (31)$$

а критическая нагрузка из (29) —

$$P_1 = \frac{hw}{l} \sqrt{\frac{2}{3} E\gamma h}. \quad (32)$$

Если от силы перейти к наибольшим касательным напряжениям по формуле (1), критическое значение которых обычно принимают за межслойную сдвиговую прочность τ^* , то получим

$$\tau^* = \frac{3P_1}{2hw} = \frac{h}{l} \sqrt{\frac{3E\gamma}{2h}}. \quad (33)$$

Межслойная прочность, оказывается, зависит не только от отношения длины l к толщине h балки, но и от ее абсолютных размеров. С ростом h при сохранении подобия размеров l/h критическое напряжение (33) существенно снижается, что может привести к опасным последствиям, если при расчете изгибаемых композитных элементов (например, стеклопластиковых листовых рессор толщиной 20 мм) использовать значение межслойной сдвиговой прочности, определенное по стандартной методике при изгибе коротких балок с сечением 6 × 6 мм.

Энергетический критерий (28) можно применить при оценке упругой энергии (29) с учетом поправки к прогибу за счет межслойных сдвигов [19]:

$$v = v_1 + v_2 = \frac{Pl^3}{4E_x wh^3} + \frac{\alpha Pl}{4G_{xz} wh} = v_1 \left(1 + \frac{\alpha E_x}{G_{xz}} \frac{h^2}{l^2} \right),$$

где $\alpha = 6/5$.

Энергия после расслоения будет несколько больше, чем полученная по элементарной формуле (30):

$$U_1 = \frac{1}{4} \frac{U_0 \left(1 + \frac{\alpha E}{2G} \frac{h^2}{l^2} \right)^2}{\left(1 + \frac{\alpha E}{G} \frac{h^2}{l^2} \right)^2}. \quad (34)$$

Например, для короткой балки при $E/G_{xz} = 5$, $l/h = 5$ различие энергий, определенных по формулам (34) и (30), составит 19 %; $U_1 \approx U_0/5$.

Тогда уточненную критическую нагрузку и критическое значение касательных напряжений выразим, соответственно, как

$$P_1 = \frac{hw}{2l} \sqrt{\frac{5}{2} E\gamma h}, \quad \tau^* = \frac{3h}{4l} \sqrt{\frac{5}{2} \frac{E\gamma}{h}}. \quad (35)$$

Эксперимент

Для экспериментального подтверждения незначительного влияния неоднородности касательных межслойных напряжений на сдвиговую

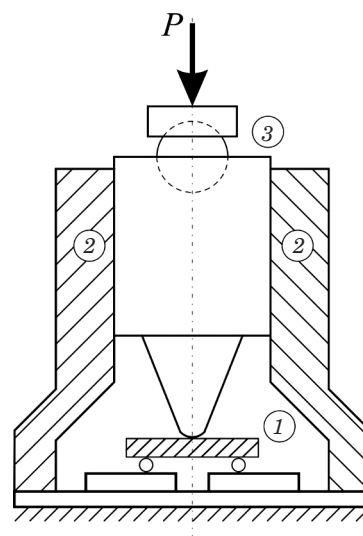


Рис. 7. Схема приспособления для испытаний коротких балок

Fig. 7. Scheme of the device for testing short beams

прочность проведена серия испытаний на трехточечный изгиб коротких балок. Для этого из ортогонально армированного стеклопластика изготавливали образцы толщиной $h = 5$ мм и шириной w , равной 5 и 25 мм. Испытания проводили с помощью электромеханической универсальной установки INSTRON. Все образцы нагружали до потери несущей способности.

Для испытания коротких композитных балок применяли экспериментальную оснастку (рис. 7), разработанную в ИМАШ РАН. Она представляет собой приспособление с цилиндрическими скользящими направляющими 2 и специальной схемой центровки. Для точной установки образца — короткой балки 1 в верхнее центральное отверстие перед испытаниями помещали цилиндр с диском заданного диаметра, равного длине пролета, к которому прижимаются нижние опоры. Это позволяет гарантированно центрировать опоры с точностью до 0,1 мм. Для компенсации неперпендикулярности приложения нагрузки использовали шаровую центрирующую опору.

Экспериментальные значения межслойной прочности стеклопластиковых образцов, рассчитанные с помощью соотношения (1), представлены в табл. 3. Они подтверждают отсутствие снижения межслойной сдвиговой прочности при уве-

Таблица 3. Межслойная сдвиговая прочность стеклопластиковых образцов

$h \times w, \text{ мм}^2$	$P, \text{ Н}$	$\tau_0^{\text{точн}}, \text{ МПа}$
5 × 5	837	25,11
5 × 25	4333	25,99

личении ширины балки. Проведенный эксперимент показал практическую независимость межслойной прочности от ширины образца и незначительность поправки (17) – (21) к элементарному решению (3).

Выводы

1. Выполнение силового (2) и энергетического (20) критериев — необходимое условие расслоения; в расчетах следует использовать наименьшее из критических напряжений, определяемых этими критериями.

2. Силовой критерий (2) описывает зависимость критических напряжений от геометрических соотношений, а энергетический критерий объясняет также масштабный эффект прочности — снижение критического напряжения при возникновении расслоения в балке с увеличенными размерами.

3. Применение решения Сен-Венана – Лехницкого позволяет уточнить оценку межслойной сдвиговой прочности при изгибе короткой композитной балки. Однако согласно предложенному критерию (2) поправка к элементарному решению при оценке прочности значительно (в несколько раз) меньше, чем полученный из точного решения рост наибольших касательных напряжений с увеличением ширины образца, что подтверждается в экспериментах.

4. Неоднородность напряжений по ширине образца можно не учитывать. Расчетный коэффициент концентрации напряжений всегда значительно выше, чем экспериментальный коэффициент снижения прочности из-за концентрации напряжений.

В рассмотренной задаче об изгибе короткой балки разница между коэффициентами снижения прочности и концентрации касательных напряжений обусловлена влиянием вклада постоянных по ширине нормальных напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bazli M., Heitzmann M., Villacorta Hernandez B.** Durability of fibre-reinforced polymer-wood composite members: An overview / *Composite Structures*. 2022. 295. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.115827
2. **Skoczylas J., Samborski S., Klonica M.** A multilateral study on the FRP composite's matrix strength and damage growth resistance / *Composite Structures*. 2021. 263. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113752
3. **Hodgkinson J. M.** Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites. — Woodhead Publishing, 2010. — 378 p.
4. **Kelly A., Zweben C. H.** Comprehensive composite materials. — New York: Elsevier Science, 2000. — 810 p.
5. **Полилов А. Н.** Экспериментальная механика композитов. Учебное пособие для технических университетов. — Изд. 2-е. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. — 375 с.

6. **Sieberer S., Savandaiah C., LeBlhumer J., Schagerl M.** Shear property measurement of additively manufactured continuous fibre reinforced plastics by in-plane torsion testing / *Additive Manufacturing*. 2022. 55. DOI: 10.1016/j.addma.2022.102805
7. **Peng Z., Wang X., Ding L., Wu Z.** Integrative tensile prediction and parametric analysis of unidirectional carbon/basalt hybrid fiber reinforced polymer composites by bundle-based modeling / *Materials and Design*. 2022. 218. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110697
8. **Gao D., Zhang Y., Wen F., et al.** Transverse shear properties of fiber reinforced polymer bars with different reinforced phases / *Journal of Composite Materials*. 2022. 55(27). P. 4063 – 4078. DOI: 10.1177/00219983211031630
9. **Фирсанов В. В.** Изгиб композитной балки с учетом сдвиговой деформации / *Известия тульского государственного университета. Технические науки*. 2018. № 4. С. 168 – 174.
10. **Дударьков Ю. И., Лимонин М. В.** Определение напряжений поперечного сдвига в слоистом композите / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 2. С. 44 – 53. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-2-44-53
11. **Huang S., Yan L., Bachtar E. V., et al.** Bond behaviour between flax-glass hybrid fibre reinforced epoxy composite and laminated veneer lumber joints / *Journal of Building Engineering*. 2022. 50. DOI: 10.1016/j.jobbe.2022.104207
12. **Ascione F., Napoli A., Realfonzo R.** Interface bond between FRP systems and substrate: Analytical modeling / *Composite Structures*. 2021. 257. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.112942
13. **Cagnacci E., Orlando M., Salvatori L., Spinelli P.** Four-point bending tests on laminated glass beams reinforced with FRP bars adhesively bonded to the glass / *Glass Structures and Engineering*. 2022. 6(2). P. 211 – 232. DOI: 10.1007/s40940-021-00147-9
14. **Лобанов Д. С., Паньков А. М.** Влияние повышенных температур на усталостную долговечность конструкционного стеклопластика при испытаниях на межслойной сдвиг / *Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации*. 2020. Т. 2. С. 62 – 65.
15. **Работнов Ю. Н.** Механика деформируемого твердого тела. — Изд. 2-е. — М.: Наука, 1988. — 712 с.
16. **Полилов А. Н., Хохлов В. К.** Расчетный критерий прочности композитных балок при изгибе / *Машиноведение*. 1979. № 2. С. 53 – 57.
17. **Самсонов В. А., Шляховой В. С.** Расчет на прочность коротких балок при их поперечном изгибе / *Перспективы научно-технологического развития агропромышленного комплекса России*. 2019. С. 410 – 413.
18. **Жигун В. И., Плуме Э. З., Муйжниец К. И., Краснов Л. Л.** Универсальные методы определения модулей сдвига композиционных материалов / *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2020. Т. 26. № 3. С. 313 – 326. DOI: 10.33113/mkmc.ras.2020.26.03.313_326.02
19. **Полилов А. Н., Власов Д. Д., Татусь Н. А.** Уточненный метод оценки модуля межслойного сдвига по поправке к прогибу образцов из полимерных композитов / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023. Т. 89. № 3. С. 57 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-57-69
20. **Лехницкий С. Г.** Теория упругости анизотропного тела. — М.: Наука, 1977. — 416 с.
21. **Работнов Ю. Н., Когаев В. П., Полилов А. Н., Стрекалов В. Б.** Критерий межслойной прочности углепластиков при циклических нагрузках / *Механика композитных материалов*. 1982. № 6. С. 983 – 986.

REFERENCES

1. **Bazli M., Heitzmann M., Villacorta Hernandez B.** Durability of fibre-reinforced polymer-wood composite members: An overview / *Composite Structures*. 2022. 295. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.115827
2. **Skoczylas J., Samborski S., Klonica M.** A multilateral study on the FRP composite's matrix strength and damage

- growth resistance / *Composite Structures*. 2021. 263. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113752
3. **Hodgkinson J. M.** *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*. — Woodhead Publishing, 2010. — 378 p.
 4. **Kelly A., Zweben C. H.** *Comprehensive composite materials*. — New York: Elsevier Science, 2000. — 810 p.
 5. **Polilov A. N.** *Experimental Mechanics of Composites. Textbook for Technical Universities*. 2nd edition. — Moscow: MGTU im. N. É. Bauman, 2018. — 375 p. [in Russian].
 6. **Sieberer S., Savandaiah C., Leßlumer J., Schagerl M.** Shear property measurement of additively manufactured continuous fibre reinforced plastics by in-plane torsion testing / *Additive Manufacturing*. 2022. 55. DOI: 10.1016/j.addma.2022.102805
 7. **Peng Z., Wang X., Ding L., Wu Z.** Integrative tensile prediction and parametric analysis of unidirectional carbon/basalt hybrid fiber reinforced polymer composites by bundle-based modeling / *Materials and Design*. 2022. 218. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110697
 8. **Gao D., Zhang Y., Wen F., et al.** Transverse shear properties of fiber reinforced polymer bars with different reinforced phases / *Journal of Composite Materials*. 2022. 55(27). P. 4063 – 4078. DOI: 10.1177/00219983211031630
 9. **Firsanov V. V.** Bending of composite beams considering shear deformation / *Izv. Tul. Gos. Univ. Tekhn. Nauki*. 2018. N 4. P. 168 – 174 [in Russian].
 10. **Dudarkov Yu. I., Limonin M. V.** Determination of the transverse shear stress in layered composites / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 2. P. 44 – 53 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-2-44-53
 11. **Huang S., Yan L., Bachtar E. V., et al.** Bond behaviour between flax-glass hybrid fibre reinforced epoxy composite and laminated veneer lumber joints / *Journal of Building Engineering*. 2022. 50. DOI: 10.1016/j.jobe.2022.104207
 12. **Ascione F., Napoli A., Realfonzo R.** Interface bond between FRP systems and substrate: Analytical modeling / *Composite Structures*. 2021. 257. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.112942
 13. **Cagnacci E., Orlando M., Salvatori L., Spinelli P.** Four-point bending tests on laminated glass beams reinforced with FRP bars adhesively bonded to the glass / *Glass Structures and Engineering*. 2022. 6(2). P. 211 – 232. DOI: 10.1007/s40940-021-00147-9
 14. **Lobanov D. S., Pan'kov A. M.** Effect of Elevated Temperatures on the Fatigue Life of Structural Fiberglass in Interlaminar Shear Testing / *Aérokosm. Tekhn. Vysok. Tekhnol. Innov.* 2020. N 2. P. 62 – 65 [in Russian].
 15. **Rabotnov Yu. N.** *Mechanics of a Deformable Solid Body*. 2nd edition. — Moscow: Nauka, 1988. — 712 p. [in Russian].
 16. **Polilov A. N., Khokhlov V. K.** Calculation Criterion for the Strength of Composite Beams in Bending / *Mashinovedenie*. 1979. N 2. P. 53 – 57 [in Russian].
 17. **Samsonov V. A., Shlyakhovoi V. S.** Strength calculation of short beams during their transverse bending / *Persp. Nauch.-Tekhnol. Razv. Agroprom. Kompl. Rossii*. 2019. P. 410 – 413 [in Russian].
 18. **Zhigun V. I., Plume E. Z., Mujzhnieks K. I., Krasnov L. L.** Universal Methods for Determining the Shear Modules of Composite Materials / *Mekh. Kompoz. Mater. Konstr.* 2020. Vol. 26. N 3. P. 313 – 326 [in Russian]. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2020.26.03.313_326.02
 19. **Polilov A. N., Vlasov D. D., Tatus' N. A.** Specified method for estimating the interlayer shear modulus by correcting the deflection of polymer composite specimens / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 3. P. 57 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-57-69
 20. **Lekhnitsky S. G.** *Theory of Elasticity of an Anisotropic Body*. Moscow: Nauka, 1977. — 416 p. [in Russian].
 21. **Rabotnov Yu. N., Kogaev V. P., Polilov A. N., Strekalov V. B.** Criterion of interlayer strength of carbon fiber reinforced plastics under cyclic loads / *Mekh. Kompoz. Mater.* 1982. N 6. P. 983 – 986 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-74-82>

СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ И РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ И ИЗНОСЕ

© Ирина Михайловна Петрова*, Елена Алексеевна Марченко,
Михаил Михайлович Хрущов, Илья Александрович Буяновский

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер, д. 4;

*e-mail: impetr@mail.ru

*Статья поступила 28 декабря 2022 г. Поступила после доработки 9 февраля 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

Исследовано влияние повреждений, вызванных трением и износом, на накопление усталостных повреждений в приповерхностных слоях материала технических систем, работающих при динамическом нагружении. Сравнение данных испытаний образцов из науглероженной стали Cr – Mn – Si при ультразвуковом нагружении в диапазоне до 10^9 циклов с результатами испытаний образцов стали 45 при постоянной частоте 100 Гц, имитирующей условия при трибологических испытаниях на фрикционную усталость, показало, что во всех характерных диапазонах частот нагружения возникающие повреждения однотипны. При оценке влияния фрикционной усталости на накопление повреждений и вероятность эксплуатационных отказов авторы исходили из предположения о подобии процессов накопления структурных повреждений при циклической и фрикционной усталости. Проведены экспериментальные исследования поведения коэффициентов трения и величины уширения рентгеновских линий, характеризующей изменения дислокационной структуры металлических материалов (сталей и титановых сплавов) при трении, а также кривых фрикционной усталости. Показано, что процесс фрикционно-усталостного разрушения происходит по механизмам мало- и многоциклового усталости, что может служить обоснованием предложенного подхода. В качестве примера приведены данные расчета вероятности отказов компрессора, основанные на кривых фрикционной усталости в широком диапазоне циклов нагружения, полученных в результате испытаний шейки коленчатого вала. Использование этих кривых дало возможность оценить влияние совместного действия динамической нагрузки и трения, выражающегося в увеличении зазоров, и динамических нагрузок в процессе изнашивания контактирующих деталей на накопление усталостных повреждений, долговечность и надежность в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: динамическое нагружение; мало-, много- и гигацикловая усталость; трение и контактное взаимодействие; фрикционно-усталостное повреждение; износ; коэффициент трения; эволюция дислокационной и дефектной структуры; развитие трещин; накопление повреждений; вероятность отказа.

STRUCTURAL AND FUNCTIONAL REGULARITIES OF THE DAMAGE ACCUMULATION AND FAILURE IN METALS UNDER DYNAMIC LOADING AND WEAR

© Irina M. Petrova*, Elena A. Marchenko,
Mikhail M. Khrushchov, Ilya A. Buyanovskii

Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonievskii per., Moscow, 101990, Russia; *e-mail: impetr@mail.ru

Received December 28, 2022. Revised February 9, 2023. Accepted March 30, 2023.

The effect of damage caused by friction and wear on the accumulation of fatigue damage in the near-surface layers of the material used in technical systems operating under dynamic loading is studied. A comparative study of the samples of carbonized Cr – Mn – Si steel under ultrasonic loading in the range up to 10^9 cycles and the samples of steel 45 loaded at a permanent frequency of 100 Hz to simulate conditions of tribological tests for frictional fatigue revealed the same types of damage occurring in the characteristic frequency ranges of loading. To assess the effect of friction fatigue on damage accumulation and the prob-

ability of operational failures the authors have supposed that the processes of structural damage accumulation in cyclic and frictional fatigue are similar. The analysis of experimental data on the behavior of the friction coefficients and the magnitudes of broadening X-ray lines which characterize changes in the dislocation structure of the metallic structural materials (steels and titanium alloys) upon friction and the friction fatigue curves confirmed that the process of friction fatigue failure occurs via the mechanisms of low and high cycle fatigue that proves the validity of the proposed approach. The calculation results for the probability of the compressor failure are presented as an example. The calculations are based on the friction fatigue curves in a wide range of loading cycles obtained upon testing the crankshaft neck. The use of friction fatigue curves thus obtained provided assessment of the effects of combined action of the dynamic loading and friction, resulting in increased gaps and the dynamic loads (due to the wear of contacting parts) on the fatigue damage accumulation, durability and the reliability of the mechanical systems during operation.

Keywords: dynamic loading; low; high and gigacycle fatigue; friction and contact interaction; tribo-fatigue damage; wear; friction coefficient; evolution of dislocation and defect structure; crack progress; damage accumulation; probability of failure.

Введение

Дальнейшее развитие машин и механизмов характеризуется ростом требований к их техническим характеристикам с одновременным усложнением условий эксплуатации [1]. Значительный парк изделий машиностроения работает при динамическом нагружении, когда износ и усталостные разрушения в большой степени определяют их работоспособность и надежность. При этом в зависимости от окружающей среды и условий нагружения реализуются различные механизмы накопления повреждений и разрушения [2 – 4]. Требуемый уровень надежности и долговечности механических систем, находящихся в эксплуатации, должен быть рассмотрен с учетом степени влияния этих факторов на накопление повреждений.

Тенденция увеличения сроков эксплуатации механических систем привела к необходимости исследования поведения материалов в широком диапазоне чисел циклов нагружения — от малоциклового до гигациклового области циклической усталости. Это имеет основополагающее значение для обеспечения безопасности конструктивных элементов. Модели накопления повреждений и оценки соотношения напряжение — долговечность или зависимостей нагрузка — долговечность — вероятность, включающие малоцикловую, многоцикловую и гигацикловую усталость, классифицируются в соответствии с подходом, применяемым для определения зависимости срока службы от действующих нагрузок и условий эксплуатации с учетом их случайного характера.

Цель работы — оценка влияния фрикционной усталости на накопление повреждений и вероятность эксплуатационных отказов. Используемый авторами подход основан на определенном сходстве явлений при циклической и фрикционной усталости, поскольку и износ, и усталостное разрушение материала начинаются от поверхности или в приповерхностном слое образца.

Типы отказов и локализация усталостных повреждений при динамическом нагружении

К настоящему времени накоплен большой объем информации по кривым усталости и развитию усталостных трещин от малоциклового до гигациклового области. Недостатком исследований в гигациклового области является то, что для сокращения продолжительности времени испытаний они, как правило, проводятся при ультразвуковых частотах нагружения. Это может существенно менять механику накопления повреждений по сравнению с испытаниями при частотах, не превышающих 200 Гц. Важны также исследования механизмов возникновения и развития (роста) трещин. Как правило, в области мало- и многоциклового усталости трещина в области концентрации напряжений начинает развиваться от поверхности, тогда как трещины в гигациклового области в основном возникают на дефектах, изначально присутствующих в объеме материала. При этом они могут возникать и развиваться, если даже коэффициент интенсивности напряжений, связанный с начальным дефектом, ниже порогового значения, необходимого для распространения трещины [5].

Пример экспериментальной кривой усталости в широком диапазоне чисел циклов N , полученной в ходе проводившихся при ультразвуковых частотах нагружения испытаниях науглеродженной низкоуглеродистой стали Cr – Mn – Si с цементированным поверхностным слоем [6], представлен на рис. 1. На нем хорошо видно, что для усталостного разрушения этой стали характерны три режима (типа) отказов, вызванных:

поверхностными дефектами при высокой амплитуде напряжения (режим I, малоцикловая усталость);

поверхностными дефектами, при которых действующие напряжения не превышают предела упругости (режим II, многоцикловая усталость);

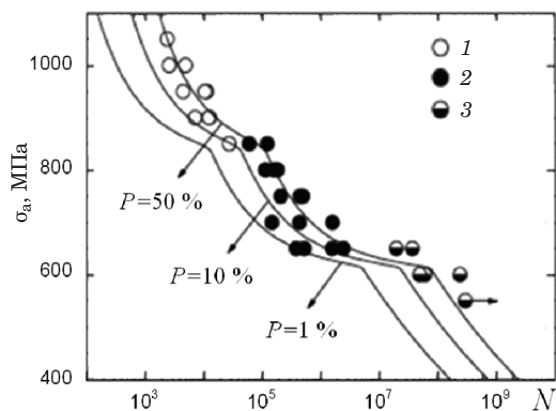


Рис. 1. Пример кривых усталости, полученных в широком диапазоне чисел циклов нагружения N : 1 – 3 соответствуют режимам разрушения I, II, III

Fig. 1. Fatigue curves obtained in a wide range of loading cycles N . Failure modes: 1 — type I (surface); 2 — type II (surface); 3 — type III (internal)

наличием внутреннего включения или образованием мелкозернистой области при низкой амплитуде напряжения (режим III, гигацикловая усталость).

Кривые усталости при вероятностях разрушения P , равных 50, 10 и 1 %, хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно для режимов отказа I и II (см. рис. 1).

В ИМАШ РАН проведены усталостные испытания до базы чисел циклов $N = 10^9$ при регулярном и нерегулярном нагружении и плоском изгибе образцов, изготовленных из стали 45. Частота нагружения составляла 100 Гц во всем диапазоне чисел циклов, что исключало влияние частоты на конечные результаты исследования, а также позволяло соотнести их с данными испытаний на фрикционную усталость, в которых периодическое контактное воздействие на поверхность происходит при близких действующих частотах.

Предел выносливости на базе 10^7 циклов определяли на 20 образцах методом ступенчатого изменения нагрузки [7]. Для описания первой зоны накопления повреждений кривую усталости использовали в форме

$$\sigma_{ai}^m N_i = \sigma_{-1}^m N_G, \quad (1)$$

где $m = 5,7$ — параметр, характеризующий наклон кривой усталости; N_G — долговечность, соответствующая точке перелома кривой усталости. Испытания проведены в статистическом аспекте при программном блоке нагружения, соответствующем экспоненциальному закону распределения. На каждом уровне было испытано от 5 до 10 образцов. Функции распределения долговечностей, полученные в результате испытаний, представлены на рис. 2, где 1 – 4 соответ-

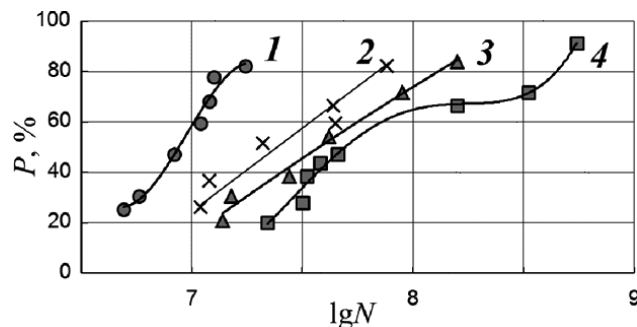


Рис. 2. Функции распределения долговечностей при программном нагружении для экспоненциального закона распределения: 1 – 4 — $\sigma_{a \max} / \sigma_{-1}$ равно 1,3; 1,2; 1,1; 1,05 соответственно

Fig. 2. Durability distribution functions for programmed loading and exponential distribution: 1 — $\sigma_{a \max} / \sigma_{-1} = 1,3$; 2 — $\sigma_{a \max} / \sigma_{-1} = 1,2$; 3 — $\sigma_{a \max} / \sigma_{-1} = 1,1$; 4 — $\sigma_{a \max} / \sigma_{-1} = 1,05$

вуют $\sigma_{a \max} / \sigma_{-1}$, равным 1,3; 1,2; 1,1; 1,05 (σ_{-1} — предел усталости, соответствующий долговечности 10^7 циклов; $\sigma_{a \max}$ — максимальная амплитуда в блоке нагружения).

Из приведенных данных следует, что закономерности накопления повреждений в гигацикловой области при программном нагружении с частотой 100 Гц и при испытаниях при регулярном нагружении с ультразвуковой частотой носят одинаковый характер, что позволяет использовать их результаты для оценок надежности и ресурса деталей, эксплуатируемых при наличии трения и износа в условиях динамического нагружения.

Как отмечено выше, при динамическом нагружении развитие трещины достаточно часто начинается от поверхности или в приповерхностной зоне. Траектория износа как усталостного разрушения поверхностного слоя [8] сближает задачи трибологии и динамического нагружения в области исследования процессов накопления повреждений в конструкционных материалах, приводящих к разрушению детали и отказу механической системы в целом. В этой связи целесообразно более тщательно рассмотреть процессы, связанные с влиянием трения и износа на накопление усталостных повреждений в поверхностном слое материала, и оценить их возможный вклад в суммарную величину возникших при эксплуатации повреждений.

Природа износоусталостных повреждений и кривые фрикционной усталости

При контактном взаимодействии трущихся тел знакопеременная деформация поверхностного слоя материала возникает при перемещении по нему выступов шероховатой поверхности контробразца. Каждый такой выступ, внедряясь

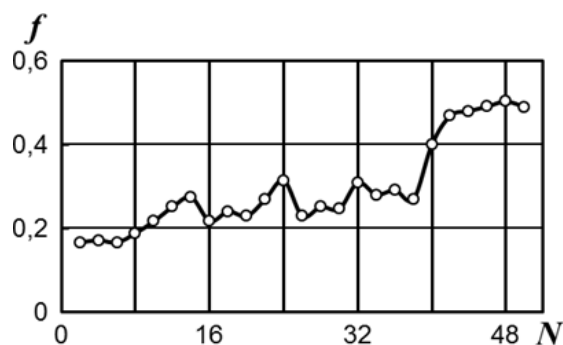


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения f стали 45 от числа N воздействий индентора при нагрузке 150 Н

Fig. 3. Dependence of friction coefficient f (steel 45) on the number N of indenter passes at a normal load of 150 N

в поверхность и деформируя ее материал, создает в нем знакопеременное сложнапряженное состояние. Он сжимает материал непосредственно перед собой, растягивает его на некотором расстоянии впереди выступа на гребне волны деформации и значительно растягивает его в зоне позади выступа за счет силы трения. Таким образом, каждое сечение истираемого тела последовательно подвергается сжимающим и растягивающим напряжениям. Разрушение поверхностей при трении происходит в условиях многоциклового (упругий контакт) и малоциклового (пластический контакт) усталости. Условие осуществления этих видов разрушения зависит от соотношения h/R — высоты h и радиуса закругления R неровности на шероховатой поверхности контртела. Во всех случаях разрушение поверхности металлов обусловлено, прежде всего, интенсивностью протекания пластической деформации [8].

При трении различные стадии усталостного процесса проявляются через зависимость коэффициента трения от нагрузки, которая характеризуется двумя ветвями, между которыми существует переходная область от одного вида фрикционного контакта к другому. Согласно [8], нисходящая ветвь характеризует область упругого контакта (многоцикловая усталость), а восходящая — область пластического контакта (малоцикловая усталость).

Все стадии развития в материале усталостных повреждений, вызванных пластической деформацией, сопровождаются изменениями его дислокационной структуры, за эволюцией которой можно наблюдать, например, с помощью современных дифракционных методов структурного анализа. Одной из методик, позволяющих контролировать эволюцию дислокационной структуры, является измерение физического уширения рентгеновских дифракционных линий. Авторам работы [9] на основе измерений ширины рентге-

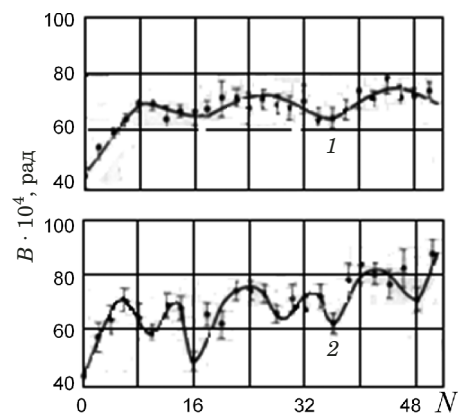


Рис. 4. Зависимость ширины B линии $(220)_{\alpha\text{-Fe}}$ стали 45 от числа N воздействий индентора при нагрузках 60 (1) и 300 Н (2)

Fig. 4. Dependence of $(220)_{\alpha\text{-Fe}}$ X-ray line broadening B (steel 45) on the number of indenter passes N under two loads: 1 — 60 and 2 — 300 N

новских линий в металлических образцах, подвергшихся трибологическим испытаниям в условиях циклического нагружения, удалось изучить особенности накопления фрикционно-усталостных повреждений, приводящих к поверхностному разрушению при трении в условиях пластического контакта, и сопоставить их с наблюдаемыми при испытаниях на механическую усталость.

Трибологические испытания проводили на модели фрикционного контакта при скольжении без смазки в одном направлении боковой поверхности цилиндра из стали ШХ15 диаметром 3 мм по плоской поверхности образца в интервале контактных давлений $\sigma_s < \sigma_{\max} < HB$. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента трения f от числа N воздействий цилиндрического индентора на образец из стали 45, а на рис. 4 — зависимость ширины дифракционной линии $(220)_{\alpha\text{-Fe}}$ для испытанных образцов той же стали от N .

Видно (см. рис. 3), что коэффициент трения в условиях периодического фрикционного воздействия на поверхность стального образца меняется немонотонно. Через определенное число проходов индентора величина f возрастает, после чего снижается, затем процесс с определенной периодичностью повторяется. Подобное поведение может свидетельствовать об определенных трибостимулированных структурных изменениях в поверхностном слое в процессе трения.

Характер происходящих изменений может быть истолкован на основе представлений о дефектах кристаллической решетки, создаваемых пластической деформацией. При воздействии контртела, выполняющего роль индентора, на образец в поверхностном слое последнего происходит пластическая деформация, в результате

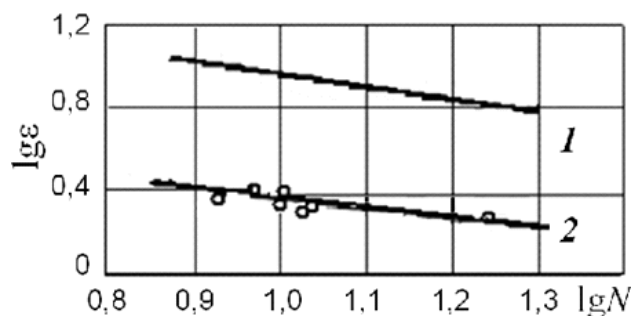


Рис. 5. Связь между числом циклов до разрушения и остаточной деформацией стали 45: 1 — в условиях малоциклового усталости (расчет по (2) при $C = 0,29$); 2 — при трении

Fig. 5. The “residual deformation — number of cycles to failure” curves for: 1 — low cycle fatigue (calculated according to equation (2) at $C = 0.29$); 2 — friction fatigue (steel 45)

которой плотность дефектов увеличивается, что фиксируется возрастанием ширины дифракционных линий. Рост плотности дислокаций приводит к повышению относительной упругой деформации решетки на начальной стадии процесса. Плотность дефектов при повторяющемся неоднократном механическом воздействии увеличивается до тех пор, пока не достигнет некоторой предельной величины. Последующее насыщение решетки дислокациями приводит к нарушению сплошности металла, сопровождаемому образованием микротрещин, в результате чего дислокационная плотность уменьшается. При этом снижаются величина упругой деформации решетки, а также степень уширения рентгеновских линий (см. рис. 4). В дальнейшем процесс накопления дефектов, достижения предельного значения их плотности и последующей релаксации повторяется многократно и в конце концов рост числа усталостных микротрещин приводит к образованию и отделению частиц износа. В этом случае число циклов до разрушения может быть определено как среднее значение чисел циклов, через которые уширение рентгеновских линий B (см. рис. 4) достигает минимальных значений. Испытания в интервале нагрузок 60 – 300 Н показали, что существует обратно пропорциональная зависимость между числом циклов до разрушения и интенсивностью износа [9].

В условиях малоциклового усталости разрушение практически всех промышленных металлов и сплавов может быть описано уравнением Коффина-Мэнсона — степенным уравнением с единым показателем степени $m = 0,5$ [10]:

$$N^{0,5} \Delta \varepsilon = C, \quad (2)$$

где N — число циклов до разрушения; $\Delta \varepsilon$ — размах пластической деформации; C — константа.

В большинстве случаев $C = \varepsilon_{\text{ист}}/2$, где $\varepsilon_{\text{ист}}$ — величина истинной деформации в шейке при статическом разрушении образца. Например, для стали 45 константа C , полученная при испытаниях на растяжение, равна 0,29, а уравнение имеет вид: $N^{0,5} \Delta \varepsilon = 0,29$ [9].

Связь между величиной действующей деформации и числом циклов до разрушения для трения можно установить, сравнивая ширины рентгеновских линий с соответствующими значениями, полученными при растяжении. Фактически это та остаточная деформация растяжения, при которой плотность дислокаций равна плотности дислокаций в данных условиях трения. Использование ее для сравнительного анализа обусловлено существованием определенной связи между величиной плотности дислокаций и суммарной деформацией.

На рис. 5 в логарифмических координатах по результатам рентгеновского структурного анализа представлена зависимость между остаточной деформацией и числом циклов до разрушения. Число циклов до разрушения при трении определяли по зависимостям рис. 4 как среднее (из 12 – 20 значений) расстояние между минимумами ширины линии $(220)_{\alpha\text{-Fe}}$. Разрушение в данном случае происходило при небольшом (единицы, десятки) числе воздействий индентора в условиях малоциклового усталости. Полученное уравнение для кривой фрикционной усталости в обычных координатах имеет вид, аналогичный уравнению Коффина – Мэнсона, $N^{0,4} \varepsilon_T = 0,06$. Близость аналитических зависимостей, описывающих разрушение при малоциклового и фрикционной усталости, подтверждает общность механизмов, приводящих к разрушению, у рассматриваемых видов нагружения.

Коэффициент трения отражает деформацию и разрушение площади фактического контакта как ансамбля пятен контакта и является комплексной характеристикой всех процессов, связанных как с формированием и изменением поверхностных структур, так и с их разрушением (изнашиванием).

В качестве примера на рис. 6 показаны фрагменты типичных трибограмм — зависимостей силы или коэффициента трения от продолжительности испытания (числа циклов) и нагрузки, характеризующих фрикционно-усталостное разрушение. Данные трибограммы получены авторами работы [11] при исследовании конструкционных материалов, используемых в теплообменном оборудовании, — титановых сплавов (BT1-00, ПТ-7М) и коррозионностойких сталей (08X18H10T, ХН35ВТ). Испытания проводили на шариковом трибометре при трении без смазки

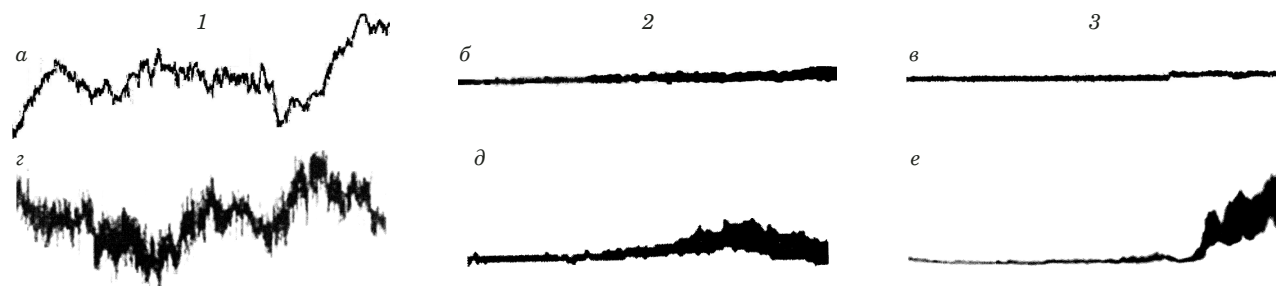


Рис. 6. Типичные трибограммы фрикционно-усталостного разрушения металлических материалов, полученные при испытаниях пар трения: 1 — ПТ-7М – ПТ-7М при нагрузках 0,02 (а) и 0,2 Н (z); 2 — ХН35ВТ – ХН35ВТ при 0,1 (б) и 0,5 Н (д); 3 — 08Х18Н10Т – ХН35ВТ при 0,02 (в) и 0,3 Н (е)

Fig. 6. Typical tribograms of the friction-fatigue failure of metallic materials obtained in pin-on-disk tests of friction couples: 1 — PT-7M vs PT-7M titanium alloy (at normal loads equal to 0.02 (a) and 0.2 N (d)); 2 — KhN35VT vs KhN35VT steel (at 0.1 (b) and 0.5 N (e)) and 3 — 08Kh18N10T vs KhN35VT steel (at 0.02 (c) and 0.3 N (f))

в интервале нагрузок 0,02 – 0,20 Н на базе 6000 циклов.

При трении титановых сплавов ПТ-7М – ПТ-7М и ВТ1-00 – ПТ-7М (в одноименных парах) изменение коэффициента трения носит периодический характер, аналогичный показанному на рис. 6, а и z. Такое поведение является отражением усталостных процессов в области пластического контакта (малоцикловая усталость) и связано с периодическим упрочнением и разрушением материала. Следует отметить, что выявление периодического изменения коэффициента трения возможно только на определенной стадии процесса формирования и разрушения поверхностных структур, когда отсутствует влияние частиц изнашивания.

Момент начала разрушения пары ХН35ВТ – ХН35ВТ фиксируется по возникновению флуктуаций на трибограмме (рис. 6, д), а пары 08Х18Н10Т – ХН35ВТ — по резкому увеличению коэффициента трения (рис. 6, е), что типично при разрушении в области упругого контакта (многоцикловая усталости). Характер изменения коэффициента трения пары трения ХН35ВТ – ХН35ВТ, предположительно, соответствует области, переходной между упругим и пластическим контактом.

Количественная обработка трибограмм позволила построить экспериментальные кривые фрикционной усталости, характеризующие зависимость между величиной приведенных напряжений σ_e (для упругого контакта) или деформаций e_e (для пластического контакта) и числом циклов до разрушения N . Для титановых сплавов число циклов до разрушения определялось средним расстоянием между минимальными значениями коэффициента трения, которое вычислялось при статистической обработке 5 – 20 значений, а для коррозионностойкой стали — моментом начала осцилляций коэффициента трения или резким его увеличением. При построении

кривых эквивалентные максимальные напряжения, действующие в поверхностном слое, рассчитывались с учетом средних значений коэффициента трения по третьей гипотезе прочности: $\sigma_{\max}^{(3)} = \sigma_{\max} \sqrt{1 + 4f^2}$ [4], где $\sigma_{\max}$ соответствует максимальному контактному давлению, рассчитанному по Герцу, без учета сил трения. При построении кривых фрикционной усталости для титановых сплавов было использовано предположение о пропорциональности между напряжением и деформацией.

Периодический характер изменения коэффициента трения в сочетании со значениями показателей степени в уравнении фрикционной усталости для титановых сплавов свидетельствует о том, что процесс фрикционной усталости развивается в области упругопластического контакта. При трении обеих пар из коррозионностойкой стали фиксируется только усталостный механизм изнашивания при упругом контакте (многоцикловая усталость), поэтому для предварительной оценки их долговечности можно использовать существующие расчетные методики оценки износостойкости, основанные на этом механизме.

При испытаниях пары 08Х18Н10Т – ХН35ВТ момент разрушения зафиксирован только при двух нагрузках. Этих данных оказалось недостаточно для построения кривой фрикционной усталости. Для остальных пар трения кривые фрикционной усталости приведены на рис. 7. Видно, что наилучшие усталостные характеристики имеет сталь ХН35ВТ. Титановые сплавы значительно уступают ей по этим показателям, их усталостные характеристики близки, но у сплава ПТ-7М за счет легирования (1,8 – 2,5 % Al и 2,0 – 3,0 % Zr) они немного лучше, чем у ВТ1-00 (технический титан). Соответственно, максимальный износ фиксируется у сплава ВТ1-00. У стали ХН35ВТ на выбранной базе испытаний следов частиц изнашивания не обнаружено [12].

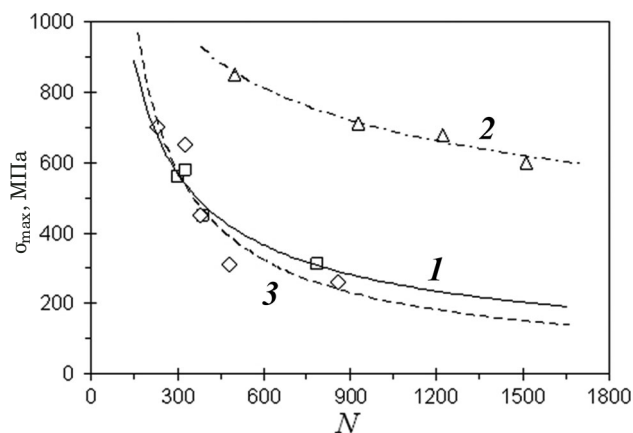


Рис. 7. Кривые фрикционной усталости для пар трения ПТ-7М – ПТ-7М (1), ХН35ВТ – ХН35ВТ (2) и VT1-00 – ПТ-7М (3), полученные при испытаниях на трение без смазки [11]

Fig. 7. Friction fatigue curves for two friction couples of similar materials PT-7M (1) and KhN35VT (2), and a pair of dissimilar titanium alloys — VT1-00 vs PT-7M (3) obtained in dry friction tests (according to [11])

Показатели степени m в уравнениях типа Коф-фина – Мэнсона $N^m \sigma_{\max}^{(3)} = C$, описывающих приведенные кривые фрикционной усталости сплавов VT1-00, ПТ-7М и ХН35ВТ, значительно отличались друг от друга и были равны 0,83, 0,63 и 0,31 соответственно.

В этой связи отметим, что в литературе нет общепринятого мнения о возможном интервале значений показателя m , характеризующего наклон экспериментальной кривой механической или фрикционной усталости. В случае кривых фрикционной усталости эта величина может содержать опосредованную информацию не только о микромеханическом поведении и пластичности контактирующих поверхностей, но и об особенностях формирующихся вторичных структур и трибохимическом взаимодействии.

К оценке вероятности износоусталостных отказов

Усталостный характер накопления повреждений и изменения коэффициента трения, зафиксированный при испытании на моделях фрикционного контакта, подтверждают экспериментально полученные в работе [12] кривые фрикционной усталости шеек коленчатого вала ЗМЗ-53 на базе $10^8 - 10^9$ циклов нагружения, приведенные на рис. 8 в координатах удельная контактная нагрузка — число циклов до наступления предельного состояния вкладыша.

Испытания показали, что изнашивание по периметру опасного сечения происходит неравномерно. При этом наибольшая неравномерность наблюдается на начальном этапе, уменьшаясь с ростом числа циклов.

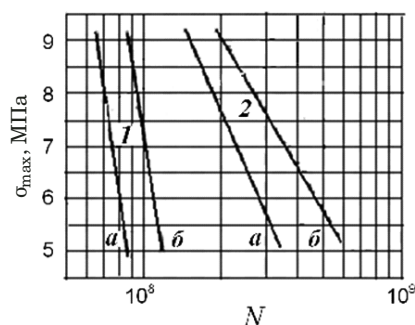


Рис. 8. Кривые фрикционной усталости для коренных (1) и шатунных (2) шеек коленчатого вала ЗМЗ-53, полученные в предположении равномерности износа (а) и с учетом неравномерности износа (б) [12]

Fig. 8. Friction fatigue curves for: 1 — core; 2 — connecting rod necks of a ZMZ-53 crankshaft obtained under the assumption of: a — uniformity of wear; b — taking into account an uneven wear (according to [12])

Таким образом, в зоне фрикционного контакта элементов трибосопряжений при их динамическом нагружении происходит накопление повреждений, соответствующее малоцикловой и многоцикловой усталости. В наиболее распространенном и практически важном случае, с учетом процессов, происходящих при трении, суммарное повреждение

$$D = D_N + D_e + D_{и}, \quad (3)$$

где D_N отражает накопление повреждений при динамическом нагружении и упругом деформировании, соответствующее многоцикловой усталости; D_e — накопление повреждений при упругопластических деформациях (малоцикловая усталость); $D_{и}$ — накопление износоусталостных повреждений при трении. Критерий (3) предложен авторами работы [13], в которой приведен алгоритм использования данного критерия и дана оценка влияния увеличения зазоров в узлах трения на долговечность деталей машин.

Оценка накопления повреждений в области малоцикловой и многоцикловой усталости (критерии D_N и D_e соответственно) подробно рассмотрена в работе [14]. Условием прочности является неравенство $D \leq 1$, где D — накопленное усталостное повреждение.

Величины D_N , D_e , $D_{и}$ при эксплуатации на различных режимах определяют на основании линейного суммирования повреждений:

$$D = \sum_{i=1}^k N_{i\sigma} / [N]_i,$$

где k — число режимов нагружения; $N_{i\sigma}$ — число циклов нагружения на i -м режиме эксплуатации с напряжением $\sigma_{ai\sigma}$ или с деформациями $\varepsilon_{ai\sigma}$; $[N]_i$ — допустимое число циклов нагружения, оп-

ределяемое по кривым усталости по напряжениям или деформациям.

В работе [15] накопленное повреждение предлагается оценивать как

$$D = \int_t^{N_f} \frac{dN}{N_{fi}} + \int_0^{\varepsilon_f} \frac{de}{e_f} + \int_0^L \frac{I_h dl}{H}, \quad (4)$$

где N — число циклов нагружения; N_{fi} — число циклов, определяемое при заданном нагружении в соответствии с кривой усталости (1); N_f — число циклов до разрушения (появления трещины); e — деформация, односторонне накопленная в процессе статического и циклического нагружений; e_f — односторонне накопленная деформация, приводящая к разрушению (образованию трещины); ε_f — располагаемая пластичность (деформационная способность) материала; I_h — интенсивность износа; L — общий путь трения, на котором износ достигает предельно допустимой назначенной величины износа H и протяженность которого пропорциональна общему количеству циклов нагружения.

Данный подход использован для оценки вероятности разрушения шатуна оппозитного компрессора [16]. Оппозитный компрессор — горизонтальная машина со встречным движением поршней и расположением цилиндров по обе стороны вала. Отличается высокой динамической уравновешенностью, что позволяет увеличить частоту вращения приводного вала в 2–3 раза по сравнению с обычным горизонтальным компрессором. Увеличение динамических нагрузок за счет износа в этой работе было учтено через величину предельного коэффициента нагруженности $n_p = \sigma_{a \max} / \sigma_{-1}$, определяемого как отношение максимальной амплитуды в блоке нагружения к пределу выносливости. Значение n_p с увеличением срока службы детали, а следовательно,

и ее износа будет возрастать, что в свою очередь должно приводить к повышению динамических нагрузок. Расчет по изложенному методу позволил оценить зависимость вероятности разрушения шатуна оппозитного компрессора от величины зазора, предельного коэффициента нагруженности и величины поршневых сил. Результаты расчета представлены в таблице.

Проведенная оценка показала, что даже малая нагрузка, возникающая в процессе трения, циклически действующая на поверхность и вызывающая в поверхностном слое сжимающие и растягивающие напряжения, приводит к дополнительному накоплению усталостных повреждений.

Заключение

Установлено, что фрикционная усталость, возникающая при эксплуатации механических систем, существенно влияет на накопление повреждений и, следовательно, на вероятность эксплуатационных отказов.

При динамическом нагружении в зоне фрикционного контакта элементов трибосопряжений конкретных типов (например, деталей коленчатого вала) накопление повреждений реализуется по типу малоциклового и/или многоциклового усталости, что подтверждает данные, полученные при трибологических лабораторных испытаниях на моделях фрикционного контакта.

Показано, при что оценке вероятности разрушения элементов сложных механических систем необходимо учитывать влияние износоусталостных повреждений, возникающих в процессе эксплуатации. Приведенный пример определения зависимости вероятности разрушения шатуна оппозитного компрессора от величины зазоров, увеличивающихся в результате износа, подтвердил правомерность использования данного подхода.

Зависимость вероятности разрушения P шатуна оппозитного компрессора от величины зазора Δ , предельного коэффициента нагруженности n_p и величины поршневых сил F

Dependences of the failure probability P for connecting rod of the opposing compressor on the gap size Δ , the maximum load factor n_p and the magnitude of the piston forces F

Нагрузка F , кН	Зазор в сопряжении Δ , мм	σ_a , МПа	n_p	Вероятность разрушения P , %
180	0,05	40,0	2,10	0,001
	0,10	45,5	1,85	0,002
	0,15	50,7	1,66	0,020
250	0,05	53,3	1,58	0,074
	0,10	60,0	1,40	0,991
	0,15	66,5	1,26	3,363
300	0,05	63,0	1,33	2,400
	0,10	72,0	1,17	14,000
	0,15	78,5	1,07	31,600

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Махутов Н. А.** Конструкционная прочность, ресурс и техногенная безопасность. В 2-х ч. — Новосибирск: Наука, 2005. Часть 1: Критерии прочности и ресурса. — 494 с.; Часть 2: Обоснование ресурса и безопасности. — 610 с.
2. **Ботвина Л. Р.** Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности. — М.: Наука, 2008. — 334 с.
3. **Лукашев Е. А., Сидоров М. И.** Механохимическая кинетика накопления повреждений, разрушения и износа. — М.: Эко-Пресс, 2017. — 422 с.
4. **Сосновский Л. А.** Механика износоусталостного повреждения. — Гомель: БелГУТ, 2007. — 434 с.
5. **Tridello A., Boursier-Niutta C., Rossetto M., et al.** Statistical models for estimating the fatigue life, the stress — life relation, and the P — S — N curves of metallic materials in very high cycle fatigue: A review / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2022. Vol. 45. N 2. P. 332 — 370. DOI: 10.1111/ffe.13610
6. **Li W., Sun Z., Zhang Z., et al.** Evaluation of crack growth behavior and probabilistic S — N characteristics of carburized Cr — Mn — Si steel with multiple failure modes / *Mater. Design.* 2014. Vol. 64. P. 760 — 768. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.08.047
7. **Степнов М. Н.** Вероятностные методы оценки характеристик механических свойств материалов и несущей способности элементов конструкций. — Новосибирск: Наука, 2005. — 341 с.
8. **Крагельский И. В.** Трение и износ. — М.: Машиностроение, 1968. — 480 с.
9. **Марченко Е. А.** О природе разрушения поверхности металлов при трении. — М.: Наука, 1979. — 118 с.
10. **Серенсен С. В.** Сопrotивление материалов усталостному и хрупкому разрушению. — М.: Атомиздат, 1975. — 192 с.
11. **Марченко Е. А., Хрущов М. М., Каплунов С. М., Панов В. А.** Трибологические свойства конструкционных сплавов деталей теплообменного оборудования, подверженных фреттингу / *Сборка в машиностроении, приборостроении.* 2020. Т. 21. № 9. С. 401 — 407. DOI: 10.36652/0202-3350-2020-21-9-401-407
12. **Еловой О. М., Богданович А. В.** Ресурс подшипников колечатого вала по критерию их локальной поврежденности / *Труды VI Международного симпозиума по трибофатике (МСТФ-2010).* — Минск: БГУ, 2010. Ч. 1. С. 247 — 251.
13. **Петрова И. М., Москвитин Г. В., Гриб В. В.** Влияние износа на накопление усталостных повреждений / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2006. Т. 72. № 11. С. 49 — 52.
14. **Серенсен С. В., Кобаев В. П., Шнейдерович Р. М.** Несущая способность и расчеты деталей машин на прочность. — М.: Машиностроение, 1975. — 488 с.
15. **Petrova I. M., Alimov M. A., Buyanovsky I. A., Gadolina I. V.** Estimation of the ultimate strength of machine parts on the basis of linear hypothesis of fatigue and wear damages / *Int. J. Appl. Mech. Eng.* 2002. Vol. 7. Spec. issue: SITC-2002. P. 415 — 417.
16. **Петрова И. М., Филимонов М. А., Лагуткин М. Г.** Оценка вероятности отказа механических систем на основе моделирования их технического состояния / *Безопасность труда в*

промышленности. 2020. № 2. С. 12 — 17.
DOI: 10.24000/0409-2961-2020-2-12-17

REFERENCES

1. **Makhutov N. A.** Structural Strength, Resource and Technical Safety. — Novosibirsk: Nauka, 2005. Part 1: Strength and Resource Criteria. — 494 p.; Part 2: Justification of Resource and Safety. — 610 p. [in Russian].
2. **Botvina L. R.** Fracture: Kinetics, Mechanisms, General Patterns. — Moscow: Nauka, 2008. — 334 p. [in Russian].
3. **Lukashev E. A., Sidorov M. I.** Mechanochemical Kinetics of Damage Accumulation, Fracture, and Wear. — Moscow: Éko-Press, 2017. — 422 p. [in Russian].
4. **Sosnovskiy L. A.** Mechanics of Wear-Fatigue Damage. — Gomel: Belarus State Transport Univ. (BelGUT), 2007. — 434 p. [in Russian].
5. **Tridello A., Boursier-Niutta C., Rossetto M., et al.** Statistical models for estimating the fatigue life, the stress — life relation, and the P — S — N curves of metallic materials in very high cycle fatigue: A review / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2022. Vol. 45. N 2. P. 332 — 370. DOI: 10.1111/ffe.13610
6. **Li W., Sun Z., Zhang Z., et al.** Evaluation of crack growth behavior and probabilistic S — N characteristics of carburized Cr — Mn — Si steel with multiple failure modes / *Mater. Design.* 2014. Vol. 64. P. 760 — 768. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.08.047
7. **Stepnov M. N.** Probabilistic methods for assessing the characteristics of the mechanical properties of materials and the load carrying capacity of structural elements. — Novosibirsk: Nauka, 2005. — 341 p. [in Russian].
8. **Kragelsky I. V.** Friction and Wear. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1968. — 480 p. [in Russian].
9. **Marchenko E. A.** On the Nature of the Frictional Damage of Metallic Surfaces. — Moscow: Nauka, 1979. — 118 p. [in Russian].
10. **Serensen S. V.** Materials Resistance to Fatigue and Brittle Fracture. — Moscow: Atomizdat, 1975. — 192 p. [in Russian].
11. **Marchenko E. A., Khrushchov M. M., Kaplunov S. M., Panov V. A.** Tribological properties of structural alloys of heat exchange equipment parts subjected to fretting / *Sbornik Mashinostr. Priborostr.* 2020. Vol. 21. N 9. P. 401 — 407 [in Russian]. DOI: 10.36652/0202-3350-2020-21-9-401-407
12. **Yelovoy O. M., Bogdanovich A. V.** The resource of crankshaft bearings according to the criterion of their local damage / *Proc. 6th Int. Symp. on Tribo-Fatigue (MSTF-2010).* — Minsk: Belarus State Univ, 2010. Part 1. P. 247 — 251 [in Russian].
13. **Petrova I. M., Moskvitin G. V., Grib V. V.** The effect of wear on the accumulation of fatigue damage / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2006. Vol. 72. N 11. P. 49 — 52 [in Russian].
14. **Serensen S. V., Kogaev V. P., Schneiderovich R. M.** Load Carrying Capacity and Calculations of Machine Parts for Strength. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1975. — 488 p. [in Russian].
15. **Petrova I. M., Alimov M. A., Buyanovsky I. A., Gadolina I. V.** Estimation of the ultimate strength of machine parts on the basis of linear hypothesis of fatigue and wear damages / *Int. J. Appl. Mech. Eng.* 2002. Vol. 7. Spec. issue: SITC-2002. P. 415 — 417.
16. **Petrova I. M., Filimonov M. A., Lagutkin M. G.** Estimation of the probability of failure of mechanical systems based on modeling their technical condition / *Bezopasn. Truda Prom.* 2020. N 2. P. 12 — 17 [in Russian]. DOI: 10.24000/0409-2961-2020-2-12-17

Юбилей

Jubilee

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-83-84>**ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ МОСКВИЧЕВ**
(к 70-летию со дня рождения)**VLADIMIR VIKTOROVICH MOSKVICHEV**
(to the 70th birthday)

18 октября 2023 года исполнилось 70 лет члену секции «Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность» редакционной коллегии журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», директору Красноярского филиала Федерального исследовательского центра информационных и вычислительных технологий, доктору технических наук, профессору, заслуженному деятелю науки РФ Владимиру Викторовичу Москвичеву.

В. В. Москвичев — известный специалист в области машиностроения и машиноведения, механики деформирования и разрушения материалов, конструкционной прочности, надежности и безопасности сложных технических систем, природно-техногенной безопасности населения, объектов экономики и окружающей среды. Автор и соавтор более 550 научных, научно-технических и учебно-методических работ, в том числе 43 монографий, более 260 статей, 20 нормативно-технических документов, 4 патентов.

Наиболее значительные научные результаты получены В. В. Москвичевым в следующих направлениях: комплексные исследования структуры, характеристик механических свойств и трещиностойкости конструкционных материалов при различных видах нагружения; разработка экспериментальных и расчетных методов механики деформирования и разрушения; решение задач ресурсного проектирования машин и конструкций на базе вероятностных моделей и методов компьютерного моделирования; разработка и обоснование методов оценки остаточного ресурса конструкций, машин и оборудования с технологическими и эксплуатационными повреждениями; исследование проблем безопасности населения, объектов экономики с учетом риска возникновения природных и техногенных катастроф. Выполнен цикл исследований по моделированию антропогенных воздействий и оценке территориальных рисков регионов Сибири.

Результаты научных разработок внедрены в практику при создании сложных технических систем для работы в суровых климатических



условиях Сибири и Арктики, уникальных крановых конструкций в АО «Сибтяжмаш», горнодобывающей техники в АО «Красэнергомаш», несущих конструкций космической техники в АО «Информационные спутниковые системы» им. М. Ф. Решетнева», в ФГУП «КБОМ им. В. П. Бармина», АО «Красмаш».

Москвичев В. В. принимал участие в работах по оценке остаточного ресурса ракетно-космического стартового комплекса «Байконур» (2003 – 2007 гг.), по расчетно-экспериментальному анализу причин аварии гидроагрегата на Саяно-Шушенской ГЭС (2009 – 2010 гг.), технического состояния гидроагрегатов Красноярской ГЭС (2014 – 2020 гг.). В 2014 – 2022 гг. выполнял цикл работ по обоснованию прочности и ресурса критических элементов двигательных установок космических аппаратов на платформе «Экспресс 1000», композитных конструкций рефлекторов наземного и космического базирования производ-

ства АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева.

В период 1995 – 1999 гг. являлся участником Российско-Американского проекта сотрудничества между Российской академией наук и Американским обществом инженеров-механиков «Лидеры и профессионалы России и США в области защиты окружающей среды и безопасности технических систем». Лауреат третьей (2020 г.) и второй (2021 г.) премий Международного конкурса разработок, направленных на развитие Арктики и континентального шельфа, лауреат премии Европейского общества целостности конструкций (2019 г.).

Профессор В. В. Москвичев активно участвует в подготовке научных и инженерных кадров в СФУ. Более 20 лет возглавлял базовую кафедру «Диагностика и безопасность технических систем», является членом диссертационного совета при СФУ. Среди учеников В. В. Москвичева 17 кандидатов и четыре доктора технических наук. В настоящее время в аспирантуре обучается два человека и в докторантуре — два человека.

В 1970 – 1980 гг. В. В. Москвичев активно работал в Научно-методической комиссии Гостандарта СССР по механике разрушения, входил в состав секции «Прочность крупногабаритных конструкций» Научного совета ГКНТ СССР «Конструкционная прочность и разрушение». В период 1990 – 2000 гг. являлся членом Объединенного ученого совета по энергетике, машиностроению, механике и процессов управления СО РАН, Экспертной комиссии Рабочей группы при Президенте РАН «Риск и безопасность», Научных советов РАН по комплексной проблеме «Машиностроение» и проблеме «Надежность, ресурс и безопасность технических систем». В настоящее время — член Комиссии РАН по техногенной безопасности, Объединенного ученого совета по нанотехнологиям и информационным технологиям СО РАН.

Входит в состав редколлегий семи научно-технических журналов, является членом Редакционного совета многотомного издания «Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты», экспертом Минобрнауки РФ в научно-технической сфере, экспертом РАН и Красноярского фонда науки.

В. В. Москвичев — специалист высокого профессионального уровня, его научные результаты и практическая деятельность внесли существенный вклад в развитие новых научных направлений в области машиностроения, машиноведения и безопасности сложных технических систем. За достигнутые успехи в научной, образовательной и производственной деятельности В. В. Москвичев неоднократно отмечался региональными и отраслевыми наградами федерального уровня: Почетными грамотами Российской академии наук (2005 г.), Министерства образования и науки РФ (2007, 2009 гг.), Губернатора Красноярского края (2001, 2003, 2012 гг.), медалью Республики Саха (Якутия) «За заслуги в области науки» (2009 г.), медалями им. акад. М. Ф. Решетнева (2011 г.) и им. космонавта Г. С. Титова (2018 г.) Федерации космонавтики России, медалью «За доблестный труд» Союза машиностроителей России (2013 г.), Почетным знаком Красноярского края «80 лет Красноярскому краю» (2015 г.), знаком отличия «За заслуги перед г. Красноярском» (2017 г.), Памятной медалью «85 лет Гражданской обороне» МЧС России (2017 г.), медалью «300 лет Ростехнадзору» (2020 г.).

Свое 70-летие Владимир Викторович Москвичев встречает в расцвете творческих сил, с новыми научными идеями и планами.

Редакция и редколлегия журнала поздравляют Владимира Викторовича с Юбилеем и желают ему доброго здоровья, благополучия, удачи, новых творческих успехов и достижений!

